



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 106977093 B

(45) 授权公告日 2020.12.25

(21) 申请号 201710217458.6

(22) 申请日 2009.08.07

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106977093 A

(43) 申请公布日 2017.07.25

(30) 优先权数据
61/087,324 2008.08.08 US

(62) 分案原申请数据
200980135969.7 2009.08.07

(73) 专利权人 康宁股份有限公司
地址 美国纽约州

(72) 发明人 K·L·贝尔富特 J·J·普赖斯
J·M·奎恩塔尔 R·L·斯图尔特

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100

代理人 乐洪咏 项丹

(51) Int.Cl.
C03C 3/093 (2006.01)
C03B 27/03 (2006.01)
C03B 27/012 (2006.01)
C03B 27/00 (2006.01)

(56) 对比文件
JP 2008115072 A, 2008.05.22
JP 2004131314 A, 2004.04.30
JP 2008115071 A, 2008.05.22
JP 2008001590 A, 2008.01.10

审查员 钱帅

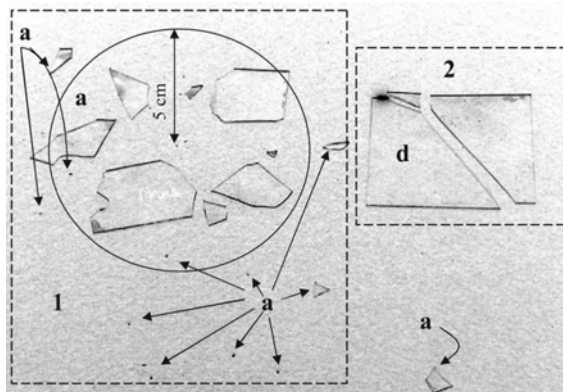
权利要求书1页 说明书9页 附图4页

(54) 发明名称

强化的玻璃制品及其制造方法

(57) 摘要

一种强化的玻璃制品,该玻璃制品具有一定的中心张力,该中心张力低于一定的阈值,高于该阈值时,所述玻璃表现出易碎性。所述中心张力随着玻璃的厚度非线性地变化。所述玻璃可用作便携式或移动式电子装置如手机等的盖板或窗口。所述制品通过在熔融盐浴中的碱金属离子交换进行强化。



1. 一种制造没有易碎性的强化玻璃制品的方法,该方法包括以下步骤:

a. 提供玻璃制品,该玻璃制品具有厚度 $t < 0.5$ 毫米,并包含具有小于50ppm的 As_2O_3 的碱性铝硅酸盐玻璃;

b. 在玻璃制品的外部区域中产生到至少30微米的层深度DOL的至少600兆帕的压缩应力CS,以形成强化玻璃制品,所述压缩应力足以在所述强化玻璃制品的中心区域中产生中心张力CT,使得 $-15.7t + 52.5 \leq CT \leq -38.7 \ln(t) + 48.2$,其中CT按兆帕(MPa)表示,t按毫米(mm)表示,

其中 $CT(MPa) = (CS(MPa) * DOL(mm)) / (t(mm) - (2 * DOL(mm)))$,以及

其中当所述没有易碎性的强化玻璃制品受到尖端冲击碎裂时,所述没有易碎性的强化玻璃制品具有以下至少一种性质:碎片尺寸 n_1 为 $0\% \leq n_1 \leq 5\%$,碎片密度 n_2 为 $0 \text{ 个碎片/厘米}^2 \leq n_2 \leq 3 \text{ 个碎片/厘米}^2$,裂缝支化 n_3 为 $0 \leq n_3 \leq 5$,脱出 n_4 为 $0\% \leq n_4 \leq 2\%$,或者它们的组合,其中所述碎片尺寸 n_1 是指最大尺寸小于1毫米的碎片的数量百分比;所述碎片密度 n_2 是指每平方厘米面积的所述强化玻璃制品形成的碎片数量;所述裂缝支化是指受到冲击时由初始裂缝形成的支化裂缝的数量;所述脱出 n_4 是指受到冲击时从初始位置脱出超过5厘米的碎片的数量百分比。

2. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,当所述没有易碎性的强化玻璃制品受到尖端冲击碎裂时,所述没有易碎性的强化玻璃制品具有以下至少一种性质:碎片尺寸 n_1 为 $0\% \leq n_1 \leq 5\%$,碎片密度 n_2 为 $1 \text{ 个碎片/厘米}^2 \leq n_2 \leq 3 \text{ 个碎片/厘米}^2$,裂缝支化 n_3 为 $2 \leq n_3 \leq 5$,脱出 n_4 为 $0\% \leq n_4 \leq 2\%$,或者它们的组合。

3. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,当所述没有易碎性的强化玻璃制品受到尖端冲击碎裂时,所述没有易碎性的强化玻璃制品具有以下至少一种性质:碎片尺寸 n_1 为 0% ,碎片密度 n_2 为 $0 \text{ 个碎片/厘米}^2 \leq n_2 \leq 1 \text{ 个碎片/厘米}^2$,裂缝支化 n_3 为 $0 \leq n_3 \leq 2$,脱出 n_4 为 0% ,或者它们的组合。

4. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述碱性铝硅酸盐玻璃包含:60-70摩尔%的 SiO_2 ;6-14摩尔%的 Al_2O_3 ;0-15摩尔%的 B_2O_3 ;0-15摩尔%的 Li_2O ;0-20摩尔%的 Na_2O ;0-10摩尔%的 K_2O ;0-10摩尔%的 CaO ;0-5摩尔%的 ZrO_2 ;0-1摩尔%的 SnO_2 ;0-1摩尔%的 CeO_2 ;小于50ppm的 As_2O_3 ;和小于50ppm的 Sb_2O_3 ;其中 $12 \text{ 摩尔}\% \leq Li_2O + Na_2O + K_2O \leq 20 \text{ 摩尔}\%$ 且 $0 \text{ 摩尔}\% \leq MgO + CaO \leq 10 \text{ 摩尔}\%$ 。

5. 如权利要求4所述的方法,其特征在于,所述碱性铝硅酸盐玻璃还包含至多8摩尔%的 MgO 。

6. 如权利要求4所述的方法,其特征在于, $0 \text{ 摩尔}\% < SnO_2 \leq 1 \text{ 摩尔}\%$ 。

7. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,t大于或等于0.3mm且小于0.5mm,CT在75.0MPa与94.8MPa之间。

8. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述强化玻璃制品的厚度t为 $0.2 \leq t < 0.5 \text{ mm}$ 。

9. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述碱性铝硅酸盐玻璃不含砷。

10. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述碱性铝硅酸盐玻璃包含小于50ppm的 Sb_2O_3 。

11. 如权利要求10所述的方法,其特征在于,所述碱性铝硅酸盐玻璃不含锑。

12. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述碱性铝硅酸盐玻璃不含砷和锑。

强化的玻璃制品及其制造方法

[0001] 分案申请说明

[0002] 本申请系申请日为2009年08月07日、国际申请号为PCT/US2009/004531、进入中国国家阶段后的国家申请号为200980135969.7、题为“强化的玻璃制品及其制造方法”的发明专利申请的分案申请。

[0003] 相关申请交叉参考

[0004] 本申请要求2008年8月8日提交的美国临时专利申请第61/087324号的权益。

技术背景

[0005] 已知化学强化的玻璃可用于手持式装置中,例如移动电话、媒体播放器和其他装置,以及要求透明性、高强度和耐磨性的其他应用。但是,这些玻璃可能容易具有易碎性,即,所述玻璃在受到足够的穿透力冲击的时候容易碎裂成大量小片。

[0006] 发明概述

[0007] 本文提供和描述了强化的玻璃,所述玻璃具有一定的中心张力,该中心张力低于一定的阈值,超过该阈值时,所述玻璃表现出易碎性。所述中心张力随着玻璃的厚度非线性地变化。所述玻璃可用作便携式或移动式电子通讯和娱乐装置(如手机、音乐播放器)和信息终端(IT)装置(如膝上电脑等)的盖板或窗口。

[0008] 因此,本发明的一个方面提供一种强化的玻璃制品。所述强化的玻璃制品具有厚度 t ,该玻璃制品包括:外部区域,该外部区域从制品表面延伸到制品内层的深度 DOL ,其中该外部区域受到压缩应力 CS ;内部区域,其中该内部区域受到中心张力 CT ,且 $-15.7t+52.5 < CT \leq -38.71\ln(t)+48.2$,其中 CT 按兆帕(MPa)表示, t 按毫米(mm)表示。

[0009] 本发明另一个方面提供一种强化的玻璃制品。所述强化的玻璃制品具有小于约2毫米的厚度 t ,该玻璃制品包括:外部区域,和受到中心张力 CT 的内部区域,其中 CT 按兆帕(MPa)表示, $CT > -15.7t+52.5$ 。该强化玻璃制品在受到足以使强化玻璃制品碎裂的尖锐物冲击时基本上不易碎。

[0010] 本发明另一个方面提供一种制造基本不易碎的强化玻璃制品的方法。该方法包括以下步骤:提供玻璃制品,该玻璃制品具有厚度 t ;在玻璃制品的外部区域中形成直到一定层深度 DOL 的压缩应力 CS ,以形成强化的玻璃制品,该压缩应力足以在玻璃制品的中心区域中产生中心张力 CT ,使得 $CT \leq -38.71\ln(t)+48.2$,其中 CT 按兆帕(MPa)表示, t 按毫米(mm)表示,该强化玻璃制品基本不易碎。

[0011] 通过以下详细说明、附图和所附权利要求,这些和其他方面、优点和特征将是显而易见的。

[0012] 附图简要描述

[0013] 图1a是显示强化玻璃制品的照片,1)表现碎裂时的易碎性;2)表现碎裂时的不易碎性;

[0014] 图1b是显示强化玻璃片的照片,表现碎裂时的不易碎性;

[0015] 图2包括阈值中心张力随强化的碱性铝硅酸盐玻璃制品的玻璃厚度变化的图;和

[0016] 图3是强化的玻璃制品的示意图。

[0017] 发明详述

[0018] 在以下说明中,类似的附图标记表示附图中显示的所有若干视图中类似或相应的部件。还应该理解,除非有另外的表示,否则,术语“顶部”、“底部”、“向外”、“向内”等都是为了方便而采用的用语,不应理解为限制性术语。另外,将基团描述为包含一组元素的至少一种及其组合时,应理解该组可包括、基本包括单独或互相组合形式的任意数量的所引述的那些元素,或由其组成。类似地,将基团描述为由一组元素的至少一个及其组合组成时,应理解该组可包括单独或互相组合形式的任意数量的所引述的那些元素。除非有另外的表示,否则,引述的值范围包括该范围的上限和下限、以及其间的任意子范围。

[0019] 参考一般意义的附图,将会理解,说明书的目的是描述具体实施方式,而不是限制公开内容或所附权利要求。附图不一定是按比例,可以夸张表现一些特征和一些附图,或者为了清楚和一致性示意表示。

[0020] 易碎性(本文也称为“脆性”)表示玻璃制品的极端碎裂性质。易碎性是制品内形成过大的内部或中心张力CT的结果,导致制品破裂时发生强力或剧烈的碎裂。在热回火、层压的或化学强化的(例如通过离子交换强化)玻璃制品中,当玻璃制品(如板或片)的表面或外部区域中的压缩应力(CS)与玻璃板中心的拉伸应力的平衡提供足够能量从而导致多重裂缝支化,使小玻璃片和/或颗粒从制品脱出(ejection)或“飞出(tossing)”时,产生易碎性。形成这些脱出物的速度是玻璃制品内作为中心张力CT储存的过多能量的结果。

[0021] 玻璃制品的易碎性是中心张力CT和压缩应力CS的函数。具体来说,玻璃制品内的中心张力CT可以由压缩应力CS计算。压缩应力CS在表面附近(即,100微米以内)测量,给出最大CS值和压缩应力层的测量深度(本文也称为“层深度”或“DOL”)。CS和CT之间的关系通过以下表达式给出:

$$[0022] \quad CT = (CS \cdot DOL) / (t - 2DOL) \quad (1),$$

[0023] 其中t是玻璃制品的厚度。除非有另外的表示,否则,中心张力CT和压缩应力CS在本文中按兆帕(MPa)表示,其中厚度t和层深度DOL按毫米表示。可以为玻璃制品设计或提供的压缩层深度DOL和压缩应力CS最大值受到这种易碎性的限制。因此,易碎性是设计各种玻璃制品时需要考虑的因素之一。

[0024] 易碎性具有以下至少一种特征:强化的玻璃制品(如板或片)碎裂成多个小片(如 ≤ 1 毫米);每单位面积玻璃制品形成的碎片数量;从玻璃制品中的一个初始裂缝得到多重裂缝支化;暴力脱出的至少一个碎片与其初始位置的规定距离(如约5厘米,或约2英寸);以及任意上述破裂(尺寸和密度)、碎裂和脱出行为的组合。如本文所用,术语“易碎性”和“脆性”表示没有任何外部限制(例如涂层、粘合剂层等)的强化玻璃制品的暴力或剧烈碎裂的那些模式。虽然可以将涂层、粘合剂层等与本文所述的强化玻璃制品联合使用,但是在确定玻璃制品的易碎性或脆性的时候并未使用这些外部限制。

[0025] 图1a和1b说明强化玻璃制品在受到尖锐压头的尖端冲击(point impact)时的易碎性和不易碎性。用来确定易碎性的尖端冲击测试包括对玻璃制品的表面施加作用力的设备,所述作用力正好足以释放强化玻璃制品内存在的内部储存能量。也就是说,尖端冲击作用力足以在强化玻璃片的表面产生至少一条新裂缝,并延伸该裂缝通过压缩应力CS区域(即层深度)进入受到中心张力CT的区域。产生或活化强化玻璃片中的裂缝所需的冲击能量

取决于压缩应力CS和制品的层深度DOL,因此取决于对该片进行强化时的条件(即,通过离子交换强化玻璃时所用的条件)。或者,对每个离子交换的玻璃板施加尖镖压头接触,这种接触足以使得裂缝延伸进入板的内部区域,所述内部区域处于拉伸应力下。向玻璃板施加的作用力正好足以达到内部区域的开始位置,使得所述驱动裂缝的能量源自内部区域的拉伸应力,而不是源自外部表面上的尖镖冲击力。

[0026] 图1a和1b中所示的玻璃片是50毫米×50毫米的离子交换的碱性铝硅酸盐玻璃片,各样品的厚度为0.5毫米。各样品的组成为:66.7摩尔%的 SiO_2 ;10.5摩尔%的 Al_2O_3 ;0.64摩尔%的 B_2O_3 ;13.8摩尔%的 Na_2O ;2.06摩尔%的 K_2O ;5.50摩尔%的 MgO ;0.46摩尔%的 CaO ;0.01摩尔%的 ZrO_2 ;0.34摩尔%的 As_2O_3 ;和0.007摩尔%的 Fe_2O_3 ;或者为:66.4摩尔%的 SiO_2 ;10.3摩尔%的 Al_2O_3 ;0.60摩尔%的 B_2O_3 ;4.0摩尔%的 Na_2O ;2.10摩尔%的 K_2O ;5.76摩尔%的 MgO ;0.58摩尔%的 CaO ;0.01摩尔%的 ZrO_2 ;0.21摩尔%的 SnO_2 ;和0.007摩尔%的 Fe_2O_3 。对图1a和1b中所示的各玻璃板进行离子交换,实现80兆帕(1b)到84兆帕(1a)的中心张力。

[0027] 参见图1a,玻璃板a(图1a)可归类为易碎性。具体来说,玻璃板a碎裂成多个脱出的小片,表现为从初始裂缝产生较高度度的裂缝支化,形成小片。约50%的碎片的尺寸小于1毫米,估计从初始裂缝产生约8-10条支化的裂缝。如图1a中所示,脱出的玻璃片与初始玻璃板a的距离约为5厘米。表现出上述三项标准(即,多重裂缝支化、脱出和极多碎裂)中任意项的玻璃制品可归类为易碎性。例如,若玻璃只表现出过多的支化,但是没有表现出上述脱出或极多碎裂,则该玻璃仍可表征为易碎性。

[0028] 玻璃板b、c(图1b)和d(图1a)归类为不易碎性。在这各个样品中,玻璃片破裂成少量的大片。例如玻璃板b(图1b)破裂成两个大片,没有裂缝支化;玻璃板c(图1b)破裂成四片,从初始裂缝形成两条支化裂缝;玻璃板d(图1a)破裂成四片,从初始裂缝形成两条支化裂缝。根据没有脱出碎片(即,没有玻璃片强力脱出到与其初始位置相距2英寸以上),没有尺寸 ≤ 1 毫米的可见碎片,以及观察到很少量的支化裂缝的情况,样品b、c和d归类为不易碎性或基本不易碎性。

[0029] 根据以上内容,可以设立易碎性指数(表1)来定量玻璃、玻璃陶瓷和/或陶瓷制品在受到另一物体冲击时的易碎性或不易碎性的程度。该指数从1到5,1表示不易碎性,5表示高度易碎性,用该指数描述易碎性或不易碎性的不同水平。使用该指数,以许多参数的形式表征易碎性:1)直径(即最大尺寸)小于1毫米的碎片的数量百分比(表1中的“碎片尺寸”);2)每单位面积(在这种情况下为平方厘米)样品形成的碎片数量(表1中的“碎片密度”);3)受到冲击时由初始裂缝形成的支化裂缝的数量(表1中的“裂缝支化”);和4)受到冲击时从初始位置脱出超过约5厘米(或约2英寸)的碎片的数量百分比(表1中的“脱出”)。

[0030] 表1. 确定易碎程度和易碎性指数的标准。

	易碎程度	易碎性指数	碎片尺寸 (%≤1 毫米)	碎片密度 (碎片/平方厘米)	裂缝支化	脱出 (%≥5 厘米)
[0031]	高	5	>20	>7	>9	>6
	中等	4	$10 < n \leq 20$	$5 < n \leq 7$	$7 < n \leq 9$	$4 < n \leq 6$
	低	3	$5 < n \leq 10$	$3 < n \leq 5$	$5 < n \leq 7$	$2 < n \leq 4$
	无	2	$0 < n \leq 5$	$1 < n \leq 3$	$2 < n \leq 5$	$0 < n \leq 2$
		1	0	$n \leq 1$	$n \leq 2$	0

[0032] 若玻璃制品符合与具体指数数值相关的至少一项标准,则为该制品指定易碎性指数。或者,若玻璃制品符合两个具体的易碎性水平之间的标准,则为该制品指定易碎性指数范围(例如易碎性指数为2-3)。如根据表1中列出的单独标准确定,可以为玻璃制品指定易碎性指数的最大值。在许多情况中,无法确定每个标准的值,例如表1中列出的碎片密度或从其初始位置脱出超过5厘米的碎片百分比。因此要单独考虑不同标准、易碎性的其他测量和易碎性指数,从而为落在一个标准水平之内的玻璃制品指定相应的易碎程度和易碎性指数。若根据表1中所列四项标准中任意项的易碎性指数等于或大于3,则玻璃制品归类为易碎性。

[0033] 将以上易碎性指数应用于图1a和1b中所示的样品,玻璃板a碎裂成多个脱出的小片,表现出从初始裂缝产生较高级别的裂缝支化,从而形成小片。约50%的碎片的尺寸小于1毫米,估计从初始裂缝产生约8-10条裂缝。根据表1中列出的标准,玻璃板a的易碎性指数约为4-5,归类为具有中等到高的易碎程度。

[0034] 可以将易碎性指数小于3(低易碎性)的玻璃制品认为是不易碎性或基本不易碎性。玻璃板b、c和d都不存在以下现象:直径小于1毫米的碎片,受到冲击时由初始裂缝产生多重支化,从其初始位置脱出超过5厘米的碎片。玻璃板b、c和d是不易碎性的,因此易碎性指数为1(不易碎性)。

[0035] 如以上讨论的,在图1a和1b中观察到的玻璃板a(其表现出易碎性)以及玻璃板b、c和d(其表现出不易碎性)之间的不同性质可归因于所测试样品中中心张力CT的区别。可能产生这种易碎性是设计各种玻璃产品时需要考虑的一个因素,所述玻璃产品是,例如用于便携式或移动式电子装置(如手机、娱乐装置等)的盖板或窗口,以及用于信息终端(IT)装置(如膝上电脑)的显示器。而且,可以在玻璃制品中设计或为其提供的压缩层深度DOL和压缩应力CS最大值受到这种易碎性的限制。

[0036] 因此,为了避免产生易碎性,应当将玻璃制品设计成中心张力CT等于或小于其临界或阈值中心张力CT,以避免在受到另一物体冲击时发生碎裂,同时考虑压缩应力CS和层深度DOL。根据对厚度大于或等于约2毫米的玻璃制品的易碎性的经验观察,据信产生不可接受的易碎性的“临界”或“阈值”中心张力与玻璃厚度t之间的关系是线性的。将认为会产生不可接受的易碎性(在本文中也称为“临界”或“阈值”中心张力值)时的阈值中心张力CT(在本文中也称为“阈值CT”)相对于厚度t作图,这种关系的一个例子见图2(线2)。

[0037] 图2中所示的线2代表的数以一系列化学强化的碱性铝硅酸盐玻璃样品实验观察到的性质为基础,这些玻璃样品的组成为:66.7摩尔%的SiO₂;10.5摩尔%的Al₂O₃;0.64摩尔%的B₂O₃;13.8摩尔%的Na₂O;2.06摩尔%的K₂O;5.50摩尔%的MgO;0.46摩尔%的CaO;0.01摩尔%的ZrO₂;0.34摩尔%的As₂O₃;和0.007摩尔%的Fe₂O₃;或者组成为:66.4摩尔%的

SiO₂;10.3摩尔%的Al₂O₃;0.60摩尔%的B₂O₃;4.0摩尔%的Na₂O;2.10摩尔%的K₂O;5.76摩尔%的MgO;0.58摩尔%的CaO;0.01摩尔%的ZrO₂;0.21摩尔%的SnO₂;和0.007摩尔%的Fe₂O₃,已经通过离子交换进行了强化。每个样品的厚度至少为2毫米。图2中线2代表的的数据表示,阈值中心张力CT(从等式(1)和CS、DOL和t确定)和玻璃厚度t之间的关系是线性的(以下表示为“线性阈值中心张力CT₂”或“CT₂”),由以下等式描述:

$$[0038] \quad CT_2 = -15.7t + 52.5 \quad (2)$$

[0039] 等式(2)由化学强化的玻璃样品获得的实验压缩应力和层深度数据得到,各样品厚度至少为2毫米。外延至较小厚度,等式(2)提供本文所述强化玻璃的CT下限。由于从厚度 $t \geq 2$ 毫米的样品获得的数据得到的中心张力、压缩应力和层深度之间的关系,如等式(2)中所示,相对于厚度t的阈值CT₂的线性性质限制了可能产生的压缩应力的量和层深度。因此,为某些应用设计易碎性,尤其是其中使用较薄玻璃片的应用,预期将根据这种预计的线性性质受到限制。例如,对玻璃片进行强化,以实现一定的CS和DOL值,从而获得低于通过等式(2)预测并如图2中线2所示的阈值CT₂值的中心张力。

[0040] 如本文所述,已经发现,在强化玻璃制品(尤其是厚度t小于2毫米的玻璃制品)中产生易碎性的中心张力CT的临界或阈值的量与厚度t之间的关系是非线性的。因此,提供了如本文所述标准所定义的强化玻璃制品,例如基本不易碎性的(即并无易碎性)强化片或板,如图3中所示。强化玻璃制品300的厚度为t,包括外部区域310和内部区域320,外部区域从表面312延伸到层314的深度。对玻璃制品300的外部区域310进行强化(即热强化或化学强化),从而使其处于压缩应力CS下。外部区域310中的压缩应力CS在内部区域320中产生了中心张力CT或拉伸应力,以平衡该压缩应力。压缩应力层314的深度DOL是从表面到在与拉伸应力区域(内部区域320)的边界处测得的压缩应力减小到零应力的点的深度。中心张力CT和压缩应力CS之间的关系由之前提出的等式(1)给出:

$$[0041] \quad CT = (CS \cdot DOL) / (t - 2DOL) \quad (1)$$

[0042] 参见图2,将实际产生不可接受的易碎性(在本文中也称为临界或阈值中心张力)时的阈值中心张力(阈值CT)相对于厚度t作图,由图2中的线1表示。线1以对于一种碱性铝硅酸盐玻璃实验观察到的性质为基础,该玻璃组成为:66.7摩尔%的SiO₂;10.5摩尔%的Al₂O₃;0.64摩尔%的B₂O₃;13.8摩尔%的Na₂O;2.06摩尔%的K₂O;5.50摩尔%的MgO;0.46摩尔%的CaO;0.01摩尔%的ZrO₂;0.34摩尔%的As₂O₃;和0.007摩尔%的Fe₂O₃;或者为:66.4摩尔%的SiO₂;10.3摩尔%的Al₂O₃;0.60摩尔%的B₂O₃;4.0摩尔%的Na₂O;2.10摩尔%的K₂O;5.76摩尔%的MgO;0.58摩尔%的CaO;0.01摩尔%的ZrO₂;0.21摩尔%的SnO₂;和0.007摩尔%的Fe₂O₃,已经进行了离子交换。线1表示的数据说明,中心张力CT(以下称为“非线性阈值中心张力CT₁”或“CT₁”)和玻璃厚度t之间的关系实际上是非线性的,由以下等式描述:

$$[0043] \quad CT_1 \leq -38.71 \ln(t) + 48.2 \quad (3)$$

[0044] 等式(3)由经过离子交换的碱性铝硅酸盐玻璃样品的压缩应力CS和层深度DOL的实验测量得到,各玻璃样品的厚度小于约1.4毫米。已经观察到玻璃制品的非线性阈值中心张力CT₁大于由以上等式(2)预计的CT和t之间的线性关系定义的线性中心张力CT₂。因此由以下等式描述使不可接受的易碎性最小化或使该易碎性消失的中心张力CT₁的出乎意料的范围:

$$[0045] \quad -15.7t + 52.5 \leq CT_1 \leq -38.71 \ln(t) + 48.2 \quad (4)$$

[0046] 考虑到之前对类似或相同组成的较厚的强化玻璃样品观察到的性质,由图2的线1和等式(3)例证的允许的最大 CT_1 与玻璃制品厚度之间的非线性关系是出乎意料的。若 CT 与厚度之间的关系是线性的(CT_2),如图2的线2所证明并如等式(2)所示,则对于厚度约为0.2毫米到最大2毫米的部件, CT 阈值易碎性将小于由等式(3)确定的值, CS 和 DOL 中的至少一项将相应地受到限制。在厚度较小的情况下,压缩层深度(DOL)和压缩应力 CS 最大值也不得不减小。如图2中所示线性性质所表示, CS 和 DOL 在这些范围中的减小将限制对某些应用的设计灵活性。

[0047] 之前预计的阈值 CT (CT_2 ,由图2的线2表示)的线性性质并未提示对于易碎性 t (图2的线1)的实际阈值 CT 极限(CT_1)与厚度之间的非线性关系。为了进一步说明这个出乎意料的结果,表2列出如本文所述使用等式(3)从图2的线1计算的实际非线性阈值中心张力 CT_1 ,使用等式(2)从图的线2计算的线性阈值中心张力 CT_2 ,以及使用等式(2)和(3)对玻璃选定厚度计算的阈值 CT 之间的差值(CT_1-CT_2)。

[0048] 表2

t (毫米)	CT_1 $-38.7\ln(t)+48.2$ (兆帕)	CT_2 $-15.7t+52.5$ (兆帕)	(CT_1-CT_2) $(-38.7\ln(t)+48.2)-(-15.7t+52.5)$ (兆帕)
1.5	32.5	28.9	3.6
1.25	37.6	32.9	4.7
1.0	48.2	36.8	11.4
0.75	59.3	40.7	18.6
0.5	75.0	44.7	30.4
0.3	94.8	47.8	47.0

[0050] 从表2中列出的值可知,预计的阈值 CT_2 (等式(2))和通过非线性关系(等式(3))预计的实际阈值 CT_1 之间的差值(CT_1-CT_2)随着厚度 t 减小而增大。由于 CT 与厚度 t 、层深度 DOL 和压缩应力 CS 相关(等式(1)),所以本文所述通过非线性关系预计的较大的阈值 CT 值(CT_1 ;等式(3))提供了可以用来设计和制造表现出不易碎性的强化玻璃片的较大范围的 CS 和 DOL 值;即,易碎性指数小于3。所以,可以制造一定厚度的经过强化的不易碎性的玻璃制品,其阈值中心张力 CT 大于之前认为的可能值。

[0051] 在一种实施方式中,如以上所述,强化玻璃制品300基本是不易碎性的,或者并无易碎性。也就是说,如本文表1中所示,强化玻璃制品300的易碎性指数小于3。

[0052] 图1的线2表示的数据并未提示用于易碎性的阈值 CT 极限 CT_1 随厚度变化的非线性性质。由表2中列出的值可知,通过等式(2)预计的阈值 CT 和通过非线性关系(等式(3))预计的阈值 CT 之间的差值随着厚度 t 减小而增大。

[0053] 本文所述的强化玻璃制品可包含很多种组成。在一种实施方式中,其包含碱性铝硅酸盐玻璃。在一些实施方式中,该碱性铝硅酸盐玻璃包含以下组分、主要由以下组分组成或由以下组分组成:60-70摩尔%的 SiO_2 ;6-14摩尔%的 Al_2O_3 ;0-15摩尔%的 B_2O_3 ;0-15摩尔%的 Li_2O ;0-20摩尔%的 Na_2O ;0-10摩尔%的 K_2O ;0-8摩尔%的 MgO ;0-10摩尔%的 CaO ;0-5摩尔%的 ZrO_2 ;0-1摩尔%的 SnO_2 ;0-1摩尔%的 CeO_2 ;小于50ppm的 As_2O_3 ;和小于50ppm的 Sb_2O_3 ;其中 $12\text{摩尔}\% \leq Li_2O+Na_2O+K_2O \leq 20\text{摩尔}\%$ 且 $0\text{摩尔}\% \leq MgO+CaO \leq 10\text{摩尔}\%$ 。在其他实施方式中,该碱性铝硅酸盐玻璃包含以下组分、主要由以下组分组成或由以下组分组成:

64摩尔% \leq SiO₂ \leq 68摩尔%;12摩尔% \leq Na₂O \leq 16摩尔%;8摩尔% \leq Al₂O₃ \leq 12摩尔%;0摩尔% \leq B₂O₃ \leq 3摩尔%;2摩尔% \leq K₂O \leq 5摩尔%;4摩尔% \leq MgO \leq 6摩尔%;和0摩尔% \leq CaO \leq 5摩尔%,其中:66摩尔% \leq SiO₂+B₂O₃+CaO \leq 69摩尔%;Na₂O+K₂O+B₂O₃+MgO+CaO+SrO $>$ 10摩尔%;5摩尔% \leq MgO+CaO+SrO \leq 8摩尔%;(Na₂O+B₂O₃)-Al₂O₃ \leq 2摩尔%;2摩尔% \leq Na₂O-Al₂O₃ \leq 6摩尔%;和4摩尔% \leq (Na₂O+K₂O)-Al₂O₃ \leq 10摩尔%。在第三实施方式中,该碱性铝硅酸盐玻璃包含以下组分、主要由以下组分组成或由以下组分组成:5-50重量%的SiO₂;2-20重量%的Al₂O₃;0-15重量%的B₂O₃;1-20重量%的Na₂O;0-10重量%的Li₂O;0-10重量%的K₂O;和0-5重量%的(MgO+CaO+SrO+BaO);0-3重量%的(SrO+BaO);和0-5重量%的(ZrO₂+TiO₂),其中0 \leq (Li₂O+K₂O)/Na₂O \leq 0.5。

[0054] 在一种具体的实施方式中,该碱性铝硅酸盐玻璃具有以下组成:66.7摩尔%的SiO₂;10.5摩尔%的Al₂O₃;0.64摩尔%的B₂O₃;13.8摩尔%的Na₂O;2.06摩尔%的K₂O;5.50摩尔%的MgO;0.46摩尔%的CaO;0.01摩尔%的ZrO₂;0.34摩尔%的As₂O₃;和0.007摩尔%的Fe₂O₃。在另一种具体的实施方式中,该碱性铝硅酸盐玻璃具有以下组成:66.4摩尔%的SiO₂;10.3摩尔%的Al₂O₃;0.60摩尔%的B₂O₃;4.0摩尔%的Na₂O;2.10摩尔%的K₂O;5.76摩尔%的MgO;0.58摩尔%的CaO;0.01摩尔%的ZrO₂;0.21摩尔%的SnO₂;和0.007摩尔%的Fe₂O₃。在一些实施方式中,该碱性铝硅酸盐玻璃基本不含锂,而在其他实施方式中,该碱性铝硅酸盐玻璃基本不含砷、锑和钡中的至少一种。

[0055] 描述这些碱性铝硅酸盐玻璃的非限制性例子的文献有:Adam J.Ellison等在2007年7月31日提交的题为“用于盖板的可下拉的化学强化玻璃(Down-Drawable,Chemically Strengthened Glass for Cover Plate)”的美国专利申请第11/888213号,该专利申请要求2007年5月22日提交的具有相同名称的美国临时专利申请60/930808的优先权;Matthew J.Dejneka等在2008年11月25日提交的题为“具有改进的韧性和耐划性的玻璃(Glasses Having Improved Toughness and Scratch Resistance)”的美国专利申请第12/277573号,该专利申请要求2007年11月29日提交的具有相同名称的美国临时专利申请61/004677的优先权;Matthew J.Dejneka等在2009年2月25日提交的题为“用于硅酸盐玻璃的澄清剂(Fining Agents for Silicate Glasses)”的美国专利申请第12/392577号,该专利申请要求2008年2月26日提交的具有相同名称的美国临时专利申请第61/067130号的优先权;Matthew J.Dejneka等在2009年2月26日提交的题为“离子交换的快速冷却的玻璃(Ion-Exchanged,Fast Cooled Glasses)”的美国专利申请第12/393241号,该专利申请要求2008年2月29日提交的具有相同名称的美国临时专利申请第61/067762号的优先权,这些文献的内容都通过参考全文结合于此。

[0056] 在一种实施方式中,本文所述的玻璃制品如玻璃制品300通过离子交换进行了化学强化。在这个过程中,玻璃表面层中的离子被具有相同价态或氧化态的较大离子替换或交换。在玻璃制品包含碱性铝硅酸盐玻璃、基本上由碱性铝硅酸盐玻璃组成或由碱性铝硅酸盐玻璃组成的那些实施方式中,玻璃表面层中的离子和较大离子都是单价碱金属阳离子,例如Li⁺(当存在于玻璃中时)、Na⁺、K⁺、Rb⁺和Cs⁺。或者,表面层中的单价阳离子可以被碱金属阳离子以外的其他单价阳离子替换,例如Ag⁺等。

[0057] 离子交换工艺通常通过以下方式进行:将玻璃制品浸入包含要与玻璃中的较小离子交换的较大离子的熔融盐浴中。本领域普通技术人员将会理解,离子交换工艺的参数包

括但并不限于浴组成和温度、浸渍时间、将玻璃浸入一种或多种盐浴中的次数、多种盐浴的使用、附加步骤(例如退火、洗涤等),这些参数一般通过玻璃组成、层的所需深度、和由于强化操作产生的玻璃的压缩应力确定。例如,可以通过以下方式实现含碱金属玻璃的离子交换:浸入至少一种包含较大碱金属离子的盐的熔融浴中,所述盐例如但并不限于硝酸盐、硫酸盐和氯化物。熔融盐浴的温度通常约为380℃到最高约450℃,浸渍时间约为15分钟到最长约16小时。但是也可以采用不同于上述内容的温度和浸渍时间。这些离子交换处理通常产生具有以下性质的强化碱性铝硅酸盐玻璃:层深度约为10微米到最大至少50微米,压缩应力约为200兆帕到最大约800兆帕,中心张力小于约100兆帕。

[0058] 以上参考的美国专利申请和临时美国申请中提供了离子交换工艺的非限制性例子。另外,在以下文献中描述了将玻璃浸渍在多种离子交换浴中、浸渍操作之间包括洗涤和/或退火步骤的离子交换工艺的非限制性例子: Douglas C.Allan等在2008年7月11日提交的题为“用于消费应用的具有压缩表面的玻璃(Glass with Compressive Surface for Consumer Applications)”的美国临时专利申请第61/079995号,其中通过在不同浓度的盐浴中进行多次连续浸渍的离子交换处理来强化玻璃; Christopher M.Lee等在2008年7月29日提交的题为“用于玻璃化学强化的两阶段离子交换(Dual Stage Ion Exchange for Chemical Strengthening of Glass)”的美国临时专利申请第61/084398号,其中通过以下方式的离子交换对玻璃进行强化:第一浴用换出(effluent)离子进行稀释,然后浸入第二浴中,第二浴中的换出离子浓度小于第一浴中的浓度。美国临时专利申请第61/079995号和第61/084398号的内容通过参考全文结合于此。

[0059] 在一种实施方式中,可以通过本领域中已知的工艺将玻璃下拉,例如狭缝拉制、熔合拉制、再拉制等,液相线粘度为至少130千泊。

[0060] 在一些实施方式中,强化玻璃制品的厚度为最大约2毫米,在一种具体的实施方式中,厚度为约0.2毫米到最大约2毫米。在另一种实施方式中,玻璃制品的厚度为约0.5毫米到最大约0.75毫米,在另一种实施方式中,为约0.9毫米到最大约2毫米。在一种具体的实施方式中,强化玻璃制品外部区域的层深度为至少30微米,压缩应力为至少600兆帕。

[0061] 还提供了制造基本不易碎性或并无易碎性(即,如上所述易碎性指数小于3)的强化玻璃制品的方法。首先提供厚度为 t 的玻璃制品。在一种实施方式中,玻璃制品是碱性铝硅酸盐玻璃,例如上文所述的那些玻璃。在玻璃制品的外部区域中产生压缩应力 CS 以使玻璃制品强化。压缩应力 CS 足以在玻璃制品的中心区域中产生中心张力 CT ,使得 $CT \leq -38.71 \ln(t) + 48.2$ 。在一种实施方式中,压缩应力 CS 足以在玻璃制品的中心区域中产生中心张力 CT ,使得 $-15.7t + 52.5 \leq CT \leq -38.71 \ln(t) + 48.2$ 。

[0062] 在一种实施方式中,通过对玻璃制品进行化学强化来产生压缩应力,例如通过本文之前描述的离子交换工艺进行化学强化,其中用大量第二金属离子交换玻璃制品的外部区域中的大量第一金属离子,使得外部区域包含大量第二金属离子。各种第一金属离子具有第一离子半径,各种第二碱金属离子具有第二离子半径。所述第二离子半径大于第一离子半径,外部区域中存在较大的第二碱金属离子使得在外部区域中产生压缩应力。

[0063] 第一金属离子和第二金属离子中的至少一种优选是碱金属离子。第一离子可以是锂、钠、钾和铷的离子。第二金属离子可以是钠、钾、铷和铯中一种的离子,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。

[0064] 强化玻璃制品(例如图3中所示的玻璃制品300)300可用作显示器和触摸屏应用的保护性盖板(如本文所用,术语“盖板”包括窗口等),所述应用是例如但并不限于便携式通讯和娱乐装置,例如电话、音乐播放器、视频播放器等;可用作信息相关终端(IT)(如便携式或膝上电脑)装置的显示屏;以及用于其他应用中。

[0065] 虽然已经为了说明的目的提出了典型的实施方式,但是以上说明不应看作是对发明内容或所附权利要求的范围的限制。例如,可以使用离子交换以外的工艺对玻璃进行化学强化,可以互相组合使用不同的强化玻璃的手段,从而在玻璃中产生压缩应力。在另一种实施方式中,可以在离子交换工艺中替代性地使用银等金属离子,或者将其与碱金属离子组合使用。因此,对于本领域普通技术人员,可以在不偏离本发明内容或所附权利要求的精神和范围的条件下设计各种修改、改进和选项。

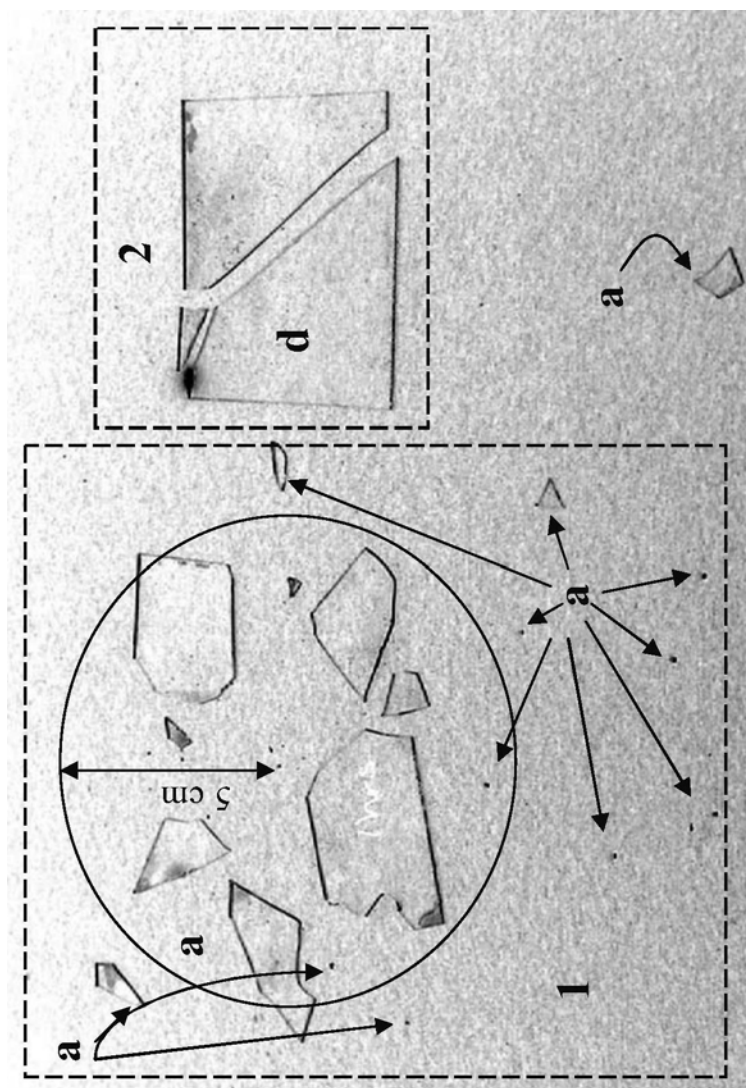


图1a

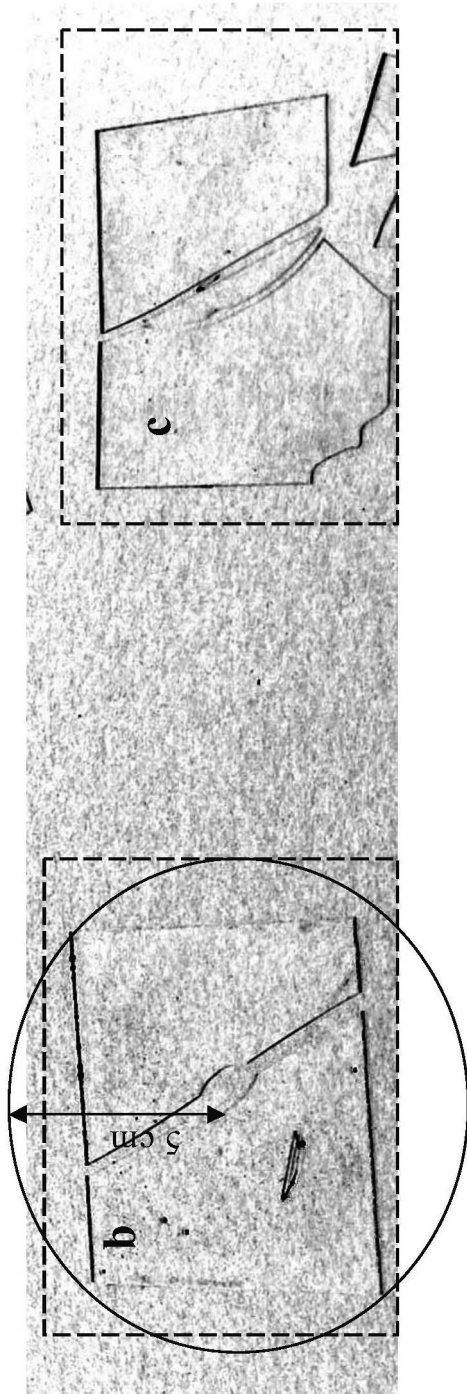


图1b

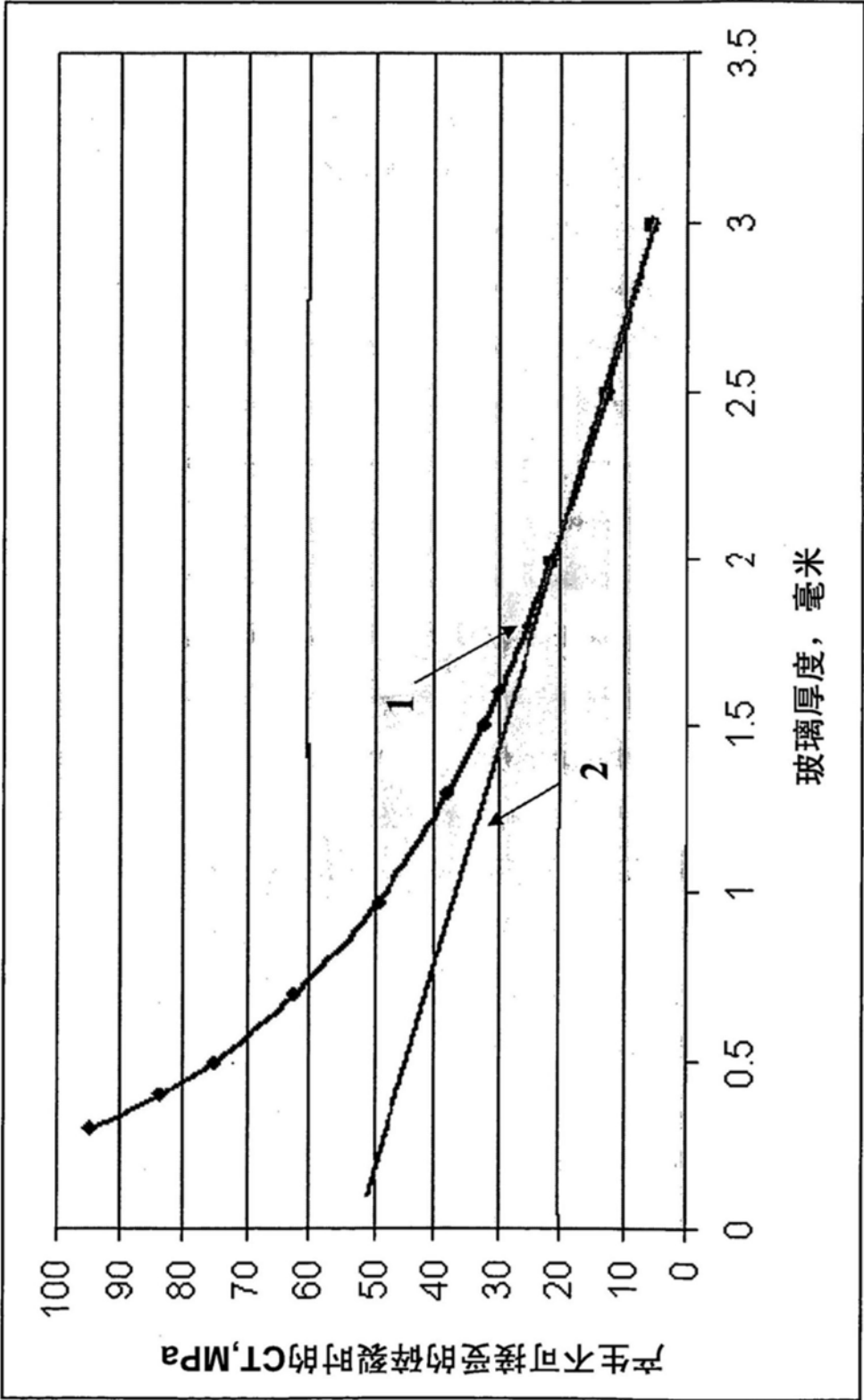


图2

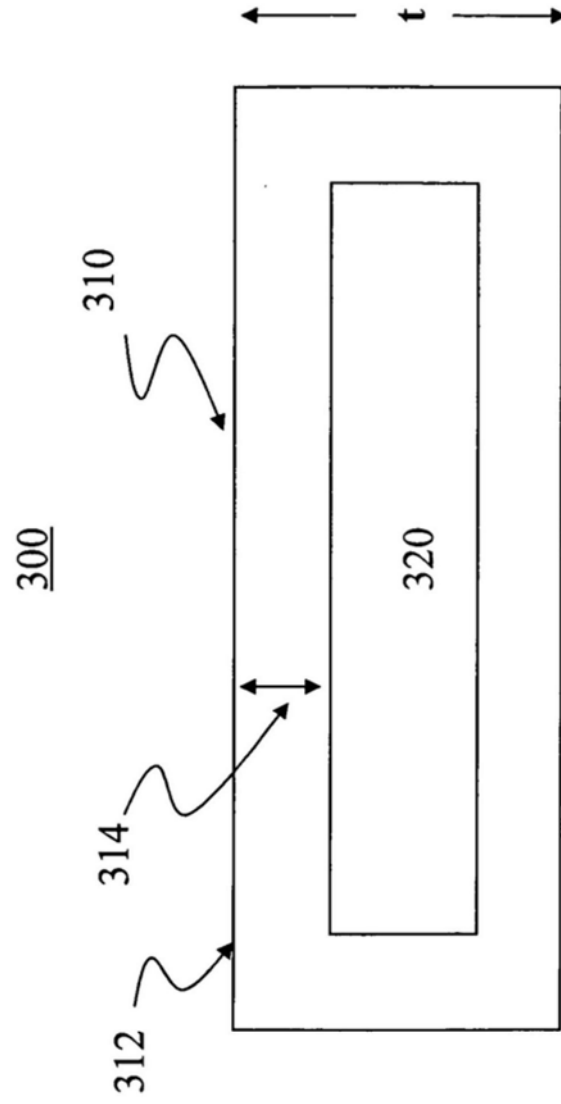


图3