



# (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113620577 B

(45) 授权公告日 2022. 11. 01

(21) 申请号 202110880124.3

(22) 申请日 2016.07.28

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 113620577 A

(43) 申请公布日 2021.11.09

### (30) 优先权数据

- 14/814,232 2015.07.30 US
- 14/814,274 2015.07.30 US
- 14/814,293 2015.07.30 US
- 14/814,303 2015.07.30 US
- 14/814,363 2015.07.30 US
- 14/814,319 2015.07.30 US
- 14/814,335 2015.07.30 US
- 62/236,296 2015.10.02 US
- 62/286,192 2016.01.22 US
- 62/288,851 2016.01.29 US

### (62) 分案原申请数据

201680054630.4 2016.07.28

(73) 专利权人 康宁公司

地址 美国纽约

(72) 发明人 彼得·约瑟夫·莱兹  
理查德·奥尔·马琪梅尔  
约翰·克里斯托夫·托马斯  
凯文·李·沃森

(74) 专利代理机构 北京律诚同业知识产权代理  
有限公司 11006  
专利代理师 徐金国 吴启超

### (51) Int.Cl.

- C03B 27/04* (2006.01)
- C03B 27/048* (2006.01)
- G06F 3/01* (2006.01)
- G06F 3/041* (2006.01)

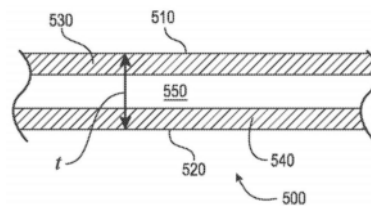
审查员 唐洁吟

### (54) 发明名称

热增强的消费电子玻璃及相关系统和方法

### (57) 摘要

本发明提供一种用于消费者电子装置的增强盖玻璃或玻璃陶瓷片材或制品以及用于制造所述增强玻璃或玻璃陶瓷片材或制品的方法和系统。所述方法包括通过非接触式热传导冷却所述盖玻璃片足够长的时间以固定所述片材的表面压缩和中心张力。所述方法产生用于在消费者电子装置中或其上使用的热增强盖玻璃片。



权利要求书4页 说明书43页 附图18页

1. 一种基于玻璃的层,其包括与第二主表面相对的第一主表面,其中其间定位有内部区域;

其中所述基于玻璃的层的所述第一主表面与所述第二主表面之间的平均厚度小于2mm;

其中所述基于玻璃的层的所述第一主表面和所述第二主表面的至少一部分的离子含量和化学成分与所述基于玻璃的层的所述内部区域的至少一部分的离子含量和化学成分相同;

其中所述基于玻璃的层的所述第一主表面和所述第二主表面处于大于150Mpa的压应力下,并且所述基于玻璃的层的所述内部区域处于张应力下;

其中所述基于玻璃的层的所述第一主表面的表面粗糙度介于0.2与1.5nm Ra粗糙度之间,

其中所述基于玻璃的层包括以毫米表示的厚度t;

其中所述基于玻璃的层包括玻璃,所述玻璃具有以 $1/^\circ\text{C}$ 表示的低温线性 $\text{CTE}\alpha_{\text{CTE}}^{\text{S}}$ 、以 $1/^\circ\text{C}$ 表示的高温线性 $\text{CTE}\alpha_{\text{CTE}}^{\text{L}}$ 、以GPa表示的弹性模量E、以 $^\circ\text{C}$ 为单位表示的应变温度 $T_{\text{应变}}$ 和以 $^\circ\text{C}$ 为单位表示的软化温度 $T_{\text{软化}}$ ;

其中所述基于玻璃的层的所述第一主表面具有某一热致表面压应力,所述热致表面压应力小于600MPa并且大于

$$\frac{P_1(h) * t}{(P_2(h) + t)} \cdot E \cdot [T_{\text{应变}} \cdot \alpha_{\text{CTE}}^{\text{S}} + \alpha_{\text{CTE}}^{\text{L}} \cdot (T_{\text{软化}} - T_{\text{应变}})];$$

以MPa为单位;

其中 $P_1$ 由以下式子给出

$$910.2 - 259.2 \cdot \exp\left(-\frac{h}{0.143}\right);$$

$P_2$ 由以下式子给出

$$2.53 + \frac{23.65}{\left(1 + \left(\frac{h}{0.00738}\right)^{1.58}\right)};$$

并且h大于或等于 $0.020\text{cal/s} \cdot \text{cm}^2 \cdot ^\circ\text{C}$ 。

2. 如权利要求1所述的基于玻璃的层,其中所述基于玻璃的层内的应力取决于相对于所述第一主表面和所述第二主表面的位置而变化,其中所述基于玻璃的层内的所述应力在小于 $500\mu\text{m}$ 的所述基于玻璃的层的所述厚度的距离上具有至少200MPa的斜率。

3. 如权利要求1所述的基于玻璃的层,其中所述基于玻璃的层的所述第二主表面的表面粗糙度介于0.2与1.5nm Ra粗糙度之间。

4. 如权利要求1所述的基于玻璃的层,其中沿着所述第一主表面和所述第二主表面的50mm的轮廓,所述基于玻璃的层的所述第一主表面和所述第二主表面在至少 $50\mu\text{m}$ 的总指示跳动的程度上是平坦的。

5. 如权利要求1所述的基于玻璃的层,其中所述基于玻璃的层的所述第一主表面和所述第二主表面的面积为至少 $2500\text{mm}^2$ 。

6. 如权利要求1所述的基于玻璃的层,其中所述基于玻璃的层还包括所述第一主表面或所述第二主表面上的用于触觉反馈的表面特征部。

7. 如权利要求1所述的基于玻璃的层,其中所述基于玻璃的层的所述平均厚度为0.1mm至1.5mm。

8. 如权利要求1所述的基于玻璃的层,其中所述基于玻璃的层还包括受压区高度,所述受压区高度>17%的所述第一主表面与所述第二主表面之间的距离。

9. 如权利要求1所述的基于玻璃的层,其中所述玻璃是钠钙玻璃、碱铝硅酸盐玻璃、含碱硼硅酸盐玻璃、碱铝磷硅酸盐玻璃或碱铝硼硅酸盐玻璃。

10. 如权利要求1所述的基于玻璃的层,其中所述基于玻璃的层的所述第一主表面或所述第二主表面还包括防刮擦层、防反射层和防眩光层中的至少一个。

11. 一种基于玻璃的层,

其中所述基于玻璃的层包括以毫米表示的厚度 $t$ 、以毫米表示的长度 $l$ 和以毫米表示的宽度 $w$ ,其中 $t$ 小于 $l$ 并且小于 $w$ ;

其中所述基于玻璃的层包括第一主表面和由所述厚度 $t$ 分开的第二主表面,沿着所述基于玻璃的层的所述第一主表面的任何50mm或更小的轮廓,所述基于玻璃的层的所述第一主表面在100 $\mu\text{m}$ 的总指示跳动(TIR)的程度上是平坦的;

其中所述基于玻璃的层包括玻璃,所述玻璃具有以 $1/^\circ\text{C}$ 表示的低温线性 $\text{CTE}\alpha_{\text{CTE}}^{\text{S}}$ 、以 $1/^\circ\text{C}$ 表示的高温线性 $\text{CTE}\alpha_{\text{CTE}}^{\text{L}}$ 、以GPa表示的弹性模量 $E$ 、以 $^\circ\text{C}$ 为单位表示的应变温度 $T_{\text{应变}}$ 和以 $^\circ\text{C}$ 为单位表示的软化温度 $T_{\text{软化}}$ ;

其中所述基于玻璃的层的所述第一主表面具有某一热致表面压应力,所述热致表面压应力小于600MPa并且大于

$$\frac{P_1(h) * t}{(P_2(h) + t)} \cdot E \cdot [T_{\text{应变}} \cdot \alpha_{\text{CTE}}^{\text{S}} + \alpha_{\text{CTE}}^{\text{L}} \cdot (T_{\text{软化}} - T_{\text{应变}})];$$

以MPa为单位;

其中 $P_1$ 由以下式子给出

$$910.2 - 259.2 \cdot \exp\left(-\frac{h}{0.143}\right);$$

$P_2$ 由以下式子给出

$$2.53 + \frac{23.65}{\left(1 + \left(\frac{h}{0.00738}\right)^{1.58}\right)};$$

并且 $h$ 大于或等于 $0.020\text{cal/s} \cdot \text{cm}^2 \cdot ^\circ\text{C}$ 。

12. 如权利要求11所述的基于玻璃的层,其中沿着所述基于玻璃的层的所述第一主表面和所述第二主表面的50mm的轮廓,所述基于玻璃的层的所述第一主表面和所述第二主表面在至少50 $\mu\text{m}$ 的总指示跳动的程度上是平坦的。

13. 如权利要求11所述的基于玻璃的层,其中所述基于玻璃的层的所述第一主表面或所述第二主表面还包括防刮擦层、防反射层和防眩光层中的至少一个。

14. 如权利要求11所述的基于玻璃的层,其中所述基于玻璃的层具有至少一个成斜面

的边缘。

15. 如权利要求11所述的基于玻璃的层,其中所述基于玻璃的层的所述第一主表面或所述第二主表面的表面粗糙度介于0.2与1.5nm Ra粗糙度之间。

16. 如权利要求11所述的基于玻璃的层,其中所述基于玻璃的层的所述第一主表面和所述第二主表面的面积为至少2500mm<sup>2</sup>。

17. 如权利要求11所述的基于玻璃的层,其中所述基于玻璃的层在400nm与780nm之间是透射的。

18. 如权利要求11-17中任一项所述的基于玻璃的层,其中所述玻璃是钠钙玻璃、碱铝硅酸盐玻璃、含碱硼硅酸盐玻璃、碱铝磷硅酸盐玻璃或碱铝硼硅酸盐玻璃。

19. 一种基于玻璃的层,其包括与第二主表面相对的第一主表面,其中其间定位有内部区域;

沿着所述基于玻璃的层的所述第一主表面的任何50mm或更小的轮廓,所述基于玻璃的层在100μm的总指示跳动(TIR)的程度上是平坦的;

所述基于玻璃的层包括玻璃材料,所述玻璃材料具有以℃为单位表示的软化温度 $T_{\text{软化}}$ 和以℃为单位表示的退火温度 $T_{\text{退火}}$ 和在所述基于玻璃的层的所述第一主表面上测量的在以℃为单位表示时由 $T_{\text{fs}}$ 表示的表面假想温度;

所述基于玻璃的层具有由 $(T_{\text{fs}} - T_{\text{退火}}) / (T_{\text{软化}} - T_{\text{退火}})$ 给出的无量纲表面假想温度参数 $\theta_s$ ;

其中所述参数 $\theta_s$ 在0.20至0.9的范围内,

其中所述基于玻璃的层包括以毫米表示的厚度 $t$ ;

其中所述玻璃材料具有以1/℃表示的低温线性 $\text{CTE}^S_{\text{CTE}}$ 、以1/℃表示的高温线性 $\text{CTE}^L_{\text{CTE}}$ 、以GPa表示的弹性模量 $E$ 、以℃为单位表示的应变温度 $T_{\text{应变}}$ 和以℃为单位表示的软化温度 $T_{\text{软化}}$ ;

其中所述基于玻璃的层的所述第一主表面具有某一热致表面压应力,所述热致表面压应力小于600MPa并且大于

$$\frac{P_1(h) * t}{(P_2(h) + t)} \cdot E \cdot [T_{\text{应变}} \cdot \alpha_{\text{CTE}}^S + \alpha_{\text{CTE}}^L \cdot (T_{\text{软化}} - T_{\text{应变}})];$$

以MPa为单位;

其中 $P_1$ 由以下式子给出

$$910.2 - 259.2 \cdot \exp\left(-\frac{h}{0.143}\right);$$

$P_2$ 由以下式子给出

$$2.53 + \frac{23.65}{\left(1 + \left(\frac{h}{0.00738}\right)^{1.59}\right)};$$

并且 $h$ 大于或等于0.020cal/s · cm<sup>2</sup> · °C。

20. 如权利要求19所述的基于玻璃的层,其中所述基于玻璃的层的所述第一主表面和所述第二主表面的面积为至少2500mm<sup>2</sup>。

21. 如权利要求19所述的基于玻璃的层,其中在所述基于玻璃的层的所述第一主表面

上测量的所述表面假想温度比所述玻璃的玻璃化转变温度高至少50℃。

22. 如权利要求19所述的基于玻璃的层,其中在基于玻璃的层的所述第一主表面上测量的所述表面假想温度比所述玻璃的玻璃化转变温度高至少75℃。

23. 如权利要求19所述的基于玻璃的层,其中所述基于玻璃的层还包括所述第一主表面或所述第二主表面上的用于触觉反馈的表面特征部。

24. 如权利要求19所述的基于玻璃的层,其中所述基于玻璃的层的平均厚度为0.1mm至1.5mm。

25. 如权利要求19所述的基于玻璃的层,其中所述基于玻璃的层还包括受压区高度,所述受压区高度>17%的所述第一主表面与所述第二主表面之间的距离。

26. 如权利要求19所述的基于玻璃的层,其中所述玻璃是钠钙玻璃、碱铝硅酸盐玻璃、含碱硼硅酸盐玻璃、碱铝磷硅酸盐玻璃或碱铝硼硅酸盐玻璃。

27. 如权利要求19所述的基于玻璃的层,其中所述基于玻璃的层包括至少一个成斜面的边缘。

## 热增强的消费电子玻璃及相关系统和方法

[0001] 本申请是申请号为201680054630.4的发明专利申请的分案申请。

### 技术领域

[0002] 本公开大体涉及消费电子应用的热调节(例如,增强、钢化、加热等)盖玻璃,并且具体涉及热增强玻璃以及涉及用于对消费电子应用的玻璃(特别是对于薄消费电子玻璃片(也称为“盖玻璃”))进行热增强的相关方法和系统。

### 背景技术

[0003] 在玻璃片的热(或“物理”)增强中,将玻璃片加热到高于玻璃的玻璃化转变温度的高温,然后将片材表面快速冷却(“淬火”),与此同时片材的内部区域以更慢速率冷却。内部区域更慢地冷却,因为它们被玻璃的厚度和相当低的导热率隔离。不同等的冷却在玻璃表面区域中产生残余压应力,通过玻璃中心区域中的残余张应力来平衡所述残余压应力。

[0004] 玻璃的热增强区别于玻璃的化学增强,在所述化学增强中通过改变表面附近区域中的玻璃的化学组合物(通过诸如离子扩散的过程)来产生表面压应力。在一些基于离子扩散的过程中,可以通过在玻璃表面附近把较大离子换成较小离子来增强玻璃的外部部分,以便在表面上或表面附近施加压应力(也被称为负张应力)。压应力被认为限制了裂纹萌生和/或传播。

[0005] 玻璃的热增强还区别于通过以下过程增强的玻璃:在所述过程中通过组合两种类型的玻璃来增强或布置玻璃的外部部分。在此类过程中,具有不同热膨胀系数的玻璃组合物的层在较热时组合或层压在一起。例如,通过在具有较低热膨胀系数(CTE)的熔融玻璃层之间夹入具有较高CTE的熔融玻璃,在玻璃冷却时,内部玻璃中的正张力压缩外层,从而再次在表面上形成压应力以平衡正张应力。这种表面压应力提供了增强。

[0006] 热增强消费电子玻璃或盖玻璃相对于未增强玻璃具有优点。与未增强玻璃相比,增强消费电子玻璃或盖玻璃的表面压缩提供更大的抗断裂性。强度的增加通常与表面压应力的量成比例。如果片材相对于其厚度具有足够的热增强水平,那么如果片材被损坏,则通常它将分成小碎片而不是分成具有锋利边缘的大碎片或细长碎片。如由各种已确立的标准所限定的,分成足够小的碎片或“切块”的玻璃可称为安全玻璃或“完全钢化”玻璃,或者有时简称为“钢化”玻璃。

[0007] 因为增强程度取决于淬火期间的玻璃片表面与中心之间的温差,所以更薄玻璃需要更高冷却速率以达到给定应力。而且,更薄玻璃通常需要更高的表面压应力值和中心张应力值以便在断裂时实现切块成小颗粒。因此,如果不是不可能的话,在厚度为约3mm或更小的玻璃中实现期望的钢化水平已经非常具有挑战性。

[0008] 本公开的各方面还涉及具有用于增强其外部部分的应力分布的消费电子玻璃或盖玻璃。消费电子玻璃(诸如在消费电子设备的任何表面上使用的盖玻璃)可用于广泛的应用。这些应用包括手机、平板电脑、移动电话、个人计算机、笔记本电脑、数字标牌、数字白板等。

[0009] 本公开的各方面还大体涉及具有用于增强其外部部分的应力分布的玻璃或玻璃陶瓷。玻璃和玻璃陶瓷制品(诸如玻璃片)可用于广泛的应用。此类应用的实例包括:在窗户、工作台面、容器(例如,食品、化学品)中使用;用作显示装置(例如,平板计算机、蜂窝电话、电视机)的背板、前板、盖玻璃等;用作高温衬底或支撑结构;或其他应用。

### 发明内容

[0010] 本公开部分涉及高度增强的薄消费电子玻璃或盖玻璃片和制品,并且涉及在过去未实现的厚度下实现令人惊讶的消费电子玻璃或盖玻璃片的高度热增强的方法、过程和系统。在各种实施方案中,据信本公开的过程和方法超过常规对流气体热增强方法所提供的消费电子玻璃或盖玻璃厚度限制和传热速率,而不需要用液体或固体散热器接触消费电子玻璃或盖玻璃。在此类系统和方法中,在淬火期间,盖玻璃仅与气体接触。所公开的系统和方法能够在厚度少至至少0.1mm薄的盖玻璃片中实现热增强,包括达到“完全钢化”或切块行为;(在至少一些考虑的实施方案中)并且在一些实施方案中,在薄盖玻璃片中提供这种增强,所述薄盖玻璃片在淬火期间由于缺乏液体或固体接触而也具有低粗糙度和高平坦度。在各种实施方案中,与常规对流玻璃钢化系统相比,这些有利的盖玻璃片材料形式由淬火功率要求明显较低的系统和方法提供。

[0011] 本公开的一个实施方案涉及用于热增强消费电子玻璃或盖玻璃材料的方法。所述方法包括提供由玻璃材料形成的制品。所述方法包括将制品加热到盖玻璃材料的玻璃化转变温度以上。所述方法包括将加热的制品移动到冷却站中。冷却站包括散热器,所述散热器具有面对加热的制品的散热器表面以及将散热器表面与加热的制品分开的气体间隙,使得散热器表面不接触加热的制品。方法包括将加热的制品冷却到低于盖玻璃化转变温度的温度,使得在制品内产生表面压应力和中心张应力。通过跨所述间隙的对流,通过将热能从所述制品传递到所述散热器来冷却所述制品,从而使得超过20%的离开所述加热的制品的热能跨过所述间隙并被所述散热器接收。

[0012] 本公开的另一个实施方案涉及一种用于热增强盖玻璃片的系统。所述系统包括加热站,所述加热站包括将热量递送给所述盖玻璃片的加热元件,并且盖玻璃片包括第一主表面、第二主表面以及第一主表面与第二主表面之间的厚度。所述系统包括冷却站,所述冷却站包括相对的第一散热器表面和第二散热器表面,所述第一散热器表面和第二散热器表面在其间限定通道以使得在冷却期间,所述盖玻璃片位于所述通道内。所述系统包括气体轴承,所述气体轴承将加压气体递送到所述通道以使得所述盖玻璃片支撑在所述通道内,而不接触第一和第二散热器表面,并且气体轴承限定间隙面积。气体轴承将气体递送到通道中,使得对于平方米的间隙面积,进入通道的总气体质量流速大于零且小于 $2k/gC_p$ ,其中 $k$ 是在导热方向上评估的通道内气体的导热率, $g$ 是盖玻璃片与散热器表面之间的距离,并且 $C_p$ 是通道内气体的比热容。

[0013] 本公开的另一个实施方案涉及增强的消费电子玻璃/盖玻璃或玻璃陶瓷制品。制品包括第一主表面、与第一主表面相对的第二主表面以及位于第一主表面与第二主表面之间的内部区域。制品在第一主表面与第二主表面之间包括的平均厚度小于2mm。制品包括至少70重量%的二氧化硅。所述第一主表面和所述第二主表面的至少一部分的离子含量和化学成分与所述内部区域的至少一部分的离子含量和化学成分相同。第一主表面和

第二主表面处于压应力下并且内部区域处于张应力下,并且压应力大于150 MPa。第一主表面的表面粗糙度介于0.2与2.0nm  $R_a$ 粗糙度之间。

[0014] 本公开的另一个实施方案涉及消费电子产品上的增强的消费电子玻璃或盖玻璃。在实施方案中,消费电子产品包括电子显示器,所述电子显示器具有前表面、后表面和至少一个侧表面。在实施方案中,提供了至少部分地位于电子显示器上的基于玻璃的层或盖玻璃。在实施方案中,基于玻璃的层或盖玻璃包括与第二主表面相对的第一主表面,其中其间定位有内部区域。在实施方案中,基于玻璃的层或盖玻璃包括第一主表面与第二主表面之间的小于2mm的平均厚度。在实施方案中,第一主表面和第二主表面的至少一部分的离子含量和化学成分与内部区域的至少一部分的离子含量和化学成分相同。在实施方案中,第一主表面和第二主表面处于压应力下并且内部区域处于张应力下,并且压应力大于150MPa。在实施方案中,第一主表面的表面粗糙度介于0.2与2.0nm  $R_a$ 粗糙度之间。

[0015] 本公开的另一个实施方案涉及消费电子产品的增强的消费电子玻璃或盖玻璃。在实施方案中,消费电子产品包括外壳,所述外壳具有前表面、后表面和至少一个侧表面。在实施方案中,提供了至少部分地位于外壳内部的电子部件,所述电子部件包括至少一个控制器、存储器和显示器。在实施方案中,提供了位于外壳的后表面上或上方的基于玻璃的层或后玻璃。在实施方案中,基于玻璃的层或后玻璃包括与第二主表面相对的第一主表面,其中其间定位有内部区域。在实施方案中,基于玻璃的层或后玻璃包括第一主表面与第二主表面之间的小于2mm的平均厚度。在实施方案中,第一主表面和第二主表面的至少一部分的离子含量和化学成分与内部区域的至少一部分的离子含量和化学成分相同。在实施方案中,第一主表面和第二主表面处于压应力下并且内部区域处于张应力下,并且压应力大于150MPa。在实施方案中,第一主表面的表面粗糙度介于0.2与2.0nm  $R_a$ 粗糙度之间。

[0016] 本公开的另一个实施方案涉及包括增强的消费电子玻璃或盖玻璃的消费电子产品。在实施方案中,消费电子产品包括外壳,所述外壳具有前表面、后表面和至少一个侧表面。在实施方案中,提供了至少部分地位于外壳内部的电子部件。在实施方案中,电子部件至少包括显示器。在实施方案中,提供了作为或邻近外壳的前表面的消费电子玻璃或盖玻璃。在实施方案中,基于玻璃的层或盖玻璃包括第一主表面和由厚度分开的第二主表面。在实施方案中,沿着基于玻璃的层或盖玻璃的第一主表面的任何50mm或更小的轮廓,基于玻璃的层或盖玻璃的第一主表面在100 $\mu$ m的总指示跳动(TIR)的程度上是平坦的。在实施方案中,基于玻璃的层或盖玻璃包括玻璃材料,所述玻璃材料具有以1/ $^{\circ}$ C表示的低温线性 $CTE\alpha_{CTE}^S$ 、以1/ $^{\circ}$ C表示的高温线性 $CTE\alpha_{CTE}^L$ 、以GPa表示的弹性模量E、以 $^{\circ}$ C为单位表示的应变温度 $T_{应变}$ 和以 $^{\circ}$ C为单位表示的软化温度 $T_{软化}$ 。在另一些实施方案中,第二基于玻璃的层的第一主表面具有某一热致表面压应力,所述热致表面压应力小于600MPa并且大于

$$[0017] \quad \frac{P_1(h)+t}{(P_2(h)+t)} \cdot E \cdot [T_{应变} \cdot \alpha_{CTE}^S + \alpha_{CTE}^L \cdot (T_{软化} - T_{应变})];$$

[0018] 以MPa为单位;

[0019] 其中 $P_1$ 由以下式子给出

$$[0020] \quad 910.2 - 259.2 \cdot \exp\left(-\frac{h}{0.143}\right);$$



[0021] P2由以下式子给出

$$[0022] \quad 2.53 + \frac{23.65}{\left(1 + \left(\frac{h}{0.00738}\right)^{1.58}\right)};$$

[0023] 并且h大于或等于0.020cal/s · cm<sup>2</sup> · °C。

[0024] 本公开的又一个实施方案涉及包括增强的消费电子玻璃或盖玻璃的消费电子产品。在实施方案中,消费电子产品包括外壳,所述外壳具有前表面、后表面和至少一个侧面。在实施方案中,提供了至少部分地位于外壳内部的电子部件,所述电子部件包括至少一个控制器、存储器和显示器。在实施方案中,提供了处于或邻近外壳的前表面的基于玻璃的层或后玻璃。在实施方案中,提供了至少部分地位于显示器上的基于玻璃的层或盖玻璃。在实施方案中,基于玻璃的层或盖玻璃包括与第二主表面相对的第一主表面,其中其间定位有内部区域。在实施方案中,沿着第一主表面的任何50mm或更小的轮廓,第一主表面在100μm的总指示跳动(TIR)的程度上是平坦的。在实施方案中,基于玻璃的层或盖玻璃包括玻璃材料,所述玻璃材料具有以°C为单位表示的软化温度 $T_{\text{软化}}$ 和以°C为单位表示的退火温度 $T_{\text{退火}}$ 和第一主表面上测量的在以°C为单位表示时由 $T_{\text{fs}}$ 表示的表面假想温度。在实施方案中,基于玻璃的层或盖玻璃具有由 $(T_{\text{fs}} - T_{\text{退火}}) / (T_{\text{软化}} - T_{\text{退火}})$ 给出的无量纲表面假想温度参数 $\theta_s$ 。在实施方案中,参数 $\theta_s$ 在0.20至0.9的范围内。

[0025] 另外的特征和优点将在以下的详述中阐明,并且通过描述,这些特征和优点中的部分对本领域技术人员将是显而易见的,或者也可通过实践本文的书面描述和其权利要求书以及附图中所述的实施方案而认识到这些特征和优点中的部分。

[0026] 应了解,以上概述与以下详述二者均仅为示例性的并且意图提供用来理解所述权利要求要求的性质和特征的综述或框架。

[0027] 包括附图以提供进一步理解并且所述附图并入本说明书中且构成本说明书的一部分。附图说明一个或多个实施方案并且和描述一起用于解释各种实施方案的原理和操作。

## 附图说明

[0028] 图1(现有技术)是取决于玻璃厚度的“完全钢化”所需的鼓风机功率的曲线图。

[0029] 图2(现有技术)是针对旧过程或机器O以及较新过程或机器N的取决于玻璃厚度的“完全钢化”所需的鼓风机功率的曲线图。

[0030] 图3(现有技术)是被缩放以匹配图1的曲线图并叠加在其上的图2的旧曲线O和新曲线N的曲线图。

[0031] 图4是根据示例性实施方案的消费电子/盖玻璃或玻璃陶瓷制品或片材的透视图。

[0032] 图5是根据示例性实施方案的图4的热增强的消费电子玻璃片或盖玻璃的图解局部截面。

[0033] 图6是根据示例性实施方案的玻璃或玻璃陶瓷制品的估计张应力相对厚度的图形表示。

[0034] 图7示出根据示例性实施方案的断裂的盖玻璃或玻璃陶瓷制品的一部分。

[0035] 图8是取决于来自实验的正张应力的每平方厘米碎裂的曲线图。

[0036] 图9是取决于来自实验的初始热区温度的表面负张应力量值的曲线图,示出了实现切块的阈值。

[0037] 图10是针对通过本发明的方法和系统的一个或多个实施方案获得的假想温度的无量纲表面假想温度参数 $\theta_s$ 的曲线图。

[0038] 图11是对于不同玻璃组合物通过模拟计算的表面压应力的曲线图,其是针对所示各种组合物的已建议的回火性参数 $\Psi$ 绘制的。

[0039] 图12和图13是取决于传热系数 $h$ 的函数的两个参数 $P_1$ 和 $P_2$ 的曲线图。

[0040] 图14是取决于片材厚度 $t$ (以毫米为单位)的玻璃片表面压缩(以MPa为单位)的曲线图,示出了通过本公开的系统和方法的一个或多个实施方案来新打开的性能区域。

[0041] 图15是示出针对本公开的钢化玻璃片的选定示例性实施方案绘制的取决于厚度的压应力的曲线图。

[0042] 图16是示出根据本公开的方法的一些方面的流程图。

[0043] 图17是示出根据本公开的另一个方法的一些方面的流程图。

[0044] 图18是图3的曲线图,其上标有区域 $R$ 和点 $A$ 、 $B$ 、 $A'$ 和 $B'$ 以示出本公开的方法和系统允许操作的区域(与现有技术相比)。

[0045] 图19是图18的区域 $R$ 和点 $A$ 、 $B$ 、 $A'$ 和 $B'$ 的另一个表示,但是邻近图2的缩小尺寸副本示出(并且相对于比例定位)。

[0046] 图20(现有技术)是取决于玻璃厚度的钢化所需的所要求的传热系数的曲线图。

[0047] 图21是根据示例性实施方案的通过传导而不是通过对流来冷却的玻璃片的图解截面。

[0048] 图22是根据示例性实施方案的传导增强系统的示意性截面图。

[0049] 图23是根据示例性实施方案的与图22的系统相类似的系统的另一个实施方案的透视剖视图。

[0050] 图24是根据示例性实施方案的图23的插入特征的替代性实施方案的透视剖视图。

[0051] 图25是根据示例性实施方案的图23的插入特征的又一个替代性实施方案的透视剖视图。

[0052] 图26是示出根据示例性实施方案的又一个方法的一些方面的流程图。

[0053] 图27是根据示例性实施方案的具有玻璃窗的建筑物的透视图。

[0054] 图28是根据示例性实施方案的工作台面上的显示器的透视图。

[0055] 图29是根据示例性实施方案的包括玻璃或玻璃陶瓷制品的消费电子设备或产品的分解透视图。

[0056] 图30是根据示例性实施方案的玻璃或玻璃陶瓷制品或片材的透视图。

## 具体实施方式

[0057] 申请人已经认识到需要在用于热增强的盖玻璃的方法和系统以及在所得的热增强的盖玻璃片本身方面改进盖玻璃的热处理。例如,更薄但是高光学质量的盖玻璃片和包括此类盖玻璃片的产品可用于许多应用(包括便携式电子设备、消费电子产品、盖玻璃、后玻璃等)。玻璃的压缩性非常强,但在对抗表面张力方面相对较弱。通过在片材表面处提供压缩(所述压缩通过没有暴露表面的中心处的张力来平衡),盖玻璃片的有用强度显著

增加。然而,虽然相对于替代性增强方法(例如,化学增强、基于层压的增强),传统的热盖玻璃增强通常更便宜和更快速,但对于增强薄盖玻璃(例如,2-3mm或更小的盖玻璃片),已知传统的热盖玻璃增强并不是有效的。传统的热盖玻璃增强方法通常被认为限于更厚的盖玻璃片,因为增强水平取决于淬火方法期间的盖玻璃片表面与中心之间产生的温差;并且因为传统增强方法的导热速率限制,由于通常发生在整个薄玻璃片上的相对均匀的冷却,因此难以实现在薄盖玻璃片表面与中心之间的显著温差。

[0058] 另一方面,通过离子交换来增强薄盖玻璃可能是耗时和麻烦的,诸如需要延长盖玻璃化学浴的时间段。直接将不同类型的盖玻璃层压到彼此可能需要复杂的制造方法,诸如涉及双溢流槽熔融拉制。

[0059] 因此,需要具有导致对盖玻璃的增强以用于各种用途(诸如在窗户、工作台面、装置等中使用)的特定应力分布的盖玻璃或玻璃陶瓷制品,所述盖玻璃或玻璃陶瓷制品通过与传统方法相比资源密集程度较低和/或较不麻烦的方法制成。具体地,本文讨论的方法和系统形成具有增强盖玻璃的外部部分的应力分布的盖玻璃制品,其进而用于减轻开裂和破坏,同时允许各种其他所需的盖玻璃质量(例如,几何形状、表面质量、可见光的透射率、柔性等)以便有助于在各种盖玻璃应用中的使用。

[0060] 本说明书提供用于利用热增强来生产高度增强的盖玻璃材料(并且特别是高度增强的薄盖玻璃片)的改进方法和系统。方法和系统解决了常规盖玻璃增强方法的各种限制,从而允许在厚度小于约3mm、小于2mm、小于1.5mm、小于1.0mm、小于0.5mm、小于约0.25mm和小于约0.1mm的盖玻璃片中实现高水平的增强。具体而言,申请人开发了提供非常高的导热速率的系统和方法,从而在盖玻璃片表面与中心之间形成足够大的温差以便即使在非常薄的盖玻璃片中也提供增强或钢化。

#### [0061] 常规热钢化技术的综述及限制

[0062] 用于热增强玻璃的常规工业过程包含:在辐射能炉或对流炉(或使用两种技术的“组合模式”炉)中将玻璃片加热至预定温度,然后典型地经由通过抵靠或沿着玻璃表面吹送大量环境空气的对流进行气体冷却(“淬火”)。这种气体冷却过程主要是对流的,由此通过流体的质量运动(集体运动)来进行传热(通过扩散和平流),因为气体将热量从热玻璃片带走。

[0063] 在常规钢化过程中,某些因素可限制玻璃片(特别是薄玻璃片)中通常被认为可能的增强量。部分地存在限制,因为成品片材上的压应力量直接与淬火期间实现的片材表面与中心之间的温差大小相关。然而,淬火期间的温差越大,淬火期间玻璃破裂的可能性就越大。对于给定的冷却速率,可以通过从更高的初始玻璃温度开始淬火来减小破裂。另外,更高的起始温度通常允许钢化玻璃片实现由高冷却速率提供的全部增强潜力。然而,在淬火开始时增加片材温度也有其潜在的缺点。例如,更高的初始玻璃温度可能导致片材因为其变得更软而过度变形,从而限制实际可实现的温差。

[0064] 在常规钢化过程中,片材厚度也对淬火期间可实现的温差施加显著的限制。针对淬火期间的给定冷却速率,片材越薄,表面与中心之间的温度差就越小。这是因为用于将中心与表面绝热的玻璃厚度较小。因此,薄玻璃的热增强通常需要更高的冷却速率(与更厚玻璃的热增强相比),并且因此从玻璃外表面更快速地移除热量通常需要显著的能量消耗,以便产生玻璃片的内部与外部之间的温差的增强水平。

[0065] 举例来说,图1示出了被采用以吹送足够的环境空气来“完全钢化”钠钙玻璃(“SLG”)的鼓风机所需的功率(以千瓦/每平方米玻璃片面积为单位),其取决于以毫米为单位的玻璃厚度,基于35年前开发的行业标准热增强过程。随着所使用的玻璃变薄,所需的功率呈指数地增长。因此,约3mm厚的玻璃片是多年来可用的最薄完全热钢化的商用玻璃。

[0066] 此外,片材越薄,在给定柔软度(即,在给定粘度)下玻璃变形的可能性就越大。因此,减少厚度直接减小可实现的温差,并且因为片材变形的风险增加而倾向于减小使用更高片材温度以获得更高冷却速率的全部益处并防止由更高冷却速率导致的玻璃破裂的机会。因此,在常规对流气体玻璃增强过程中,通过以下方式来实现更高的冷却速率:增加空气流速,减小空气喷嘴开口到玻璃片表面的距离,增加玻璃的温度(在开始冷却时),并且任选地减少冷却空气的温度。

[0067] 作为最近的实例,图2(现有技术)的性能曲线是使用现有技术的玻璃热增强设备发布的。这种改进的设备继续使用传统的吹气对流过程来冷却玻璃,但通过至少在加热的最后阶段期间利用空气来支撑玻璃的系统取代用于在加热期间支撑玻璃的辊。在没有辊接触的情况下,可以在淬火之前将玻璃加热到更高的温度(并且更高的柔软度/更低的粘度),据报道从而允许生产2mm厚的完全钢化玻璃。如图2所示,与使用辊(曲线O)相比,在使用空气来支撑玻璃(曲线N)实现的较高温度下,增强2mm厚的片材所需的已报告的鼓风机功率从 $1200\text{kW}/\text{m}^2$ 减少到 $400\text{kW}/\text{m}^2$ 。

[0068] 尽管它表示能够生产完全钢化的2mm厚玻璃的进程,但是如图3(现有技术)所示,缩放图2的旧曲线O和新曲线N以匹配图1的比例示出了通过现有技术水平的对流钢化过程(图2所示)实现的性能改进相对较小并且只是对玻璃片对流增强中的能量需求的先前理解中的渐进改变。在图3中,图2的旧曲线O和新曲线N被缩放以匹配图1的曲线图并且覆盖在其上(其中旧曲线O在 $240\text{kW}/\text{m}^2$ 的顶部被截断以便于查看新曲线N)。从图3可以看出,当玻璃厚度从3mm减少到2mm时,由曲线N表示的技术仅稍微改变了对流气体淬火方法的性能曲线。高操作点(针对2mm玻璃,鼓风机功率为 $400\text{kW}/\text{m}^2$ )示出通过这种方法处理较薄玻璃所需的功率仍然有极大的增加。气流急剧增加,因此所需要的功率表明,难以在使用常规对流气体增强方法来生产全钢化玻璃的同时达到低于2mm的厚度(作为工程实践和经济学的的问题)。另外,所需的非常高的气流也可能使薄片的形状变形。因此,为了实现厚度小于2mm的玻璃的完全钢化、或者为了在热膨胀系数(“CTE”)低于使用热钢化的钠钙玻璃的热膨胀系数的玻璃中实现2mm的完全钢化,申请人已经确定需要使用另一种钢化方法/系统。

[0069] 也已经尝试了当前商用对流式气体增强的替代型热增强方法,但是每种方法在对流气体增强方面都有某些缺点。具体而言,实现更高冷却速率的典型的替代性热增强方法通常要求至少一些液体或固体与玻璃表面接触,而不是仅与气体接触。与玻璃片的这种接触可能不利地影响玻璃表面质量、玻璃平坦度和/或增强过程的均匀性。这些缺陷有时可以被肉眼察觉,特别是在反射光中观看时。如以下更详细地描述的,至少在一些实施方案中,本公开的导热钢化系统减小或消除了此类与接触相关的缺陷。

[0070] 已经使用液体接触增强(以浸入液体浴或流动液体中的形式、以及以喷雾的形式)来实现比对流气体增强更高的冷却速率,但是具有在冷却过程期间在片材上引起过度热变化的缺点。在液体的浸入式或类浸入式喷雾或流动中,由于在液体浴或液体流动内自发

产生的对流气流,可能在较小区域内发生较大热变化。在更精细的喷雾中,不连续的喷雾液滴和喷嘴喷射图案的效果也产生显著的热变化。过度的热变化倾向于在通过液体接触的热增强期间引起玻璃破裂,这可以通过限制冷却速率来减轻,但是限制冷却速度也降低了可实现的所得强度。此外,片材的必要处理(将其定位或保持在液体浴中或液体流动或液体喷雾中)也由于与片材物理接触而导致物理应力和过度热变化,从而也倾向于在增强期间导致破裂并且限制冷却速度和所得轻度。最后,一些液体冷却方法(诸如通过油浸和各种喷雾技术的高冷却速率淬火)可以在这种冷却期间更改玻璃表面,从而要求稍后从玻璃片表面移除玻璃材料以产生令人满意的光洁度。

[0071] 固体接触热增强包含使热玻璃的表面与较冷的固体表面接触。如同液体接触增强一样,在淬火过期间可能容易产生过度的热变化,如液体接触增强中所见的那样。玻璃片的表面光洁度、淬火表面或片材厚度的一致性的任何缺陷都会导致片材某个区域的不良接触,并且这种不良接触可能导致较大热变化,其在处理期间倾向于使玻璃破裂并且如果片材幸存的话也可能导致不希望的双折射。附加地,使热玻璃片与固体物体接触可导致形成表面缺陷,诸如切屑、格纹、龟裂、裂纹、划痕等。随着片材尺寸的增加,在玻璃片的整个表面上实现良好物理接触也可能变得越来越困难。与固体表面的物理接触也可以在淬火期间机械地压制片材,从而增加了在此过程期间破坏片材的可能性。此外,在开始接触时极高速的温度改变可导致在薄片处理期间的破裂,并且因此薄玻璃衬底的接触冷却在商业上是不可行的。

#### [0072] 申请人的热增强盖玻璃及相关传导冷却过程和方法的概述

[0073] 本公开超越上述传统方法以便按照商业规模有效地、高效地且均匀地热增强薄盖玻璃片,而不产生常规方法中常见的各种缺陷,例如,在不损坏盖玻璃表面、不引起双折射、没有不均匀的增强、和/或不导致不可接受的破裂等。可以通过本文公开的一个或多个实施方案来生产先前无法获得的较薄热钢化/增强盖玻璃片。本文讨论的系统和方法通过以精确方式提供非常高的传热速率来完成这一点,其中对盖玻璃进行良好的物理控制和轻柔处理。在具体的实施方案中,本文讨论的方法和系统在冷却/淬火部分中利用小间隙气体轴承,申请人已经确定所述冷却/淬火部分允许在冷却开始时以更高相对温度处理薄盖玻璃片,从而导致更高的热增强水平。如下所述,这种小间隙气体轴承冷却/淬火部分通过跨越该间隙到散热器的热传导而不是使用基于高空气流动的对流冷却来实现非常高的传热速率。通过将盖玻璃支撑在间隙内的气体轴承上,实现这种高速率传热导,同时不使盖玻璃与液体或固体材料接触。如下所述,申请人还已经确定,在至少一些实施方案中,本文讨论的方法和系统形成具有一种或多种独特性质的热增强盖玻璃(特别是热增强薄盖玻璃(例如,用于消费电子产品))。

[0074] 通过根据本公开的方法和/或系统处理的盖玻璃片的一些实施方案具有比先前已知的更高水平的永久热致应力。在不希望受到理论的束缚的情况下,据信所实现水平的热致应力可由于原因的组合作用而获得。本文详述的方法中的传热的高度均匀性减小或消除盖玻璃中的物理和不希望的热应力,从而允许消费电子玻璃片以更高的传热速率进行钢化而不破裂。此外,本方法可以在较低玻璃片粘度下执行(在淬火开始时有较高的初始温度),同时仍保持所需的盖玻璃平坦度和形状,这在冷却方法中提供了更大的温度改变,从而增加所实现的热增强水平。

### [0075] 热钢化盖玻璃片

[0076] 如上所述, 申请人已经开发了用于形成热增强盖玻璃片(特别是薄盖玻璃片)的系统和方法, 并且如本节所论述的, 如本文所述的那样形成的热增强薄盖玻璃片具有先前通过常规热钢化方法或其他钢化方法无法实现的一种或多种独特性质和/或性质组合。本公开的热钢化盖玻璃或消费电子玻璃可用于多种消费电子产品(例如, 计算机、平板电脑、个人手持设备、触敏显示器、家用电器、移动电话、便携式媒体播放器、电视机、笔记本电脑、手表、平板电脑等)。

### [0077] 热钢化盖玻璃片的结构和尺寸

[0078] 参考图4和图5, 根据示例性实施方案示出具有高表面压应力和/或高中心张力的热增强盖玻璃片。图4示出热增强盖玻璃或玻璃陶瓷制品或片材500的透视图, 并且图5是根据一个或多个实施方案的热增强盖玻璃片500的图解局部截面。

[0079] 如图4所示, 增强盖玻璃或玻璃陶瓷制品500(例如, 片材、梁、板)包括第一主表面510、第二主表面520(到片材500的背侧的虚线, 其如本文所公开的那样可以是半透明的)、以及在其间延伸的主体522。第二主表面520在主体522的与第一主表面510相对的侧面上, 使得增强盖玻璃或玻璃陶瓷片500的厚度 $t$ 被定义为第一主表面510与第二主表面520之间的距离, 其中厚度 $t$ 也是深度的尺寸。增强盖玻璃或玻璃陶瓷片500的宽度 $w$ 被限定为第一主表面510和第二主表面520之一的与厚度 $t$ 正交的第一尺寸。增强盖玻璃或玻璃陶瓷片500的长度 $l$ 被限定为第一主表面510和第二主表面520之一的与厚度 $t$ 和宽度 $w$ 正交的第二尺寸。

[0080] 在示例性实施方案中, 盖玻璃片500的厚度 $t$ 小于盖玻璃片500的长度 $l$ 。在其他示例性实施方案中, 盖玻璃片500的厚度 $t$ 小于盖玻璃片500的宽度 $w$ 。在又一些其他示例性实施方案中, 盖玻璃片500的厚度 $t$ 小于盖玻璃片500的长度 $l$ 和宽度 $w$ 两者。如图5所示, 盖玻璃片500还在第一主表面510和第二主表面520处和/或附近具有永久性热致压应力区域530和540, 其通过片材中心部分中的永久性热致中心张应力(即张力)区域550来平衡。

[0081] 方法和系统可用于形成具有各种各样厚度范围的增强盖玻璃片。在各种实施方案中, 盖玻璃片500的厚度 $t$ 的范围是从0.1mm至5.7mm或6.0mm, 除了终点值之外, 包括0.2mm、0.28mm、0.4mm、0.5mm、0.55mm、0.7mm、1mm、1.1mm、1.5mm、1.8mm、2mm和3.2mm。考虑的实施方案包括热增强盖玻璃片500, 其厚度 $t$ 的范围如下: 从0.1mm至20mm、从0.1mm至16mm、从0.1mm至12mm、从0.1mm至8mm、从0.1mm至6mm、从0.1mm至4mm、从0.1mm至3mm、从0.1mm至2mm、从0.1mm至小于2mm、从0.1mm至1.5mm、从0.1mm至1mm、从0.1mm至0.7mm、从0.1mm至0.5mm和从0.1mm至0.3mm。

[0082] 在一些实施方案中, 使用厚度为3mm或更小的盖玻璃片。在一些实施方案中, 盖玻璃厚度是约(例如, 加或减1%)8mm或更小、约6mm或更小、约3mm或更小、约2.5mm或更小、约2mm或更小、约1.8mm或更小、约1.6mm或更小、约1.4mm或更小、约1.2mm或更小、约1mm或更小、约0.8mm或更小、约0.7mm或更小、约0.6mm或更小、约0.5mm或更小、约0.4mm或更小、约0.3mm或更小或约0.28mm或更小。

[0083] 在一些实施方案中, 热增强盖玻璃片具有高纵横比-即, 长度和宽度与厚度的比率较大。因为本文讨论的热钢化方法不依赖于高压或大体积的空气, 所以可以通过使用本文讨论的气体轴承和高热传递速率系统在钢化之后保持各种盖玻璃片性能(诸如表面粗糙

度和平坦度)。类似地,本文讨论的热钢化方法允许在保持期望或必要的形状的同时热增强高纵横比盖玻璃片(即,长度与厚度的比率较高、或宽度与厚度的比率较高或两者的盖玻璃片)。具体而言,可以增强长度与厚度比率和/或宽度与厚度比率(“纵横比”)约为至少10:1、至少20:1、以及高达并超过1000:1的片材。在考虑的实施方案中,可以增强纵横比为至少200:1、至少500:1、至少1000:1、至少2000:1、至少4000:1的片材。

[0084] 根据示例性实施方案,增强盖玻璃或玻璃陶瓷片500的长度 $l$ 大于或等于宽度 $w$ ,诸如大于宽度 $w$ 的两倍、大于宽度 $w$ 的五倍、和/或不大于宽度 $w$ 的五十倍。在一些此类实施方案中,增强盖玻璃或玻璃陶瓷片500的宽度 $w$ 大于或等于厚度 $t$ ,诸如大于厚度 $t$ 的两倍、大于厚度 $t$ 的五倍、和/或不大于厚度 $t$ 的五十倍。

[0085] 在一些实施方案中,诸如针对以下讨论的关于图27-30公开的应用,例如,盖玻璃或玻璃陶瓷片500的长度 $l$ 为至少1cm,诸如至少3cm、至少5cm、至少7.5cm、至少20cm、至少50cm,和/或不大于50m,诸如不大于10m、不大于7.5m、不大于5m。在一些此类实施方案中,盖玻璃或玻璃陶瓷片500的宽度 $w$ 为至少1cm,诸如至少3cm、至少5cm、至少7.5cm、至少20cm、至少50cm,和/或不大于50m,诸如不大于10m、不大于7.5m、不大于5m。参考图4,盖玻璃或玻璃陶瓷呈片材500的形式,所述片材500的厚度 $t$ 小于5厘米,诸如2.5cm或更小、1cm或更小、5mm或更小、2.5mm或更小、2mm或更小、1.7mm或更小、1.5mm或更小、1.2mm或更小,或者在考虑的实施方案中甚至是1mm或更小,诸如0.8mm或更小;和/或厚度 $t$ 为至少10 $\mu\text{m}$ ,诸如至少50 $\mu\text{m}$ 、至少100 $\mu\text{m}$ 、至少300 $\mu\text{m}$ 。

[0086] 在其他考虑的实施方案中,盖玻璃或玻璃陶瓷制品的尺寸可以被设置为与本文所公开的不同。在考虑的实施方案中,盖玻璃或玻璃陶瓷制品的长度 $l$ 、宽度 $w$ 和/或厚度 $t$ 可以相对于彼此变化,例如对于更复杂的几何形状(大体参见图30),其中本文公开的尺寸至少适用于具有长度 $l$ 、宽度 $w$ 和厚度 $t$ 的上述定义的对应盖玻璃或玻璃陶瓷制品的各方面。

[0087] 在一些实施方案中,盖玻璃片500的第一表面510或第二表面520中的至少一个具有相对较大的表面积。在各种实施方案中,第一表面510和/或第二表面520的面积为至少100 $\text{mm}^2$ ,诸如至少900 $\text{mm}^2$ 、至少2500 $\text{mm}^2$ 、至少5000 $\text{mm}^2$ 、至少100 $\text{cm}^2$ 、至少900 $\text{cm}^2$ 、至少2500 $\text{cm}^2$ 、至少5000 $\text{cm}^2$ ,和/或不大于2500 $\text{m}^2$ ,诸如不大于100 $\text{m}^2$ 、不大于5000 $\text{cm}^2$ 、不大于2500 $\text{cm}^2$ 、不大于1000 $\text{cm}^2$ 、不大于500 $\text{cm}^2$ 、不大于100 $\text{cm}^2$ 。这样,盖玻璃或玻璃陶瓷片500可具有相对较大的表面积;除了通过本文公开的方法和系统,其可能难以或无法热增强,特别是同时具有本文讨论的盖玻璃片的厚度、表面质量和/或应变均匀性。此外,除了通过本文公开的方法和系统,在不依靠离子交换或盖玻璃类型改变的情况下,可能难以或无法实现应力分布,特别是应力分布的负张应力部分(大体参见图6)。

[0088] 热增强盖璃片压应力和张应力

[0089] 如以上所指出,本文讨论的热增强盖玻璃片可具有出人意料的高表面压应力(例如,在图5所示的区域530、540中)、出人意料的高中心张应力(例如,在图5所示的区域550中)和/或独特的应力分布(见图6)。在考虑到如本文所讨论的盖玻璃片500的低厚度和/或其他独特物理性质(例如,非常低的粗糙度、高平坦度、各种光学性质、假想温度性质等)的情况下,这是特别真实的。

[0090] 通过本文公开的方法和系统形成的盖玻璃的压应力(例如,在图5所示的区域530、540中)可以取决于玻璃厚度 $t$ 而变化。在各种实施方案中,厚度为3mm或更小的盖玻璃(例

如盖玻璃片500)的压应力(例如,表面压应力)如下:至少80MPa、至少100MPa、至少150MPa、至少200MPa、至少250MPa、至少300MPa、至少350MPa、至少400 Mpa和/或不大于1GPa。在考虑的实施方案中,厚度为2mm或更小的盖玻璃的压应力如下:至少80MPa、至少100MPa、至少150MPa、至少175MPa、至少200MPa、至少250MPa、至少300MPa、至少350MPa、至少400Mpa和/或不大于1GPa。在考虑的实施方案中,厚度为1.5mm或更小的盖玻璃的压应力如下:至少80MPa、至少100MPa、至少150MPa、至少175MPa、至少200MPa、至少250MPa、至少300MPa、至少350Mpa和/或不大于1GPa。在考虑的实施方案中,厚度为1mm或更小的盖玻璃的压应力如下:至少80MPa、至少100MPa、至少150MPa、至少175MPa、至少200MPa、至少250MPa、至少300MPa和/或不大于1GPa。在考虑的实施方案中,厚度为0.5mm或更小的盖玻璃的压应力如下:至少50MPa、至少80MPa、至少100MPa、至少150MPa、至少175MPa、至少200MPa、至少250MPa和/或不大于1GPa。

[0091] 在一些实施方案中,通过本文公开的方法和系统(例如,在图5所示的区域550中)形成的盖玻璃中的热致中心张力可以大于40MPa、大于50MPa、大于75MPa、大于100MPa。在其他实施方案中,热致中心张力可以小于300MPa或小于400MPa。在一些实施方案中,热致中心张力可以是约50MPa至约300MPa、约60MPa至约200 MPa、约70MPa至约150MPa、或约80MPa至约140MPa。在一些实施方案中,热增强盖玻璃片具有较高薄度,即是特别薄的。因为可以通过本文讨论的系统和方法施加非常高的传热速率,所以可以在厚度小于0.3mm的SLG片中产生显著的热效应(例如,至少10MPa或甚至至少20MPa的中心张力)。事实上,可以热增强非常薄的片材(即至少薄至0.1mm的片材)。在本文中进一步详细描述了已实现和可实现的、被认为取决于厚度和其他变量的特定热应力水平。

[0092] 参考图6,图4的增强盖玻璃或玻璃陶瓷片500的概念应力曲线560(在室温25°C和标准大气压下)示出在正张应力下的增强盖玻璃或玻璃陶瓷片500的内部部分550、以及在负张应力(例如,正压应力)下的增强盖玻璃或玻璃陶瓷片500的在内部部分550之外并邻接内部部分550的部分530、540。申请人认为,通过限制穿过盖玻璃或玻璃陶瓷片500的开裂的开始和/或传播,负张应力至少部分地加强了增强盖玻璃或玻璃陶瓷片500。

[0093] 据信是本发明技术所特有的,如本文所公开的,在给定增强盖玻璃或玻璃陶瓷片500的相对较大表面积和/或较薄厚度的情况下,应力分布560中的张应力在内部部分550的正张应力与在内部部分550之外并邻接内部部分550的部分530、540的负张应力之间急剧地转变。这种急剧的转变可以被理解为张应力的改变率(即斜率),其可以被表示为应力的大小(例如,100MPa、200MPa、250MPa、300MPa、400MPa,即正张应力 $+\sigma$ 和负张应力 $-\sigma$ 的峰值的差异)除以发生改变的厚度的距离(诸如1mm的距离、诸如500 $\mu\text{m}$ 、250 $\mu\text{m}$ 、100 $\mu\text{m}$ 的距离), (其是用于量化改变率的距离,其可以是制品厚度的一部分,而未必是制品几何形状的大小)。在一些此类实施方案中,张应力的改变不穿过7000MPa除以1mm,诸如不大于5000MPa除以1mm。在考虑的实施方案中,正张应力和负张应力的峰值的差异是至少50MPa,诸如至少100MPa、至少150 MPa、至少200MPa、至少250MPa、至少300MPa、至少400MPa、至少500Mpa、和/或不大于50GPa。在考虑的实施方案中,盖玻璃或玻璃陶瓷片500的峰值负张应力的大小为至少50MPa,诸如至少100MPa、至少150MPa、至少200MPa、至少250MPa、至少300MPa、至少400MPa、至少500MPa。由本文讨论的系统和方法产生的急剧张应力曲线转变被认为指示:针对给定厚度在盖玻璃片表面处实现更高大小的负张应力的能力、和/或制



造更薄盖玻璃制品以实现更高水平的负张应力(诸如以实现如本文所公开的切块的碎裂潜力)的能力。常规的热钢化方法可能无法实现此类急剧张应力曲线。

[0094] 根据一个示例性实施方案,张应力的高改变速率是在应力分布560的厚度方向伸展上持续的上述量值中的至少一个或更大值,即至少盖玻璃片500的2%的厚度,诸如至少5%的厚度、至少10%的厚度、至少15%的厚度、或至少25%的厚度。在考虑的实施方案中,增强深入地延伸到增强盖玻璃或玻璃陶瓷片500中,使得具有高张应力改变速率的厚度方向伸展集中在距离第一表面的厚度的20%与80%之间的深度处,这可以例如进一步区分化学钢化。

[0095] 在至少一些考虑的实施方案中,增强盖玻璃或玻璃陶瓷制品包括其在离子含量方面的组合物改变,概念性地示为图6中的点线562。更具体地,在此类实施方案中,增强盖玻璃或玻璃陶瓷制品500的组合物包括影响应力分布560的交换或注入的离子。在一些此类实施方案中,交换或注入的离子在负张应力下未完全延伸通过增强盖玻璃或玻璃陶瓷制品500的部分530、540,因为负张应力也是本文所公开的热钢化的结果。

[0096] 因此,具有离子交换强度增加的张应力分布560的曲线在曲线切线在不连续或突变564的任一侧上彼此不同的方向上包括不连续或突变564。突变564在负张应力下位于部分530、540内,使得张应力在紧邻不连续或突变564的任一侧上为负。不连续或突变564可对应于不同离子含量的深度,然而在一些此类实施方案中,在离子含量方面,负张应力下的部分530、540的其他部分仍然具有与正张应力下的部分550相同的组合物。

[0097] 换言之,对于至少一些增强盖玻璃或玻璃陶瓷制品500,在有或没有离子交换或植入的情况下,增强盖玻璃或玻璃陶瓷片500的部分530、540中的至少一部分(其在负张应力下并且在内部部分550之外以及邻接内部部分550)的组合物与内部部分550的至少一部分(在正张应力下)的组合物相同。在此类实施方案中,应力分布的至少一些负张应力与增强盖玻璃或玻璃陶瓷片500的组合物(例如,离子组合物)的改变无关。这种结构可以通过提供足够强度来至少在一定程度上简化增强盖玻璃或玻璃陶瓷片500的组合物而不用和/或较少利用化学钢化。此外,由于组合物中的不连续/改变,这种结构可以减小所述增强盖玻璃或玻璃陶瓷片500内的应力集中,从而可减小组合物不连续处的分层和/或开裂的可能性。

#### [0098] 热钢化盖玻璃片破裂性能

[0099] 如果在张应力区域550中存储足够的能量,则盖玻璃在被充分损坏时会像安全玻璃或“切块”一样破裂。如本文所用,当面积为 $25\text{cm}^2$ 的盖玻璃片破裂成40块或更多块时,认为将盖玻璃片切块。在一些实施方案中,切块被用作表示盖玻璃片被“完全钢化”的定性测量(即,对于2mm或更厚的盖玻璃,其中盖玻璃片具有至少65MPa的压应力或至少67MPa的边缘压缩)。在各种实施方案中,盖玻璃片500在张应力区域550中具有足够的张应力,使得一块 $25\text{cm}^2$ 的盖玻璃片500破裂成40片或更多片。

[0100] 参考图7,具有如本文公开的关于盖玻璃或玻璃陶瓷片(诸如片材500)的性质的盖玻璃或玻璃陶瓷制品610已经断裂,例如使用中心冲头或其他仪器和/或大体根据美国国家标准协会(ANSI) Z97.1(冲击试验)和ASTM 1048标准。根据示例性实施方案,盖玻璃或玻璃陶瓷制品610已经被增强到在断裂时发生切块的程度,从而形成多个小颗粒块616(例如,碎片、片)。在一些实施方案中,在其中用锤子或冲头施加冲击以引起盖玻璃开裂成颗

粒片的碎裂测试中,盖玻璃或玻璃陶瓷制品610所具有的热致应力足以在盖玻璃或玻璃陶瓷制品610的50mmx50 mm的区域内产生不小于40个的多个颗粒块616。示出了具有约1cm的金属销长度614的标准办公室图钉612以供参考。

[0101] 根据各种考虑的实施方案,尽管建筑增强玻璃或玻璃陶瓷制品610的厚度较薄,但应力分布(大体参见图6)向增强盖玻璃或玻璃陶瓷制品610赋予高碎裂潜力,使得在断裂时,增强盖玻璃或玻璃陶瓷制品610打碎成特别小的颗粒块616,所述颗粒块在第一表面或第二表面中的任一表面上的面积小于 $90\text{mm}^2$ ,诸如小于 $50\text{mm}^2$ 、诸如小于 $20\text{mm}^2$ 、诸如小于 $10\text{mm}^2$ 、诸如小于 $5\text{mm}^2$ 、和/或至少 $10\mu\text{m}^2$ 。在一些此类实施方案中,增强盖玻璃或玻璃陶瓷制品610的碎裂潜力是使得在增强盖玻璃或玻璃陶瓷制品断裂时,颗粒块616的至少20%(例如,至少50%、至少70%、至少95%)具有上述量之一的第一表面或第二表面中的至少一个的面积。

[0102] 至少部分由于在一些实施方案中可以使用本发明的技术通过本文所公开的张应力来制造的盖玻璃或玻璃陶瓷制品610的特别薄的几何形状,增强盖玻璃或玻璃陶瓷制品610的破裂潜力使得在断裂时,增强盖玻璃或玻璃陶瓷制品610打碎成特别低体积的颗粒块,所述颗粒快的体积小于 $50\text{mm}^3$ ,诸如小于 $40\text{mm}^3$ 、诸如小于 $30\text{mm}^3$ 、诸如小于 $25\text{mm}^3$ ,和/或至少 $50\mu\text{m}^3$ 的体积。

[0103] 至少部分由于在一些实施方案中可以使用本发明的技术通过本文所公开的张应力来制造的盖玻璃或玻璃陶瓷制品610的特别大的面积,增强盖玻璃或玻璃陶瓷制品610的破碎潜力使得在断裂时,增强盖玻璃或玻璃陶瓷制品610打碎成至少100个体积至少为 $50\mu\text{m}^3$ 的颗粒块616,诸如至少200个、至少400个、至少1000个、至少4000个体积至少为 $50\mu\text{m}^3$ 的颗粒块616。

[0104] 现在参考图8和图9,在1.1mm厚的玻璃片上执行实验,构成所述玻璃片的玻璃包括按重量计至少70%的二氧化硅、和/或按重量计至少10%的氧化钠、和/或按重量计至少7%的氧化钙,并且使用本文所公开的设备 and 过程来增强。如图8所示,已经发现每平方厘米玻璃的颗粒块616的数量通常与相应盖玻璃或玻璃陶瓷制品610的中心处的正张应力的大小有关。类似地,如图9所示,基于在淬火期间的玻璃片表面与散热器/气体轴承之间的间隙的尺寸以及基于间隙中使用的气体的导热率还发现相应盖玻璃或玻璃陶瓷制品610的破碎潜力与以下有关:热区中的玻璃的温度(例如参见图21、图22和图23)、以及在淬火期间有效地施加到盖玻璃表面的计算的预期传热系数(h)(以 $\text{cal}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot ^\circ\text{C}$ (公制单位 $\text{watt}/\text{m}^2 \cdot ^\circ\text{K}$ )为单位)。

[0105] 热钢化盖玻璃片假想温度

[0106] 在各种实施方案中,通过本文讨论的系统和方法形成的热增强盖玻璃片(例如,盖玻璃片500)具有高假想温度。将理解的是,在各种实施方案中,本文讨论的盖玻璃材料的高假想温度与盖玻璃片500的高钢化水平、高中心张应力和/或高表面压应力相关。可以通过任何合适的方法(包括差示扫描量热法、布里渊光谱法或拉曼光谱法)来确定表面假想温度。

[0107] 根据示例性实施方案,盖玻璃或玻璃陶瓷片500的一部分(诸如在第一表面510和/或第二表面520处或附近)具有特别高的假想温度,诸如至少 $500^\circ\text{C}$ 、诸如至少 $600^\circ\text{C}$ 、或者在一些实施方案中甚至至少 $700^\circ\text{C}$ (诸如对于钠钙玻璃)。根据示例性实施方案,盖玻璃或

玻璃陶瓷片500的一部分(诸如在第一表面510和/或第二表面520处或附近)相对于相同化学组合物的退火玻璃具有特别高的假想温度,诸如至少10°C以上,至少30°C以上、至少50°C以上、至少70°C以上、或甚至至少100°C以上。通过目前公开的发明技术可以实现高假想温度,这至少部分是由于增强系统中的从热区到冷却区的快速转变(例如,参见图21、图22和图23)。申请人认为高假想温度可以对应于玻璃抗破坏性的增加或与玻璃抗破坏性的增加相关。

[0108] 在确定表面假想温度的一些方法中,可能需要打破玻璃以减轻由热增强过程引起的“钢化应力”以便以合理的准确度测量假想温度。众所周知的是,通过拉曼光谱分析法测量的特征结构带以受控方式相对于假想温度以及相对于硅酸盐玻璃中的外加应力而偏移。如果钢化应力是已知的,则该偏移可以用于非破坏性地测量热增强盖玻璃片的假想温度。

[0109] 总体参考图10,钢化方法若干示例性盖玻璃制品的假想温度的确定。在D.R Tallant、T.A.Michalske和W.L.Smith的“The effects of tensile stress on the Raman spectrum of silica glass”*J.Non-Cryst.Solids*,106 380-383(1988)中报道了应力对二氧化硅玻璃的拉曼光谱的影响。具有65重量%或更高的二氧化硅的商用玻璃具有基本上相同的响应。尽管所报道的应力响应是针对单轴应力,但在单轴应力状态(诸如在钢化玻璃中观察到的应力状态)的情况下, $\sigma_{xx} = \sigma_{yy}$ ,可以预料该峰值的偏移量是通过单轴应力预料的偏移量的两倍。钠钙玻璃和玻璃2中的1090 $\text{cm}^{-1}$ 附近的峰值对应于石英玻璃中观察到的1050 $\text{cm}^{-1}$ 的峰值。应力对二氧化硅中的1050 $\text{cm}^{-1}$ 的峰值的影响以及对SLG和其他硅酸盐玻璃中的对应峰值的影响可以通过等式a)  $\omega(\text{cm}^{-1}) = 1054.93 - 0.00232\sigma$ 来表示为以MPa为单位的应力 $\sigma$ 的函数。

[0110] 根据拉曼谱带位置产生校准曲线,作为SLG和另一种玻璃(玻璃2)的假想温度的函数。对玻璃样品进行不同时间的热处理,所述时间比通过 $\tau = 10 * \eta / G$ 计算的结构弛豫时间长2-3倍,其中 $\eta$ 是粘度并且 $G$ 是剪切模量。在热处理之后,将玻璃在水中淬火以便将假想温度冻结在热处理温度。然后,在200-1800 $\text{cm}^{-1}$ 的范围内使用442nm的激光、10-30s的曝光时间和100%的功率,在50x的放大率和1-2 $\mu\text{m}$ 的光斑尺寸下,通过显微拉曼光谱分析法来测量玻璃表面。在这种情况下,使用计算机软件(Renishaw WIRE 4.1版)来匹配1000-1200 $\text{cm}^{-1}$ 下的峰值位置。通过等式b)  $\omega(\text{cm}^{-1}) = 1110.66 - 0.0282 \cdot T_f$ 给出了在空气侧的SLG中测量的1090 $\text{cm}^{-1}$ 拉曼峰值的良好拟合(作为假想温度 $T_f$ (以°C为单位)的函数)。对于玻璃2,通过等式c)  $\omega(\text{cm}^{-1}) = 1102.00 - 0.0231 \cdot T_f$ 给出了良好拟合。

[0111] 通过使用等式a)、b)和c)中建立的关系,可以将盖玻璃的假想温度表示为测量的拉曼峰值位置与由表面压应力引起的校正因数的函数。100MPa的压应力 $\sigma_c$ 使拉曼谱带位置偏移,相当于假想温度的约15至20摄氏度的减小。以下公式适用于SLG:

$$[0112] \quad T_f(\text{°C}) = \left[ \frac{\omega(\text{cm}^{-1}) - 1110.66(\text{cm}^{-1})}{-0.0282(\frac{\text{cm}^{-1}}{\text{°C}})} \right] + 2[0.082 * \sigma_c(\text{MPa})] \quad (1)$$

[0113] 适用于玻璃2的等式是:

$$[0114] \quad T_f(^{\circ}\text{C}) = \left[ \frac{\omega(\text{cm}^{-1}) - 1102(\text{cm}^{-1})}{-0.0231(\frac{\text{cm}^{-1}}{^{\circ}\text{C}})} \right] + 2[0.0996 * \sigma_c(\text{MPa})] \quad (2)$$

[0115] 在这些等式中， $\omega$  是针对  $1090\text{cm}^{-1}$  附近的峰值的测量峰值波数， $\sigma_c$  是通过任何合适技术测量的表面压应力，从而产生以  $^{\circ}\text{C}$  为单位的假想温度的应力校正测量值。作为与所确定的假想温度相关的增加的抗破坏性的演示，制备了四块玻璃片样品，通过常规钢化方法将两个  $6\text{mm}$  的钠钙玻璃 (SLG) 片制备为约  $70\text{MPa}$  和  $110\text{MPa}$  的表面压应力 (CS)，并且通过本文公开的方法和系统将两个  $1.1\text{mm}$  的 SLG 片制备为大致相同水平的 CS。两个附加的片材作为对照，每个片材有各自的厚度。每个试验片材的表面都承受标准维氏压痕。施加不同水平的力，每次持续  $15$  秒，并且等待  $24$  小时后，分别检查压痕。如表 I 所示，针对每个样品确定  $50\%$  开裂阈值 (被限定为所出现的开裂的平均数量是趋向引发开裂的压头的四个点中的两个点的载荷)。

[0116] 表 I 表示通过常规对流气体钢化处理的 SLG 的维氏裂纹萌生阈值 (反映在  $6\text{mm}$  的片材中) 与退火或即将交付的 SLG 片的维氏裂纹萌生阈值基本相同，即从零牛与一牛 (N) 之间上升到约一牛到小于两牛。这与表面假想温度 ( $T_{fs}$  或  $T_{f_{\text{表面}}}$ ) 相对于通过常规钢化提供的玻璃化转变温度 ( $T_g = 550^{\circ}\text{C}$ ，对于 SLG，定义为  $\eta = 10^{12-13.3}$  泊) 的约  $25^{\circ}\text{C}$  至  $35^{\circ}\text{C}$  的相对适中上升相关。相比之下，通过使用本方法和系统进行钢化，维氏裂纹萌生阈值提高到大于  $10\text{N}$ ，比通过常规钢化赋予的维氏抗破坏性增加了  $10$  倍。在所体现的玻璃中， $T_{fs}$  减  $T_g$  为至少  $50^{\circ}\text{C}$ 、或至少  $75^{\circ}\text{C}$ 、或至少  $90^{\circ}\text{C}$ 、或在从约  $75^{\circ}\text{C}$  至  $100^{\circ}\text{C}$  的范围内。即使在包括更低水平的热增强的实施方案中，所体现的玻璃仍然可以例如提供增加的阻力 (诸如  $5\text{N}$  的水平) 在某些考虑的实施方案中，在  $15$  秒的维氏裂纹萌生测试之后的  $50\%$  开裂阈值可以等于或大于  $5\text{N}$ 、 $10\text{N}$ 、 $20\text{N}$  或  $30\text{N}$ 。

样品	厚度 (mm)	CS (MPa)	表面 $T_f (^{\circ}\text{C})$	开裂阈值 (N)
对照	1.1	退火	$\sim T_g (550)$	0 - 1
对照	6	退火	$\sim T_g (550)$	0 - 1
薄低强度	1.1	-72	626	10-20
厚低强度	6	-66	575	1 -2
薄中等强度	1.1	-106	642	10-20
厚中等强度	6	-114	586	1 -2

[0118] 以下的无量纲假想温度参数  $\theta$  可以用于在所产生的假想温度方面比较热增强方法的相对性能。在这种情况下，在表面假想温度  $\theta_s$  方面给出：

$$[0119] \quad \theta_s = (T_{fs} - T_{\text{退火}}) / (T_{\text{软化}} - T_{\text{退火}}) \quad (3)$$

[0120] 其中  $T_{fs}$  是表面假想温度， $T_{\text{退火}}$  (粘度  $\eta = 10^{13.2}$  泊下的玻璃温度) 是退火点，并且  $T_{\text{软化}}$  (粘度  $\eta = 10^{7.6}$  泊下的玻璃温度) 是片材玻璃的软化点。图 10 是取决于在两个不同玻璃的热增强期间施加的传热速率  $h$  的测量的表面假想温度的  $\theta_s$  的曲线图。如图 10 所示，两种不同玻璃的结果彼此相当接近地叠加。这意味着参数  $\theta$  提供用于直接比较不同玻璃的假想温度的手段，与生产它们所需的传热速率  $h$  相关。每个  $h$  下的结果的垂直范围对应于淬火开始时的初始温度  $T_0$  的变化。在实施方案中，参数  $\theta_s$  包括从约 (例如，加或减  $10\%$ )  $0.2$  至约  $0.9$ 、或  $0.21$  至  $0.09$ 、或  $0.22$  至  $0.09$ 、或  $0.23$  至  $0.09$ 、或  $0.24$  至  $0.09$ 、或  $0.25$  至  $0.09$ 、或  $0.30$

至0.09、或0.40至0.09、或0.5至0.9、或0.51至0.9、或0.52至0.9、或0.53至0.9、或0.54至0.9、或0.54至0.9、或0.55至0.9、或0.6至0.9、或甚至0.65至0.9。

[0121] 热钢化盖玻璃片回火性参数

[0122] 在各种实施方案中,通过本文讨论的系统和方法形成的热增强盖玻璃片(例如,盖玻璃片500)具有高回火性和/或传热值。玻璃的“特定热应力”由下式给出:

$$[0123] \quad \frac{\alpha \cdot E}{1 - \mu} \quad (4)$$

[0124] 其中 $\alpha$ 是玻璃的(低温线性)CTE, $E$ 是玻璃材料的弹性模量,并且 $\mu$ 是玻璃材料的泊松比。该值用于指示在承受温度梯度时给定玻璃组合物内产生的应力水平。它也可以用作热“回火性”的估计量。然而,在较高传热速率下(例如像在约 $800\text{W}/\text{m}^2\text{K}$ 及以上),玻璃的高温或“液相线”CTE开始影响钢化性能。因此,在此类条件下,基于对粘度曲线上的变化的CTE值的积分的近似,发现回火性参数 $\Psi$ 是有用的:

$$[0125] \quad \Psi = E \cdot [T_{\text{应变}} \cdot \alpha_{\text{CTE}}^{\text{S}} + \alpha_{\text{CTE}}^{\text{L}} \cdot (T_{\text{软化}} - T_{\text{应变}})] \quad (5)$$

[0126] 其中 $\alpha_{\text{CTE}}^{\text{S}}$ 是以 $1/^\circ\text{C}$  ( $^\circ\text{C}^{-1}$ )表示的低温线性CTE(相当于玻璃从 $0-300^\circ\text{C}$ 的平均线性膨胀系数), $\alpha_{\text{CTE}}^{\text{L}}$ 是以 $1/^\circ\text{C}$  ( $^\circ\text{C}^{-1}$ )表示的高温线性CTE(相当于观察的在玻璃化转变点与软化点之间某处要发生的高温平台值), $E$ 是以GPa(非MPa)表示的玻璃弹性模量(其允许(无量纲)参数 $\Psi$ 的值的范围通常在0与1之间), $T_{\text{应变}}$ 是以 $^\circ\text{C}$ 表示的玻璃应变点温度(粘度 $\eta=10^{14.7}$ 泊下的玻璃温度),并且 $T_{\text{软化}}$ 是以 $^\circ\text{C}$ 表示的玻璃软化点(粘度 $\eta=10^{7.6}$ 泊下的玻璃温度)。

[0127] 针对具有不同性质的玻璃,对热增强方法和所得的表面压应力进行建模以确定钢化参数 $\Psi$ 。在 $10^{8.2}$ 泊的相同起始粘度下以及在不同传热系数下对玻璃进行建模。表II中表示各种玻璃的性质、以及在 $10^{8.2}$ 泊下的每种玻璃的温度、以及每种玻璃的回火性参数 $\Psi$ 的计算值。

[0128] 表II

[0129]

玻璃	模量	CTE低	CTE高	$10^{8.2}$ 泊 $^\circ\text{C}$	软化点 $^\circ\text{C}$	应变点 $^\circ\text{C}$	$\Psi$
SLG	72	8.8	27.61	705	728	507	0.76
2	73.3	8.53	20.49	813	837	553	0.77
3	65.5	8.26	26	821	862	549	0.83
4	65	8.69	20.2	864	912	608	0.74
5	63.9	10.61	22	849	884	557	0.84
6	58.26	3.5	20.2	842	876	557	0.49
7	73.6	3.6	13.3	929	963	708	0.44
8	81.1	3.86	12.13	968	995	749	0.48

[0130] 表II中的结果表明 $\Psi$ 与玻璃的热增强性能成比例。在图11中进一步示出这种相关性,这提供高传热速率( $2093\text{W}/\text{m}^2\text{K}$  ( $0.05\text{cal}/\text{s} \cdot \text{cm}^2 \cdot ^\circ\text{C}$ ))的传热系数和仅1mm的玻璃片厚度的具体实例。如图所示,七种不同的玻璃的所得压应力的变化与建议的回火性参数 $\Psi$ 的变化很相关。

[0131] 热盖建筑玻璃片传热系数以及与表面压应力和中心应力的关系

[0132] 在另一个方面中,已经发现,对于任何玻璃,在传热系数h的任何给定值(以 cal/cm<sup>2</sup>-s-°C表示)下,可以通过双曲线拟合表面压应力( $\sigma_{CS}$ ,以MPa为单位)相对厚度(t,以mm为单位)(在0mm至6mm的范围内)的曲线,其中 $P_1$ 和 $P_2$ 是h的函数,使得:

$$[0133] \quad \sigma_{CS}(\text{玻璃}, h, t) = C(h, t) * \Psi(\text{玻璃}) = \frac{P_1(h) * t}{(P_2(h) + t)} * \Psi(\text{玻璃}) \quad (6)$$

[0134] 或将 $\Psi$ 代入表达式,压缩应力 $\sigma_{cs}$ (Glass, h, t)的曲线由下式给出:

$$[0135] \quad \frac{P_1(h) * t}{(P_2(h) + t)} * E * [T_{\text{应变}} * \alpha_{CTE}^S + \alpha_{CTE}^L * (T_{\text{软化}} - T_{\text{应变}})] \quad (7)$$

[0136] 其中上述(6)或(7)中的常数 $P_1$ 、 $P_2$ 各自是传热值h的连续函数,由下式给出:

$$[0137] \quad P_1 = 910.2 - 259.2 * \exp\left(-\frac{h}{0.143}\right) \quad (8)$$

[0138] 以及

$$[0139] \quad P_2 = 2.53 + \frac{23.65}{\left(1 + \left(\frac{h}{0.00738}\right)^{1.58}\right)} \quad (9)$$

[0140] 在图12和图13中,常数 $P_1$ 、 $P_2$ 分别被绘制为h的函数。因此,通过在上面的表达式(6)或(7)中使用给定h的 $P_1$ 的值以及该相同h的对应 $P_2$ ,指定了对应于在该h下可获得的表面压应力(CS)的曲线,其作为厚度t的函数。

[0141] 在一些实施方案中,通过简单地将在相同传导下预测的压应力除以2,可以使用类似的表达式来预测热增强盖玻璃片的中心张力(CT)(特别是厚度等于或小于6mm)以及热传递系数(诸如800W/m<sup>2</sup>K以上)。因此,预期的中心张力可由下式给出:

$$[0142] \quad \frac{P_{1CT}(h_{CT}) * t}{(P_{2CT}(h_{CT}) + t)} * E * [T_{\text{应变}} * \alpha_{CTE}^S + \alpha_{CTE}^L * (T_{\text{软化}} - T_{\text{应变}})] \quad (10)$$

[0143] 其中 $P_{1CT}$ 和 $P_{2CT}$ 如下给出:

$$[0144] \quad P_{1CT} = 910.2 - 259.2 * \exp\left(-\frac{h_{CT}}{0.143}\right) \quad (11)$$

[0145] 以及

$$[0146] \quad P_{2CT} = 2.53 + \frac{23.65}{\left(1 + \left(\frac{h_{CT}}{0.00738}\right)^{1.58}\right)} \quad (12)$$

[0147] 在一些实施方案中,对于给定的热增强物理实例,h和 $h_{CT}$ 可以具有相同的值。然而,在一些实施方案中,它们可以变化,并且提供单独变量并允许它们之间的变化允许(在描述性能曲线内)捕捉2:1CS/CT的典型比率不成立的实例。

[0148] 目前公开的方法和系统的一个或多个实施方案已经在表III所示的所有传热速率值(h和 $h_{CT}$ )下产生了热增强SLG片。

[0149] 表III

根据示例性实施方案的 $h$ 值和 $h_{CT}$ 值					
cal/s·cm <sup>2</sup> ·°C	W/m <sup>2</sup> K	cal/s·cm <sup>2</sup> ·°C	W/m <sup>2</sup> K	cal/s·cm <sup>2</sup> ·°C	W/m <sup>2</sup> K
0.010	418.68	0.042	1758.456	0.070	2930.76
0.013	544.284	0.045	1884.06	0.071	2972.628
0.018	753.624	0.047	1967.796	0.078	3265.704
0.019	795.492	0.048	2009.664	0.080	3349.44
0.020	837.36	0.049	2051.532	0.081	3391.308
0.021	879.228	0.050	2093.4	0.082	3433.176
0.022	921.096	0.051	2135.268	0.095	3977.46
0.023	962.964	0.052	2177.136	0.096	4019.328
0.027	1130.436	0.053	2219.004	0.102	4270.536
0.028	1172.304	0.054	2260.872	0.104	4354.272
0.029	1214.172	0.055	2302.74	0.105	4396.14
0.030	1256.04	0.060	2512.08	0.127	5317.236
0.031	1297.908	0.061	2553.948	0.144	6028.992
0.033	1381.644	0.062	2595.816	0.148	6196.464
0.034	1423.512	0.063	2637.684	0.149	6238.332
0.038	1590.984	0.065	2721.42	0.184	7703.712
0.040	1674.72	0.067	2805.156		
0.041	1716.588	0.069	2888.892		

[0151] 在一些实施方案中,传热值速率( $h$ 和 $h_{CT}$ ) 可以从约0.024至约0.15、约0.026至约0.10、或约0.026至约0.075cal/s·cm<sup>2</sup>·°C。

[0152] 图14示出取决于厚度 $t$ (以mm为单位)的玻璃片表面压缩的以MPa为单位的新开放性空间,通过根据以上等式6-9的 $h$ 的选定值 $C(h, t) \cdot \Psi$ (SLG)的图,其中 $\Psi$ (SLG)对应于表II中SLG的 $\Psi$ 值。标记为GC的迹线表示通过气体对流钢化可实现的SLG片的最大应力相对薄度的估计范围,即0.02cal/s·cm<sup>2</sup>·°C(或840W/m<sup>2</sup>K)到0.03 cal/s·cm<sup>2</sup>·°C或1250W/m<sup>2</sup>K,假定在该方法中可以在10泊的加热玻璃粘度或约704°C(高于对流气体方法的能力)下使用这些传热系数水平。

[0153] 基于气体对流钢化过程的最高报告片材CS值的实例由图例中标记为气体的三角形标记示出。值601表示商用设备的广告产品性能能力,而值602基于在玻璃加工会议上的口头报告。标记为LC的迹线表示估计为可通过液体接触钢化实现的SLG片的最大应力相对薄度的曲线,由0.0625cal/s·cm<sup>2</sup>·°C(或大约2600W/m<sup>2</sup>K)的传热速率 $h$ 给出,还假定在10<sup>8.2</sup>泊或约704°C的初始加热玻璃粘度下进行处理。基于液体接触钢化方法的最高报告片材CS值的实例由图例中标记为液体的圆圈标记示出。在2mm厚度下的两个值中的较高者基于硼硅酸盐盖玻璃片的钢化报告,并且已经通过 $(\Psi_{SLG})/(\Psi_{borosilicate})$ 针对图缩放所实现的应力以进行缩放直接比较。

[0154] 标记为704的迹线表示在0.20cal/s·cm<sup>2</sup>·°C(或约8370W/m<sup>2</sup>K)的传热速率以及704°C的起始温度(即将淬火之前)下的通过当前公开的方法和系统的一个或多个实施方案可实现的应力。由此可实现的盖玻璃片上的应力水平表示与液体钢化强度水平几乎相同的改进范围,因为液体钢化表示现有技术的气体对流钢化。但是标记为704的迹线不是上限-实施方案已经被示为该值以上是可行的,因为在甚至较高温度下(在盖玻璃的较低粘度下)对小间隙气体轴承热增强的形状和平坦度的良好控制。标记为730的迹线示出在730°C(非常接近或高于盖玻璃软化点)的SLG片材起始温度下通过0.20 cal/s·cm<sup>2</sup>·°C

(或约8370W/m<sup>2</sup>K)的传热速率实现的一些附加增强性能。由此实现压应力的显著改进并且由此实现盖玻璃片强度的显著改进,特别是通过高传热速率的组合以及使用通过对密闭气体轴承中的片材平坦度和形状的良好处理和实现的高初始温度,并且这种改进在2mm和以下的厚度特别显著。

[0155] 图15示出在2mm及以下的上述图14的迹线,但是压应力作为针对通过本公开的一个或多个实施方案产生的钢化盖玻璃片的选定实例绘制的厚度的函数,显示了通过本公开实现的热增强水平和薄度的极端组合。

[0156] 具有低表面粗糙度和高平坦度的热钢化盖玻璃片

[0157] 在各种实施方案中,本文公开的热增强盖玻璃片(诸如片材500)具有高的热应力和低的已形成表面粗糙度。本文公开的过程和方法可以热增强盖玻璃片而不增加已形成表面的表面粗糙度。例如,在处理之前和之后,通过原子力显微镜(AFM)对进入的浮法盖玻璃空气侧表面和进入的熔合成形的盖玻璃表面进行表征。对于进入的1.1mm的钠钙浮法盖玻璃,R<sub>a</sub>表面粗糙度小于1nm(0.6-0.7nm),并且根据本方法,R<sub>a</sub>表面粗糙度不通过热增强而增加。类似地,根据本公开,通过热增强来保持1.1mm的熔成形盖玻璃片的R<sub>a</sub>表面粗糙度小于0.3nm(0.2-0.3)。因此,至少在10μm x 10μm的面积上,热增强盖玻璃片在至少第一表面上的表面粗糙度(即R<sub>a</sub>粗糙度)的范围是从0.2nm至1.5 nm、0.2nm至2.0nm、0.2nm至0.7nm、0.2nm至0.4nm,甚至诸如0.2nm至0.3nm。在示例性实施方案中,可以在10μm x 10μm的面积上测量表面粗糙度,或者在一些实施方案中,可以在15μm x 15μm的面积上测量表面粗糙度。

[0158] 在一些考虑的实施方案中,本文公开的热增强盖玻璃片既具有高的热应力又具有低的已成形表面粗糙度和/或涂覆表面。本文公开的过程和方法可以热增强盖玻璃片,而不增加盖玻璃片的平滑的已形成或已交付表面的表面粗糙度,并且同样不损伤敏感的低辐射涂层或防反射涂层或其他涂层。在处理之前和之后,通过原子力显微镜(AFM)对进入的浮法盖玻璃空气侧表面和进入的熔合成形的盖玻璃表面进行表征。R<sub>a</sub>表面粗糙度小于1nm(诸如0.6nm至0.7nm)以用于在1.1mm的钠钙浮法盖玻璃的空气侧上进入并且根据本公开不通过热增强而增加。R<sub>a</sub>表面粗糙度小于0.3nm(诸如0.2nm至0.3 nm)以用于在1.1mm的熔成形盖玻璃片材上进入并且同样根据本公开不通过热增强而增加。因此,在考虑的实施方案中,根据本公开,热增强盖玻璃片在至少第一表面上具有在至少0.2nm范围内的表面粗糙度和/或不大于1.5nm(诸如不大于0.7nm,诸如不大于0.4nm、或甚至诸如不大于0.3nm)的R<sub>a</sub>粗糙度;或者具有热增强片材,所述热增强片材在其上具有可在增强之前施加的类型的涂层;或者具有这些低粗糙度值和涂层的组合,是从与作为起始材料的对应盖玻璃片一起使用的本发明方法获得的。申请人的理解是,表面质量和/或表面涂层的这种保存先前需要使用对流气体钢化或者可能需要低传热液体钢化过程,这相对于通过当前过程和方法可用的总范围产生有限的热增强效应。

[0159] 在另一个实施方案中,本文描述的热增强盖玻璃片具有高平坦度。在各种实施方案中,本文讨论的增强系统利用受控气体轴承以便在运输和加热期间支撑盖玻璃材料,并且在一些实施方案中,可以用于辅助控制和/或改进盖玻璃片的平坦度,从而导致比先前可获得的更高的平坦度,特别是对于薄的和/或高度增强的盖玻璃片。例如,可以增强至少0.6mm的片材,同时改进后增强的平坦度。本文体现的热增强盖玻璃片的平坦度可以包括:



沿着其第一表面或第二表面之一的任何50mm长度的100 $\mu\text{m}$ 或更小的总指示器跳动(TIR)、在第一表面或第二表面之一上的50mm长度内的300 $\mu\text{m}$ 或更小的TIR、在第一表面或第二表面之一上的50mm长度内的200 $\mu\text{m}$ 或更小的TIR、100 $\mu\text{m}$ 或更小的TIR,或70 $\mu\text{m}$ 或更小的TIR。在示例性实施方案中,沿着玻璃片的任何50mm或更小的轮廓测量平坦度。在考虑的实施方案中,具有本文公开的厚度的片材在第一表面或第二表面之一上的20mm长度内的平坦度是200 $\mu\text{m}$ 或更小的TIR,诸如平坦度是100 $\mu\text{m}$ 或更小的TIR,平坦度是70 $\mu\text{m}$ 或更小的TIR,平坦度是50 $\mu\text{m}$ 或更小的TIR。

[0160] 根据考虑的实施方案,本文讨论的增强盖玻璃或玻璃陶瓷制品(例如,图4所示的盖玻璃片500)具有高度尺寸一致性,使得沿着主体522的1cm的长度方向伸展的其厚度 $t$ 的改变不大于50 $\mu\text{m}$ ,诸如不大于10 $\mu\text{m}$ 、不大于5 $\mu\text{m}$ 、不大于2 $\mu\text{m}$ 。由于实际考虑(诸如冷却板对准和/或可能扭曲大小的表面不规则性),如本文所公开的,对于给定的厚度、面积和/或负张应力大小,这种尺寸一致性可能是通过固体淬火不可实现的。

[0161] 根据考虑的实施方案,本文讨论的增强盖玻璃或玻璃陶瓷制品具有至少一个主表面(例如,图4中增强盖玻璃或玻璃陶瓷片500的第一表面510和第二表面520),其是平坦的,使得沿其长度方向的1cm的分布保持在直线的50 $\mu\text{m}$ 内,诸如在20 $\mu\text{m}$ 、10 $\mu\text{m}$ 、5 $\mu\text{m}$ 、2 $\mu\text{m}$ 内;和/或沿其宽度方向的1cm的分布保持在直线的50 $\mu\text{m}$ 以内,诸如20 $\mu\text{m}$ 、10 $\mu\text{m}$ 、5 $\mu\text{m}$ 、2 $\mu\text{m}$ 内。由于实际考虑(诸如由于流体的对流和相关力而在这些方法中增强的盖玻璃的翘曲或弯曲),如本文所公开的,对于给定的厚度、面积和/或负张应力大小,这种高平坦度可能是通过液体淬火不可实现的。

#### [0162] 热增强盖玻璃片CTE

[0163] 另一方面包括热增强的低热膨胀系数(CTE)盖玻璃片。如以上讨论的(例如参见等式7和10),热增强效应显著取决于构成盖玻璃片的盖玻璃的CTE。然而,低CTE玻璃的热增强可以提供具有有利性质的增强玻璃组合物,所述有利性质诸如增加的耐化学性,或由于低碱含量而产生的与电子装置更好的兼容性。CTE为65、60、55、50、45、40和甚至 $35 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 及以下的盖玻璃片能够具有像安全玻璃一样的破裂图案(“切块”),其厚度小于4mm、小于3.5mm、小于3mm、甚至小于2mm。可以使用本文所述的方法来增强CTE值为 $40 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 及以下的盖玻璃。在相同厚度下,通过本文处讨论的系统和方法增强的这种低CTE玻璃可以具有与通过常规商业(气体对流)过程增强的SLG片类似的表面压缩。在一些实施方案中,对于具有以下厚度的盖玻璃片:不大于1cm、不大于5mm、不大于3mm、不大于2mm、不大于1.5mm、不大于1mm、不大于0.75mm、不大于0.5mm、不大于0.3mm、不大于0.2mm或不大于0.1mm,低CTE玻璃的压应力可以包括至少50MPa、至少100MPa、至少125MPa、至少150MPa、至少200MPa、至少250MPa、至少300MPa或至少400MPa。

[0164] 根据本公开形成的盖玻璃片在消费者电子装置中具有多种应用,例如在电子装置、移动电话、便携式媒体播放器、电视机、笔记本电脑、手表、家用电器、平板计算机显示器中以及在层压材料(诸如各种消费者电子装置中使用的玻璃-夹层-玻璃层压材料)中。可生产强度更大且更薄的层压材料,从而减轻重量和节约成本,并提高燃料效率。理想地,热增强薄片材可以被冷弯并且被层压到形成的较厚玻璃,从而提供简单且可靠的制造过程而不需要薄片材的任何热成形。

#### [0165] 热钢化盖玻璃片的Alpha

[0166] 以下的表IV表示通过本公开的方法获得的结果(在表中标识为“方法源”I)以及品质因数Alpha,其作为钢化过程中获得的热交换系数的粗略量度。Alpha由下式给出:

$$[0167] \quad \text{Alpha} = \frac{CS}{(t \cdot \text{CTE} \cdot E)} \quad (13)$$

[0168] 其中CS是物理压应力(以MPa为单位),t是以毫米为单位的厚度,CTE是以 $^{\circ}\text{C}^{-1}$ 为单位的热膨胀系数,并且E是以(MPa)为单位的玻璃弹性,并且产出的单位为 $^{\circ}\text{C}/\text{mm}$ 。

[0169] 表IV

样品号	方法源	玻璃	厚度(mm)	CS (MPa)	GTE (1/C)	E (MPa)**	Alpha (C/mm)
[0170] 1	I	SLG	1.84	150	9.20E-06	68900	129
2	I	SLG	1.84	172	9.20E-06	68900	147
3	I	SLG	1.07	190	9.20E-06	68900	280

[0171] 样品1和样品3是从所公开的方法获得的可重复值,样品1使用空气作为过程中的气体并且样品3使用氦气作为过程中的气体。样品2表示在本过程中使用空气的“冠军”值,即迄今为止不可靠重复。通过本公开的方法处理的盖玻璃样品(样品1-3)全部在 $117^{\circ}\text{C}/\text{mm}$ 处超过Alpha。申请人认为,随着玻璃厚度降低,Alpha与厚度的斜率可能具有降低的固有倾向。本文公开的玻璃所具有的Alpha大于 $20t+77$ ,其中t是盖玻璃的厚度,在一些实施方案中,以mm为单位。

[0172] 热增强系统和过程

[0173] 在各种实施方案中,用于增强盖玻璃片的过程包括将盖玻璃片(诸如盖玻璃片500)的至少一部分支撑或引导到冷却或淬火区,在所述冷却或淬火区中片材被快速冷却,从而产生具有本文讨论的一种或多种性质的增强盖玻璃片。在各种实施方案中,盖玻璃片至少部分通过递送到盖玻璃片表面与一个或多个散热器之间的间隙的气体的流动或压力支撑。一般而言,当片材移动到冷却区中时,玻璃片的温度高于玻璃的转变温度,并且在各种实施方案中,盖玻璃片在冷却区内通过导热冷却而不是通过对流冷却。传导是通过相邻分子之间的交互来传递能量的传热过程,并且对流是通过流体(例如,空气、氦气等)的运动来传递能量的传热过程,诸如其中加热的流体从热源移开并且被更冷的流体替代。因此,本系统与常规的基于对流的玻璃增强/钢化系统明显不同,在所述常规系统中玻璃片的冷却期间的主要传热模式是对流。

[0174] 在一些实施方案中,用于增强盖玻璃片的过程包括在热区中加热盖玻璃片以及然后在冷却区中冷却盖玻璃片。盖玻璃片所具有的转变温度是盖玻璃粘度值为 $\eta=10^{12}-10^{13.3}$ 泊的温度。将盖玻璃充分加热以便使盖玻璃片高于转变温度,然后将盖玻璃移动到冷却区中。任选地,盖玻璃可以通过转变区从热区转变到冷却区。在冷却区中,盖玻璃片表面定位在散热器附近,在盖玻璃片的任一侧上有一个散热器,其中在一个盖玻璃表面与散热器的相对表面之间各自具有间隙。通过散热器中的多个孔口将气体递送到间隙中,并且在一些实施方案中,该递送的气体形成空气轴承,所述空气轴承在散热器之间支撑盖玻璃以使得盖玻璃表面不与散热器接触。在冷却区内,盖玻璃片通过传导冷却而不是通过对流冷却,并且被充分冷却以固定或产生片材的热致表面压缩和热致中心张力,其提供如本文所讨论的增加的强度。在各种实施方案中,通过在冷却区内具有非常低的间隙尺寸来实现主要通过传导的冷却,使得盖玻璃片接近但不接触散热器的相对表面。

[0175] 用于实现所描述的过程的设备可以包括用于将盖玻璃片加热到转变温度以上的温度的加热区、以及用于冷却加热的盖玻璃片以提供增强的盖玻璃片的冷却区。设备可以在加热区与冷却区之间包括任选的过渡区。冷却区可以包括散热器,所述散热器具有限定间隙的一对相对表面,在所述间隙内接收加热的盖玻璃片。冷却区可以包括设置在该间隙的相对侧上的一对气体轴承,其用于将盖玻璃片支撑在间隙内。间隙可以被配置成通过传导而不是通过对流来冷却加热的盖玻璃片。在一些实施方案中,气体轴承可以包括用于将气体递送到间隙的多个孔口,并且气体轴承表面充当散热器,能够通过传导而不是通过对流从加热的盖玻璃片传导走热量。

[0176] 本文公开的增强方法和设备(大体参见图21-25)允许通过本发明的热钢化形式来增强盖玻璃或玻璃陶瓷制品(大体参见图4-7和图27-30)。所述方法允许陡峭的张应力相对厚度/深度曲线(大体参见图6),特别是在盖玻璃或玻璃陶瓷制品表面附近的斜率中的陡峭,这使得能够针对相应制品表面附近的给定厚度将盖玻璃或玻璃陶瓷制品增强到特别高水平的负张应力,而不需要通过离子交换或层压不同玻璃来增强。然而,在一些实施方案中,本文公开的热钢化过程可以用离子交换来增强或者应用于玻璃-玻璃层压。本文公开的热钢化方法使得在大面积制品(例如,片材)中实现特别高水平的增强,所述大面积制品对于通过常规热钢化方法的增强来说可能过大,诸如由于接触淬火设备的对准限制、常规对流系统的冷却速率限制、和/或与液体淬火钢化相关联的翘曲损坏。本文所公开的方法独特地允许在特别薄的片材中的高水平的增强,所述薄片材对于通过常规钢化方法的增强来说可能过薄,诸如由于对增强方法期间的薄盖玻璃或玻璃陶瓷制品的破裂或断裂以及与固体或液体淬火相关联的接触力的敏感度、和/或由于常规对流硬化的冷却速率限制。然而,在其他考虑的实施方案中,可以通过至少一些固体或液体淬火(诸如与本文公开的独特增强方法相结合)来制造本文公开的盖玻璃或玻璃陶瓷制品。

[0177] 在图16的流程图中示出根据本公开的方法的一个实施方案。过程或方法100包括步骤140,即提供温度高于玻璃片转变温度的盖玻璃片。方法或过程100还包括步骤160,即至少部分通过气体(通过气体流动和压力)来支撑盖玻璃片。步骤160包括,在盖玻璃片被气体支撑的同时,冷却片材:1)通过传导而不是通过对流(通过气体到散热器),并且2)在处于环境温度下足以产生或固定片材的热致表面压应力和热致中心张应力。

[0178] 根据图16的实施方案的变型(被描绘为图17的流程图中的方法100'),方法可以包括步骤110,即充分加热盖玻璃片以使得片材高于盖玻璃的转变温度。作为冷却步骤160的一部分或作为其准备,在步骤120中,方法100'还包括提供具有第一散热器表面和第二散热器表面(大体参见图21-25)的散热器(无论作为单件还是以分开件),每个散热器表面在其中具有孔口。在步骤130A中,方法还包括跨第一间隙定位面向第一散热器表面的第一片材表面,并且在步骤130B中,方法还包括跨第二间隙定位面向第二散热器表面的第二片材表面。散热器表面可以包括孔口和/或可以是多孔的。在步骤160中,方法100'还可以包括通过传导而不是通过对流(通过气体到相应散热器表面)来冷却板,足以增强盖玻璃(例如,以便在片材中充分地产生或固定热致表面压应力和热致中心张应力)。步骤160还可以包括通过孔口或多孔散热器将气体递送到第一间隙和第二间隙,并且在一些此类实施方案中,递送气体以形成在散热器附近支撑盖玻璃片的空气轴承。在一些实施方案中,仅通过散热器的孔口或仅通过多孔散热器的一个或多个孔和孔口来递送气体。

[0179] 本公开的这些和其他相关方法通过使用传导作为主导冷却模式而不是对流,违背了当前主导的气体对流冷却技术。本文所述的方法不是采用固体与气体(玻璃与空气)的热交换,而是采用固体与固体(玻璃与散热器)的热交换,其通过少量气体(例如,玻璃表面与散热器之间没有物理接触)在小间隙中调解,以便开始和完成产生热增强的冷却。虽然在气体(例如,空气轴承气体)流入小间隙中时存在一些对流,但通过气体并进入散热器的直接跨间隙传导是主导冷却模式。申请人已经确定,相对于对流为主的冷却过程,热传导的优势增加了传热速率。

[0180] 因为固体与固体的传导(甚至跨间隙)允许比对流更快的热流动,所以较薄盖玻璃片所需的冷却速率增加不受气体速度和体积的限制。根据各种实施方案,在没有通常由对流系统中的气体流动和间隙尺寸施加的约束的情况下,可以为其他目的选择、控制或优化气体流动和间隙尺寸,诸如用于控制间隙中的气垫的刚度、用于支撑片材、用于扁平化或以其他方式使片材成形、用于优化导热、用于在热增强期间保持片材平坦度和/或形状、和/或用于平衡片材处理容易性与高冷却速率。例如,在一些实施方案中,因为冷却不是通过对流的,所以由于支撑气体轴承的非常低的气体流速,氦气在本公开的系统中变成经济上可行的空气替代物,并且在此类实施方案中,氦提供约五倍于空气的导热率。即使价格假定是当前可用价格的数倍,氦气在本公开的系统的低流速下也成为经济上可行的替代方案。

[0181] 此外,因为本公开的系统在冷却期间减少在盖玻璃片上流动的空气的体积(相对于对流系统),所以本文讨论的系统和方法减少了典型地由常规基于对流的钢化系统中所需的高速、高体积空气流动引起的热薄盖玻璃片变形的潜在风险。这也允许在没有变形或者最小变形的情况下处理较软、较高温度的盖玻璃片,从而进一步改进可实现的增强程度。消除高空气流速也减轻了有时在以下方面中看到的问题:将片材输送到淬火室(逆着高空气流动移动)以及防止高流动、较冷空气进入和冷却用于加热板的炉的相邻部分。

[0182] 此外,通过气体的传导的使用可以减轻与常规液体接触或固体接触淬火钢化相关联的接触损伤、翘曲、成形等。使用气体作为中间导体通过避免固体与固体的接触来保持加工制品的表面质量。通过气体调解高传导速率也避免了液体接触。一些类型的液体淬火可引起不希望的变形、钢化中的空间变化和盖玻璃表面的污染。这些实施方案主要提供非接触(除了气体)但非常高速的冷却。在其他实施方案中,如上所述,可以包括固体或液体接触。

[0183] 热钢化系统/方法的功耗

[0184] 避免高空气流速的另一个优点在于通过使用固体-气体-固体传导作为主要盖玻璃冷却机构实现的功率和能量的节省。图18和图19的点A和B表示每平方米盖玻璃片的空气轴承的峰值功率使用的高端估计(通过相对较高流动下的压缩空气供应)。压缩空气的实际低端峰值功率使用可能小至所示值的1/16。点A和点B不包括散热器的主动冷却,然而,其可以包括在一些实施方案中,特别是在机器处于连续、准连续或高频操作的情况下。

[0185] 再次参考图18和图19,点A'和B'表示在考虑到散热器表面的主动冷却时在点A和点B处空气轴承操作的保守估计的峰值功率水平,假定通过热-机械(或电)效率比为7.5至1的主动冷却系统来完成等效于盖玻璃片温度中的300°C的下降的热负荷(对于点A'下降在2.1秒的时限内并且对于点B'在1秒内)。(这些点近似对应于本文描述的设备中被实际

钢化的盖玻璃片。)

[0186] 虽然图18和图19的区域R内的四个点示出通过本公开的方法和系统可获得的改进的重要性(至少在某种程度上),但应该指出的是,因为功率需求是所表示的数量,所以在附图中可能显著低估全部收益。例如,如曲线N所表示的,鼓风机的峰值功率不能被有效地打开和关闭,通常需要门控气道以阻挡大风扇,所述大风扇在不需要空气时仍然旋转(但负荷减小)。通常可以更有效地适应例如根据本公开易于实现的流体冷却系统(诸如冷却水厂)的峰值功率需求(由点A'和B'表示),并且将显著降低有效峰值功率,从而只有在接近完全连续操作时才接近A'和B'。因此,如图所示,总能源需求的差异将倾向大于峰值能源需求的差异。在一些实施方案中,本文所述的过程所具有的峰值功率小于120Kw/m<sup>2</sup>、小于100Kw/m<sup>2</sup>、小于80KW/m<sup>2</sup>以便热增强厚度为2mm或更小的盖玻璃片。

[0187] 在热钢化期间的来自薄盖玻璃片的传热

[0188] 一般而言,在本发明的系统和方法中,来自薄盖玻璃片的传热包括传导分量、对流分量和辐射分量。如上所指出的以及本文中详细解释的,本公开的热钢化系统通过利用热传导作为用于淬火薄盖玻璃片的主要机构来提供薄盖玻璃钢化。

[0189] 以下是申请人对基础理论的理解。玻璃钢化技术领域的普通技术人员可以很容易想到,其中传导效应通常非常如此小以致于通常被忽略以有利于单独分析对流和辐射,询问是否通过经由气体(诸如空气)的传导实际上可实现薄盖玻璃片(诸如在2毫米及以下)的足够高的冷却速率—并且如果是的话,是否可以在实际间隙尺寸下实现此类速率。

[0190] 在使用本文所述系统的过程中体现的条件下的导热率可以经由以下确定。首先,在如本公开中的通过传导进行热增强的背景下,必须在沿着热斜率的传导方向上评估间隙内的气体的导热率。正在冷却的片材的表面处或附近的高温空气具有比较低温空气显著更高的导热率,所述较低温空气诸如在散热器表面处或其附近的室温或接近室温的空气((干)室温空气(25℃)的标称导热率约为0.026W/m·K)。使用假定整个间隙上的空气在冷却开始时处于两个相对表面平均温度的近似。在冷却开始时,盖玻璃片可以例如处于670℃的温度,而散热器表面可以例如在30℃处开始。因此,间隙中的空气的平均温度将为350℃,在该温度下干燥空气具有约0.047W/m·K的导热率;比其在室温下的导热率高75%以上并且是足够高的以便通过本发明的系统内的所述尺寸的间隙来传导大量的热能,如下所讨论的那样,假定片材被精加工到合理高度的表面和厚度一致性。

[0191] 为了说明, $Q_{cond}$ ,即通过距离为 $g$ 的间隙的传热的速率的传导分量(在与所述间隙距离 $g$ 的方向垂直的方向上)(该间隙所具有的面积 $A_g$ )可以由下式给出:

$$[0192] \quad Q_{cond} = \frac{A_g k (T_s - T_{HS})}{g} \quad (14)$$

[0193] 其中 $k$ 是在热传导方向(或相反方向)上评估的间隙中材料(气体)的导热率, $T_s$ 是盖玻璃表面的温度,并且 $T_{HS}$ 是散热器表面(或在其他实施例中是热源表面)的温度。如以上提及的,严格评估 $k$ 将需要合并沿着(或反对)传导热流方向的气体的导热率,因为气体的导热率随着温度而变化—但是作为良好的近似,在两个表面温度 $T_s$ 和 $T_{HS}$ 的平均值下, $k$ 可以被看作间隙中气体的 $k$ 值。

[0194] 以传热系数为单位(以热流功率/平方米/开氏温度为单位)重新构造等式(14)给出:

[0195] 
$$\frac{Q_{cond}}{A_g(T_S - T_{HS})} = \frac{k}{g} \quad (15)$$

[0196] 所以跨间隙传导的有效传热系数是间隙中介质(在这种情况下为空气)的导热率(以 W/m·K为单位)除以间隙长度(以米为单位),从而给出以Watt/平方米/度为单位的温差值。表V表示仅由于传导的间隙尺寸从10μm直到200μm(每个步长为10μm)的空气填充间隙和氦气填充间隙的传热系数(k/g)。

[0197] 表V

空气			氦气		
传导率(W/m/K)		0.047	传导率(W/m/K)		0.253
间隙(m)	传热系数		间隙(m)	传热系数	
	W/m <sup>2</sup> /K	cal/s/cm <sup>2</sup>		W/m <sup>2</sup> /K	cal/s/cm <sup>2</sup>
0.00001	4700	0.11226	0.00001	25300	0.604291
0.00002	2350	0.05613	0.00002	12650	0.302145
0.00003	1566.67	0.03742	0.00003	8433.33	0.20143
0.00004	1175	0.028065	0.00004	6325	0.151073
0.00005	940	0.022452	0.00005	5060	0.120858
0.00006	783.333	0.01871	0.00006	4216.67	0.100715
0.00007	671.429	0.016037	0.00007	3614.29	0.086327
0.00008	587.5	0.014032	0.00008	3162.5	0.075536
0.00009	522.222	0.012473	0.00009	2811.11	0.067143
0.0001	470	0.011226	0.0001	2530	0.060429
0.00011	427.273	0.010205	0.00011	2300	0.054936
0.00012	391.667	0.009355	0.00012	2108.33	0.050358
0.00013	361.538	0.008635	0.00013	1946.15	0.046484
0.00014	335.714	0.008019	0.00014	1807.14	0.043164
0.00015	313.333	0.007484	0.00015	1686.67	0.040286
0.00016	293.75	0.007016	0.00016	1581.25	0.037768
0.00017	276.471	0.006604	0.00017	1488.24	0.035547
0.00018	261.111	0.006237	0.00018	1405.56	0.033572
0.00019	247.368	0.005908	0.00019	1331.58	0.031805
0.0002	235	0.005613	0.0002	1265	0.030215

[0198] 图20(现有技术)示出约35年前的工业标准曲线(添加了2mm下的参考线),从而示出了在某些假定条件下完全钢化玻璃片所需的传热系数(作为以mm为单位的厚度的函数)。从表V与图20的比较中可以看出,约40μm的空气填充间隙可以允许通过传导来完全钢化2mm厚的盖玻璃。虽然稍微小于40微米是相当小的间隙,但传送机应用中的平面多孔空气轴承通常可以在低至20微米的间隙下可靠地运行。因此,针对通过散热器表面中的孔供给的空气间隙,可以达到37微米。在使用氦气(或者氢气,具有类似的导热率)作为气体的情况下,可以使用约200μm的间隙来完全钢化2mm厚的盖玻璃。针对相同的传热系数,使用氦气或氢气作为气体允许约5倍大的间隙尺寸。换言之,在使用氦气或氢气作为间隙中气体的情况下,在相同间隙尺寸下,间隙使可用于淬火的传热系数增加约5倍。所以即使在空气的情况下,间距也不是不切实际的,并且在高传导率的气体下,间隙间距相对容易实现,

即使对于小于2毫米的片材厚度 也是如此。

[0200] 除了通过传导而不是通过对流(通过气体)来冷却之外,另一个实施方案包括通过传导而不是通过对流(通过气体)来加热(或加热和/或冷却)。关于传导和对流的相对贡献,无论是针对加热还是冷却,跨间隙(或多个间隙)的传热的速率的对流分量 $Q_{conv}$ 可由下式给出:

$$[0201] \quad Q_{conv} = e\dot{m}C_p \left( \frac{T_S + T_{HS}}{2} - T_i \right) \quad (16)$$

[0202] 其中 $m$ 是气体的质量流速, $C_p$ 是气体的比热容, $T_i$ 是在气体流入间隙时的气体进入温度,并且 $e$ 是在间隙中流动的气体、片材表面和散热器/热源表面(间隙的“壁”)之间的热交换的有效性。 $e$ 的值从0(表示零表面-气体热交换)变化到1(表示气体完全达到表面的温度)。传热领域的技术人员可以使用例如 $e$ -NTU方法来计算 $e$ 的值。

[0203] 然而,在通常情况下,如果片材表面与散热器/热源表面之间的间隙很小,则 $e$ 的值将非常接近等于1,这意味着气体几乎完全加热—平均而言,等于两个表面在任一侧上的温度的平均值—在其离开间隙之前。假定 $e=1$ (略高估对流传热速率),并且气体通过散热器/热源的表面供应到间隙,可以假定间隙中气体的初始温度与散热器/热源表面的温度相同( $T_i = T_{HS}$ )。由于对流而引起的传热的速率可以然后简化为:

$$[0204] \quad Q_{conv} = \dot{m}C_p \left( \frac{T_S - T_{HS}}{2} \right) \quad (17)$$

[0205] 在典型用于玻璃和类似材料的热增强或热处理的温度下,从在处理下的片材向外的辐射传热相对较小。为了主要通过传导来冷却(或加热,假定在加热时来自热源的辐射量不是过高的)片材(例如,图21中所示的片材200),在间隙(例如,图21所示的间隙204a、204b)的区域中,因此仅要求:

$$[0206] \quad Q_{cond} > Q_{conv} \quad (18)$$

[0207] 将(18)与等式(14)和(17)组合给出了以下条件:

$$[0208] \quad \frac{k}{g} > \frac{\dot{m}C_p}{2A_g} \quad (19)$$

[0209] 其在被保持时将基本上确保在所讨论的间隙区域中,主要通过传导来冷却(或加热)薄片。因此,对于每平方米的间隙面积,气体的质量流速 $m$ 应当小于 $2kA_g/gC_p$ ,或 $2k/gC_p$ 。在一个实施方案中, $m < B(2kA_g/gC_p)$ ,其中 $B$ 是对流冷却与传导冷却的比率。如本文所用, $B$ 是小于一旦大于零的正常数,具体地具有 $2/3$ 或更小、或甚至 $4/5$ 或 $9/10$ 或更小的值。一般来说, $m$ 应当保持尽可能低,从而符合使用气体流动来控制盖玻璃片(例如,图21所示的片材200相对于散热器表面)(例如,图21所示的散热器表面201b、202b)的位置或热交换表面本身的位置的需要。对流冷却与传导冷却的比率可以是从小于1到 $1 \times 10^{-8}$ 的任何值。在一些实施方案中, $B$ 小于 $0.9$ 、 $0.8$ 、 $0.7$ 、 $0.6$ 、 $0.5$ 、 $0.4$ 、 $0.1$ 、 $5 \times 10^{-2}$ 、 $1 \times 10^{-2}$ 、 $5 \times 10^{-3}$ 、 $1 \times 10^{-3}$ 、 $5 \times 10^{-4}$ 、 $1 \times 10^{-4}$ 、 $5 \times 10^{-5}$ 、 $1 \times 10^{-5}$ 、 $5 \times 10^{-6}$ 、 $1 \times 10^{-6}$ 、 $5 \times 10^{-7}$ 、 $1 \times 10^{-7}$ 、 $5 \times 10^{-8}$ 、或 $1 \times 10^{-8}$ 。在一些实施方案中, $m$ 被最小化,符合使用气体流动来支撑和控制相对于散热器表面的片材位置的需要。在其他实施方案中,应该选择 $m$ 以控制热交换表面本身相对于片材的位置。

[0210] 在各种实施方案中,与常规的基于对流的钢化系统相比,本公开的基于传导的冷却系统内的气体的质量流速 $m$ 实质更低。如本文所讨论的,这种实质更低的气体流速允许

传导系统以实质减少的功率使用来操作。此外,在至少一些实施方案中,与常规 对流冷却系统相比,减小的气体流速度还导致实质更安静的冷却系统。在此类实施方案中,噪声的减小可以通过减少听力受损的可能性以及甚至减少或消除操作者使用听力保护的需要来增加操作者的安全性。

[0211] 如将理解的,在盖玻璃材料片被支撑在相对散热器表面之间的空气轴承上的实施方案中,将发生从盖玻璃片两侧到两个散热器表面的热传导。因此,在此类实施方案中,盖玻璃片具有第一片材表面和第二片材表面,并且通过将第一片材表面(例如,盖玻璃片的下表面)定位成邻近第一散热器表面(例如,下散热器的表面)以使得第一间隙位于第一片材表面与第一散热器表面之间、以及通过将第二片材表面(例如,盖玻璃片的上表面)定位成邻近第二散热器表面(例如,上散热器的表面)以使得第二间隙位于第二片材表面与第二散热器表面之间对盖玻璃片进行冷却。在此类实施方案中,允许发生从第一片材表面到第一散热器表面以及从第二片材表面到第二散热器表面的导热。在此类实施方案中,第一间隙具有跨第一间隙的长度 $g_1$ 和第一间隙面积 $A_{g1}$ ,并且第二间隙具有跨第二间隙的长度 $g_2$ 和第二间隙面积 $A_{g2}$ 。在此类实施方案中,提供第一气体到第一间隙的第一流动,并且提供第二气体到第二间隙的第二流动。如将理解的,类似于以上讨论,第一气体具有热容 $C_{p1}$ 和导热率 $k_1$ ,并且第一流动设置为质量流速 $m_1$ 。在此类实施方案中, $m_1$ 大于零且小于 $(2k_1A_{g1})/(g_1C_{p1})$ 。此外,第二气体具有热容 $C_{p2}$ 和导热率 $k_2$ ,并且第二流动设置为质量流速 $m_2$ 。在此类实施方案中, $m_2$ 大于零且小于 $(2k_2A_{g2})/(g_2C_{p2})$ 。在此类实施方案中,第一流动和第二流动接触盖玻璃片,使得盖玻璃片被支撑而不接触散热器表面。以这种方式,以一定方式通过传导而不是通过对流来冷却片材以便产生片材的表面压应力和中心张力。

#### [0212] 包括高传导冷却区的盖玻璃增强系统

[0213] 参考图21,示出了高传导玻璃冷却/淬火站和通过传导而不是通过对流来冷却的玻璃片的图解截面。热玻璃片200的第一(主)表面200a和第二(主)表面200b跨越相应的间隙204a和204b,各自面对相应第一散热器201a和第二散热器202a的相应第一表面201b和第二表面202b。如箭头所表示的,通过第一表面201b和第二表面202b供给气体230以便供应间隙204a、204b并且有助于保持盖玻璃片居中或以其他方式定位在散热器201a、202a之间。如箭头240所示,空气或其他气体可以离开,从而经过散热器201a、202a的边缘。根据本文的讨论,通过选择间隙204a、204b的尺寸和气体以及气体230的流速,将通过传导而不是通过对流来冷却盖玻璃片200。在具体实施方案中,通过散热器201a和202a来冷却盖玻璃片200,以使得多于20%、特别多于50%、并且更具体地多于80%的离开加热制品(诸如盖玻璃片200)的热能穿过间隙(诸如间隙204a和204b)并且被散热器201a和202a接收。

[0214] 在一些实施方案中,间隙204a、204b被配置来具有足够的跨间隙的厚度或距离,使得通过传导而不是通过对流来冷却加热的盖玻璃片。如将理解的,间隙204a、204b的尺寸通常是主盖玻璃表面与相对散热器表面之间的距离。

[0215] 在一些实施方案中,间隙204a和204b所具有的厚度可以是约(例如,加或减1%)100  $\mu\text{m}$ 或更大(例如,在以下范围内:约100 $\mu\text{m}$ 至约200 $\mu\text{m}$ 、约100 $\mu\text{m}$ 至约190 $\mu\text{m}$ 、约100 $\mu\text{m}$ 至约180 $\mu\text{m}$ 、约100 $\mu\text{m}$ 至约170 $\mu\text{m}$ 、约100 $\mu\text{m}$ 至约160 $\mu\text{m}$ 、约100 $\mu\text{m}$ 至约150 $\mu\text{m}$ 、约110 $\mu\text{m}$ 至约200 $\mu\text{m}$ 、约120 $\mu\text{m}$ 至约200 $\mu\text{m}$ 、约130 $\mu\text{m}$ 至约200 $\mu\text{m}$ 、或约140 $\mu\text{m}$ 至约200 $\mu\text{m}$ )。在其他实施方案中,间隙204a和204b所具有的厚度可以是约(例如,加或减1%)100 $\mu\text{m}$ 或更小(例如,在以下范围内:



约10 $\mu\text{m}$ 至约100 $\mu\text{m}$ 、约20 $\mu\text{m}$ 至约100 $\mu\text{m}$ 、约30 $\mu\text{m}$ 至约100 $\mu\text{m}$ 、约40 $\mu\text{m}$ 至约100 $\mu\text{m}$ 、约10 $\mu\text{m}$ 至约90 $\mu\text{m}$ 、约10 $\mu\text{m}$ 至约80 $\mu\text{m}$ 、约10 $\mu\text{m}$ 至约70 $\mu\text{m}$ 、约10 $\mu\text{m}$ 至约60 $\mu\text{m}$ 、或约10 $\mu\text{m}$ 至约50 $\mu\text{m}$ 。

[0216] 散热器201a、202a可以是实心配置或多孔配置。合适的材料包括但不限于铝、青铜、碳或石墨、不锈钢等。散热器的大小可以被设计为足以处理盖玻璃片的尺寸，并且能够有效且高效地传热而不用显著改变散热器温度。在散热器201a和/或202a是多孔的情况下，它们可以仍然包括用于使气体流动的附加孔口或孔或者可以使用多孔结构来提供流动，或两者。在一些实施方案中，散热器还包括允许流体流动以用于控制散热器温度的通道，在图23-25和下面更详细地描述。

[0217] 消除现有技术的高气体流量可以使得能够使用散热器面中的非常小的孔口或孔206，如图21所示，以向间隙提供气体。在一些实施方案中，孔口在最小方向（例如，在圆形孔口的情况下是直径）上被测量时可以小于2mm、小于1.5mm、小于1mm、小于0.5mm、小于0.25mm，或小于或等于200 $\mu\text{m}$ 、150 $\mu\text{m}$ 、100 $\mu\text{m}$ 、50 $\mu\text{m}$ 、30 $\mu\text{m}$ 、20 $\mu\text{m}$ 、或10 $\mu\text{m}$ 。在一些实施方案中，孔口从约（例如，加或减1%）10 $\mu\text{m}$ 至约1mm、约20 $\mu\text{m}$ 至约1mm、或约50 $\mu\text{m}$ 至约1mm。

[0218] 在从孔口的边缘到边缘测量时，相邻孔口206之间的间隔可以从约（例如，加或减1%）10 $\mu\text{m}$ 至约3mm、约20 $\mu\text{m}$ 至约2mm、或者约50 $\mu\text{m}$ 至约1mm。小孔口或孔可用作单独限流器，从而提供高性能的气体轴承型动力学（诸如片材支撑的高度的刚度和一致性）以定位片材和控制间隙尺寸，从而允许热增强效应的高均匀性以避免或减少应力双折射。此外，因为可以使用非常小的孔或孔口，所以跨间隙面向片材表面的散热器表面处的固体物质的相对量可以被最大化，由此增加传导热流。

[0219] 根据各种实施方案，使用此类孔口206作为向间隙204a、204b提供气体的唯一路径，并且期望地使用位于接近与散热器表面201b、202b垂直的方向上的孔口206，确保了空气轴承型动力学被优化，并且不受来自较大孔口的气体流动或来自除了通过邻近片材200的散热器表面201b、202b之外的来源的气体流动的损害，或者受到其他过度横向流动的损害。在其他实施方案中，可以通过其他源（诸如除了孔口206或孔之外）将气体提供到间隙204a、204b。因此，本公开的各方面允许通过使用低气体流动和固体-气体-固体传导来节省功率和能量（诸如相对于常规对流钢化过程）。

[0220] 图22-25示出根据本公开的盖玻璃增强系统300的示例性实施方案。图22示出系统300的示意性截面图，其中可以通过来自盖玻璃片的热量通过气体传导到传导散热器中来冷却盖玻璃片。设备包括热区310、冷区330和过渡气体轴承320。过渡气体轴承320将盖玻璃制品（例如，盖玻璃片400a）从热区310移动或引导至冷区330，以使得盖玻璃与轴承之间不发生接触或基本不发生接触。热区310具有气体轴承312，从热区增压室318供给每个气体轴承312，并且轴承312具有通过轴承312插入到孔中的筒式加热器314，其用于将热区气体轴承312加热到期望的开始过程温度。盖玻璃片（热区）400a保持在热区气体轴承312之间持续足够长的时间以使其达到期望的预冷却温度（例如，高于转变温度）。

[0221] 在一些实施方案中，可以主要通过使热量从散热器传导通过薄气体阻挡层来完成在热区中加热片材。在热区中使用的传导加热方法可以与本文所述的冷却方法类似，但是相反（例如，将热量推入盖玻璃片中）。

[0222] 在一些实施方案中，热区气体轴承312与盖玻璃片400a之间的间隙316可以是相对较大的，大约为0.05”（1.27mm）至0.125”（3.175mm）或更大，因为盖玻璃片400a可以被相

对缓慢地加热并且从热气体轴承312到盖玻璃片400a中的热辐射足以用于该目的。在其他实施方案中,热区间隙尺寸可以小至每侧150微米或每侧500微米。在一些实施方案中,较小间隙可能是有利的,因为它们使得轴承能够具有更好的“刚度”-即在玻璃处于软化状态时使盖玻璃居中并使其变平的能力。在一些实施方案中,该方法可以例如通过由气体轴承312提供的压力来重新形成盖玻璃片-使其变平-在初始加热步骤中。在一些实施方案中,顶部和底部热区轴承可以在致动器上,从而允许以连续方式改变间隙宽度,或者可替代地,当间隙较大时允许将盖玻璃带入热区并且然后压缩间隙以便在盖玻璃仍然柔软时使所述盖玻璃变平。

[0223] 过程温度取决于许多因素,包括盖玻璃组合物、盖玻璃厚度、盖玻璃性质(CTE等)以及所期望的增强水平。通常,开始过程温度可以是盖玻璃化转变温度与利特尔顿软化点之间的任何值,或者在一些实施方案中甚至是更高的。例如,对于SLG,系统300将盖玻璃片400a加热到约(例如,加或减1%)640°C至约730°C、或约690°C至约730°C之间的温度。在一些实施方案中,系统300将盖玻璃片400a加热到一定温度:从约(例如,加或减1%)620°C至约800°C、约640°C至约770°C、约660°C至约750°C、约680°C至约750°C、约690°C至约740°C或约690°C至约730°C。

[0224] 将盖玻璃片400a加热到其期望的开始过程温度(例如,高于盖玻璃化转变温度),并且然后使用任何合适的手段将其从热区310移动到冷区330。在一些实施方案中,将盖玻璃片400a从热区310移动到冷区330可以通过以下来完成:例如(1)将整个组件倾斜以使得作用在盖玻璃片上的重力迫使它移动到冷区,(2)阻断来自热区310的最左侧出口的气流(在本实施方案中封闭侧面),由此迫使从所有气体轴承发出的所有气体从冷区的最右边侧出口排出,从而致使将流体力施加在盖玻璃片400a上并致使其移动到冷区330,或者(3)通过(1)和(2)的组合。

[0225] 过渡轴承增压室328可以向过渡气体轴承320供应气体。过渡气体轴承320的表面后方的固体材料厚度可以是较薄的、具有低热质量和/或低导热率,从而允许从热区310到冷区330的热传导减少。过渡气体轴承320可以用作两个区310和330之间的热中断或过渡,并且可以用于从热区的较大间隙316向下过渡到冷区330的小间隙336。此外,过渡气体轴承320的低热质量和/或低导热率限制传热量并且因此限制盖玻璃片400a在经过过渡气体轴承320时经受的冷却。

[0226] 一旦盖玻璃片(冷区)400b移动进入冷区330以及进入通道330a中,则通过机械止动块或任何其他合适的阻挡机构(被示为停止门341)阻止其离开右侧出口。一旦消费电子玻璃或盖玻璃片400b充分冷却以使得中心已经过玻璃化转变(例如,在1mm厚的SLG的情况下,到低于约490°C,在该实例中对应于表面处的约325°C),则停止门341可以移动,从而解锁冷区通道330a,并且然后可以将玻璃片400b从系统300移除。如果期望的话,盖玻璃片400b可以在移除之前留在冷区330中直到接近室温的某个温度。

[0227] 如上所述,在热区310内,盖玻璃片400被加热到高于盖玻璃片的盖玻璃化转变温度的温度。在图22所示的实施方案中,冷区330包括通道330a,其用于通过开口330b接收加热的盖玻璃片400b、传送盖玻璃片400b、并且在冷区中冷却盖玻璃片400b。在一个或多个实施方案中,通道330a包括传送系统,所述传送系统可以包括气体轴承、辊轮、传送带、或用于物理运输盖玻璃片通过冷区的其他装置。如图22所示,冷区330包括被增压室338供给

的气体轴承332,所述增压室338与热区增压室318和过渡增压室328分开。

[0228] 如图22所示,冷区330包括邻近通道330a设置的一个或多个散热器331。在利用两个散热器的情况下,此类散热器可以设置在通道330a的相对侧上,跨通道间隙330a彼此面对。在一些实施方案中,散热器包括形成气体轴承332的一部分的多个孔口331a,并且冷区330的冷气体轴承332的表面用作两个散热器表面。由于通道330a内的较低空气流速以及通道间隙330a的较小尺寸,因此在冷区330内主要通过从盖玻璃片开始、跨越间隙以及到固体散热器331中的热传导来冷却盖玻璃片400b,而盖玻璃片400b不接触散热器表面。

[0229] 在一些实施方案中,散热器和/或其表面可以被分段。如上所述,在一些实施方案中,散热器可以是多孔的,并且在此类实施方案中,通过其递送用于气体轴承332的气体的孔口是多孔散热器的孔。多个孔口332b、气体源和通道间隙330a可以流体连通。在一些实施方案中,气体流动通过孔口331a以便在通道间隙330a中形成气垫、层或轴承。一些实施方案的气垫防止盖玻璃片400b接触散热器331的表面。气体还用作经过其的盖玻璃片400b通过传导冷却而不是通过对流冷却的气体。

[0230] 因为冷却基本上是通过跨间隙的固体到固体导热发生的,所以可能需要解决在对流占主导地位的冷却中不存在的问题。例如,为了钢化大薄片材,(1)可以快速将片材引入冷区中,任选地以比基于对流的淬火中使用的速度更高的速度,和/或(2)以准连续模式操作所述过程,其中在连续流中一个接一个地加热和冷却多个片材,其中在所述片材间的空间很小,并且其中散热器被主动冷却以使得其达到热平衡,从而使得大片材的前缘和后缘具有相似的热历史。

[0231] 在一些实施方案中,流过孔口331a的气体冷却散热器。在一些实施方案中,流过孔口的气体有助于从盖玻璃开始、跨过间隙、到散热器中的导热,并且还冷却散热器331。在一些情况下,可以使用单独的气体或流体来冷却散热器331。例如,散热器331可以包括用于使冷却流体流过其中以冷却散热器331的通道334,如相对于图23更充分地描述的。通道334可以被封闭。

[0232] 在使用两个散热器(即,第一散热器和第二散热器)的情况下,可以使用一个或多个气体源来向通道间隙330a提供气体。气体源可以包括彼此相同的气体或不同的气体。因此,通道间隙330a可以包括一种气体、来自不同气体源的气体的混合物、或相同的气体源。示例性气体包括空气、氮气、二氧化碳、氦气或其他惰性气体、氢气及其各种组合。当气体即将开始传导地冷却盖玻璃片400b之前,气体可以在进入通道330a时通过其导热率来描述。在一些情况下,气体所具有的导热率可以是约(例如,加或减 $\pm 1\%$ ) $0.02\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 或更大、约 $0.025\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 或更大、约 $0.03\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 或更大、约 $0.035\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 或更大、约 $0.04\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 或更大、约 $0.045\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 或更大、约 $0.05\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 或更大、约 $0.06\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 或更大、约 $0.07\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 或更大、约 $0.09\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 或更大、约 $0.1\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 或更大、约 $0.15\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 或更大、或约 $0.2\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 或更大。

[0233] 本文描述的方法和系统允许高传热速率,如上所讨论的,所述高传热速率即使在非常薄的盖玻璃片内也允许形成增强程度的温差。在使用空气作为气体的情况下,在盖玻璃片与散热器之间存在间隙,仅通过传导,传热速率可高达 $350$ 、 $450$ 、 $550$ 、 $650$ 、 $750$ 、 $1000$ 和 $1200\text{kW}/\text{m}^2$ 或更多的。在使用氦气或氢气的情况下,可以实现 $5000\text{kW}/\text{m}^2$ 或更多的传热速率。

[0234] 一个或多个实施方案的散热器331可以是静止的,或者可以是可移动的以修改通

道间隙330a的厚度。盖玻璃片400b的厚度的方位可以是通道间隙300a的厚度的约0.4 倍到约0.6倍,所述通道间隙300a的厚度被限定为散热器331的相对表面(例如,在图 22的布置中为散热器331的上表面和下表面)之间的距离。在一些情况下,通道间隙被 配置成具有足够的厚度,使得通过传导而不是通过对流来冷却加热的盖玻璃片。

[0235] 在一些实施方案中,通道间隙所具有的厚度可以使得当盖玻璃片400b被传送通过通道330a或位于通道330a内时,盖玻璃片400b的主表面与散热器表面之间的距离(例如,以上讨论的间隙尺寸)是约(例如,加或减1%)100 $\mu\text{m}$ 或更大(例如,在以下范围内:约100 $\mu\text{m}$ 至约200 $\mu\text{m}$ 、约100 $\mu\text{m}$ 至约190 $\mu\text{m}$ 、约100 $\mu\text{m}$ 至约180 $\mu\text{m}$ 、约100 $\mu\text{m}$ 至约170 $\mu\text{m}$ 、约100 $\mu\text{m}$ 至约160 $\mu\text{m}$ 、约100 $\mu\text{m}$ 至约150 $\mu\text{m}$ 、约110 $\mu\text{m}$ 至约200 $\mu\text{m}$ 、约120 $\mu\text{m}$ 至约200 $\mu\text{m}$ 、约130 $\mu\text{m}$ 至约200 $\mu\text{m}$ 、或约140 $\mu\text{m}$ 至约200 $\mu\text{m}$ )。在一些 实施方案中,通道间隙所具有的厚度可以使得当盖玻璃片400b被传送通过通道时,盖 玻璃片与散热器表面之间的距离(一个或多个间隙336)是约(例如,加或减1%)100 $\mu\text{m}$  或更小(例如,在以下范围内:约10 $\mu\text{m}$ 至约100 $\mu\text{m}$ 、约20 $\mu\text{m}$ 至约100 $\mu\text{m}$ 、约30 $\mu\text{m}$ 至约100 $\mu\text{m}$ 、约40 $\mu\text{m}$ 至约100 $\mu\text{m}$ 、约10 $\mu\text{m}$ 至约90 $\mu\text{m}$ 、约10 $\mu\text{m}$ 至约80 $\mu\text{m}$ 、约 10 $\mu\text{m}$ 至约70 $\mu\text{m}$ 、约 10 $\mu\text{m}$ 至约60 $\mu\text{m}$ 、或约10 $\mu\text{m}$ 至约50 $\mu\text{m}$ )。通道间隙330a的 总厚度取决于盖玻璃片400b的厚度,但通常可以被表征为散热器表面与盖玻璃片之间 距离的2倍加上盖玻璃片的厚度。在一些 实施方案中,盖玻璃片与散热器之间的距离 或间隙336可能不相等。在此类实施方案中,通道间隙330a的总厚度可以被表征为盖 玻璃片与每个散热器表面之间的距离的总和加上盖玻璃片的厚度。

[0236] 在一些情况下,通道间隙的总厚度可以小于约(例如,加或减1%)2500 $\mu\text{m}$ (例如, 在以下范围内:约120 $\mu\text{m}$ 至约2500 $\mu\text{m}$ 、约150 $\mu\text{m}$ 至约2500 $\mu\text{m}$ 、约200 $\mu\text{m}$ 至约2500  $\mu\text{m}$ 、约300 $\mu\text{m}$ 至 约2500 $\mu\text{m}$ 、约400 $\mu\text{m}$ 至约2500 $\mu\text{m}$ 、约500 $\mu\text{m}$ 至约2500 $\mu\text{m}$ 、约 600 $\mu\text{m}$ 至约2500 $\mu\text{m}$ 、约700 $\mu\text{m}$ 至约 2500 $\mu\text{m}$ 、约800 $\mu\text{m}$ 至约2500 $\mu\text{m}$ 、约900 $\mu\text{m}$  至约2500 $\mu\text{m}$ 、约1000 $\mu\text{m}$ 至约2500 $\mu\text{m}$ 、约120 $\mu\text{m}$ 至约 2250 $\mu\text{m}$ 、约120 $\mu\text{m}$ 至约 2000 $\mu\text{m}$ 、约120 $\mu\text{m}$ 至约1800 $\mu\text{m}$ 、约120 $\mu\text{m}$ 至约1600 $\mu\text{m}$ 、约120 $\mu\text{m}$ 至约1500  $\mu\text{m}$ 、约120 $\mu\text{m}$ 至约1400 $\mu\text{m}$ 、约120 $\mu\text{m}$ 至约1300 $\mu\text{m}$ 、约120 $\mu\text{m}$ 至约1200 $\mu\text{m}$ 、或者约 120 $\mu\text{m}$ 至约 1000 $\mu\text{m}$ )。在一些情况下,通道间隙的总厚度可以是约2500 $\mu\text{m}$ 或更多(例 如,在以下范围内: 约2500 $\mu\text{m}$ 至约10,000 $\mu\text{m}$ 、约2500 $\mu\text{m}$ 至约9,000 $\mu\text{m}$ 、约2500 $\mu\text{m}$  至约8,000 $\mu\text{m}$ 、约2500 $\mu\text{m}$ 至约7, 000 $\mu\text{m}$ 、约2500 $\mu\text{m}$ 至约6,000 $\mu\text{m}$ 、约2500 $\mu\text{m}$ 至 约5,000 $\mu\text{m}$ 、约约2500 $\mu\text{m}$ 至约4,000 $\mu\text{m}$ 、约2750 $\mu\text{m}$  至约10,000 $\mu\text{m}$ 、约3000 $\mu\text{m}$  至约10,000 $\mu\text{m}$ 、约3500 $\mu\text{m}$ 至约10,000 $\mu\text{m}$ 、约4000 $\mu\text{m}$ 至约10,000 $\mu\text{m}$ 、 约4500 $\mu\text{m}$ 至约10,000 $\mu\text{m}$ 、或约5000 $\mu\text{m}$ 至约10,000 $\mu\text{m}$ )。

[0237] 散热器331中的孔口331a可以被定位成垂直于散热器表面或者可能以20度或更 小的角度定位,诸如与散热器表面的垂线相距约(例如,加或减1%)15度或更小、约 10度或 更小、或约5度或更小。

[0238] 在一些实施方案中,散热器(冷轴承332)表面后方的材料可以是具有高传热速率 的任何合适材料,包括金属(例如,不锈钢、铜、铝)、陶瓷、碳等。如图22所示,与过 渡轴承 320的表面后方的材料相比,该材料可以是相对较厚的,使得散热器可以容易 地接受相对 大量的热能。在示例性实施方案中,散热器331的材料是不锈钢。

[0239] 图23是与图22的设备类似的设备的剖视透视截面,尽管从右向左反转,并且还 包括系统300的冷区330旁边的装载/卸载区340,其包括装载/卸载气体轴承342以及 位于其 上的盖玻璃片400c。而且,图23的设备在热区310、过渡轴承320和冷区330 中使用紧密的通

道间隙(图中未示出)。

[0240] 图23中的插图示出冷区气体轴承332a的替代性实施方案,其中通过在气体轴承供给孔333之间的冷却剂通道334主动地冷却气体轴承322a,其中供给孔供给轴承322a 的表面中的孔。冷却通道334限定在散热器区段333b之间,所述散热器区段333b被 组装在一起以形成散热器331及其面对盖玻璃片400b的表面。

[0241] 冷却通道334可以在气体轴承332的固体材料中被定位成非常靠近散热器331的表面,其中在散热器/气体轴承表面与冷却剂通道334的最接近表面边缘之间存在的固 体轴承材料的区域具有与冷却剂通道334的最接近表面边缘相同的宽度。因此,在一 些实施方案中,在冷却剂通道334与面对盖玻璃400b的表面之间的散热器331/气体轴 承332a的固体材料中没有截面减小的区域。这与典型的对流气体冷却设备不同,因为 高气体流速要求在气体喷嘴阵列的中间设置显著的空间以供气流逸出。在使用主动冷 却的情况下,相对于最靠近盖玻璃表面的固体材料,散热器331/气体轴承332a在气体 喷嘴设计的固体材料中具有截面减小的区域。截面减小的区域通常定位在主动冷却流 体与处理中的盖玻璃片之间,以便为从片材返回的大量加热气体提供高体积路径。

[0242] 图24示出冷区气体轴承332的又一个替代性实施方案,其与图23的插图的冷 区气体轴承类似。在该实施方案中,在包含气体轴承供给孔333的气体轴承供给构件 335与气体承载面构件337a之间形成冷却剂通道334,这提供面对气体轴承332的表 面的盖玻璃片400b。图25示出又一个替代性冷区气体轴承332c,其具有与图24的 实施方案类似的结构,但是在轴承板构件337b与盖玻璃片400b之间具有多孔构件339, 使得多孔构件339形成面对盖玻璃片400b的表面。

[0243] 应当理解的是,在各种实施方案中,可以使用或操作本文关于图16-26描述的盖玻 璃增强方法和系统以形成具有本文讨论的任何盖玻璃制品实施方案的特征、特性、尺 寸、物理性质等的任何组合的盖玻璃或玻璃陶瓷制品(诸如盖玻璃片500)。

[0244] 已经受本文所述的热增强方法的盖玻璃片可以通过经受离子交换来进一步加工 以进一步增强其强度。在一些此类考虑的实施方案中,对如本文所述的热增强盖玻璃的 表面进行离子交换可以使上述压应力增加至少20MPa,诸如至少50MPa、诸如至少70MPa、诸 如至少80MPa、诸如至少100MPa、诸如至少150MPa、诸如至少200MPa、诸如至少300MPa、诸如 至少400MPa、诸如至少500MPa、诸如至少600MPa和/或 不大于1GPa。

[0245] 用于热调节和/或加热盖玻璃片的系统和过程

[0246] 除了热增强薄盖玻璃片之外,本文所述的方法和系统也可用于附加的热调节过 程。虽然在此具体讨论了冷却,但是所述系统和方法可以用于通过传导方法将热量传递到 盖玻璃片中。因此,本公开的过程的附加实施方案,包括通过传导的气体而不是通过 对流来加热。在图26的流程图中示出这种过程或方法700。

[0247] 方法700包括两个主要步骤。第一步骤(步骤710)包括提供具有至少一个表面的制 品(诸如盖玻璃片)。第二步骤(步骤720)包括加热或冷却制品表面的一部分,多达并包 括制品的整个表面。如子部分720a所示,通过传导而不是对流(通过来去热源或散热器 源的气体)来执行步骤720,并且在子部分720b中充分执行步骤720以便完成对制品或 制品表面部分的热调节,并且在子部分720b中对于部分的面积以高传热速率(至少为  $450\text{kW/m}^2$ ) 执行步骤720的冷却/加热的传导。

[0248] 例如,制品可以被热调节-即加热或冷却-通过冷却或加热制品表面的一部分(多达并包括制品的整个表面(具有面积的部分)),通过传导而不是通过对流,通过来去散热器或热源的气体而不是通过固体到固体的接触来调解所述传导,足以完成制品或制品表面部分的热调节,并且在加热或冷却的至少一些时间期间以至少450、550、650、750、800、900、1000、1100、1200、1500、2000、3000、4000或甚至5000或更多kW/平方米的速率执行传导。

[0249] 除了钢化之外,由本文讨论的系统和方法提供的高功率传递速率允许所有类型的热处理或调节,包括在钢化期间的加热和冷却、盖玻璃的边缘增强、陶瓷、玻璃或其他材料的烧制或烧结等。此外,由于主要通过传导来提取或递送热量,因此对已处理的制品中的热历史和热分布提供严格控制,同时保持表面光滑度和质量。因此,在本公开的又一个方面中,对已处理的制品中的热历史和热分布提供严格控制,因为主要通过传导来提取或递送热量,还保持表面光滑度和质量。因此,可以使用本公开的系统和方法,以便在厚度方向和片材平面所在的方向上通过以下方式来有意地改变来自增强过程的应力分布:改变间隙、改变散热器/热源材料、改变散热器/热源温度、改变气体混合物-并且所有这些可以通过在片材移动时沿片材路径的定位、跨片材路径的定位、或者可能与此同时不仅仅通过定位而变化(对于大多数变量)。

#### [0250] 包含增强盖玻璃片的装置、产品和结构

[0251] 本文所述的增强的盖玻璃或玻璃陶瓷制品和片材在广泛范围的制品、设备、产品、结构等中具有广泛的用途。本文对盖玻璃或玻璃陶瓷的论述也称为消费电子玻璃。根据本公开的盖玻璃或玻璃陶瓷可在以下项的任何表面上使用:电子设备、移动电话、便携式媒体播放器、电视机、笔记本电脑、手表、用户可穿戴设备(例如,Fitbit)、相机镜头、相机显示器、家用电器、平板电脑显示器以及可能需要根据本文所述的性质和尺寸的表面的任何其他电子设备。

[0252] 参考图27,建筑体1010(诸如建筑物、房屋、交通工具等)包括呈窗户、壁部分(例如,表面)、分隔件等形式的玻璃或玻璃陶瓷制品1012。在预期的实施方案中,可增强玻璃或陶瓷制品1012,以使得玻璃或陶瓷制品1012在其表面上或附近具有负张应力,这由其内部的正张应力进行平衡,如本文所公开的。此外,玻璃或玻璃陶瓷制品1012可具有一种组合物,其通过具有相对较高的二氧化硅含量(诸如至少70重量%(诸如至少75重量%)的二氧化硅),可耐受室外环境中可能存在的化学物质和/或腐蚀。

[0253] 根据示例性实施方案,玻璃或玻璃陶瓷制品1012具有与其厚度垂直的主表面(大体参见图4所示的片500),其中相对于用于其他应用(例如,透镜、电池部件等)的玻璃或玻璃陶瓷制品,主表面具有大面积(例如,至少 $5\text{cm}^2$ 、至少 $9\text{cm}^2$ 、至少 $15\text{cm}^2$ 、至少 $50\text{cm}^2$ 、至少 $250\text{cm}^2$ )。在考虑的实施方案中,当玻璃或玻璃陶瓷制品1012具有如本文所公开的厚度时,通过玻璃或玻璃陶瓷制品1012的总光透射率针对约300nm至约800nm的波长为至少约50%(例如,至少65%、至少75%),所述厚度诸如以下厚度:小于5cm、小于3cm、小于2cm、小于1.75cm、小于1.5cm、小于1cm、小于5mm、小于3mm、小于2mm、小于1.75mm、小于1.5mm、小于1mm、小于0.8mm、小于0.6mm、小于0.5mm、小于0.4mm、小于0.2mm、和/或至少10微米,诸如至少50微米。

[0254] 玻璃或玻璃陶瓷制品1012的较薄厚度可以不损害玻璃或玻璃陶瓷制品1012在建

筑、汽车或相对于常规制品的其他应用中的功能,因为由本文公开的发明方法提供的玻璃或玻璃陶瓷制品1012的高水平的强度。薄玻璃或玻璃陶瓷制品1012可能在此类建筑、汽车、消费电子或其他应用中是特别有用,因为玻璃或玻璃陶瓷制品1012可以比常规此类制品更轻,从而减小对应整体结构的重量。对于汽车来说,结果可以是更高的燃料效率。对于建筑物来说,结果可以是更坚固或较不资源密集型的结构。对于消费者电子产品来说,更轻的装置具有更高的抗冲击性和/或对重复跌落或冲击的恢复性。在其他设想的实施方案中,本文公开的玻璃或玻璃陶瓷制品可具有较小幅度、较大厚度的区域,透射较少的光,和/或可以用于不同的应用,例如像关于图27-30公开的那些应用。

[0255] 参考图28,表面1110包括玻璃或玻璃陶瓷制品1112,其如本文公开那样制造和/或具有本文讨论的应力分布、结构和/或物理性质的任何组合,并作为工作台面和/或作为显示器的一部分。在一些实施方案中,通过盖玻璃或玻璃陶瓷制品1012的总透射率针对约800nm至约1500nm的红外波长为至少约30%(例如,至少50%),从而便于使用表面1110作为灶具。在一些实施方案中,盖玻璃或玻璃陶瓷制品1112所具有热膨胀系数(CTE)是约 $10 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 至约 $140 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 、约 $20 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 至约 $120 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 、约 $30 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 至约 $100 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 、约 $40 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 至约 $100 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 、约 $50 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 至约 $100 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 或约 $60 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 至约 $120 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 。在各种实施方案中,所述过程理想地适用于具有中等至高CTE的玻璃组合物。通过本文描述的方法良好工作的示例性盖玻璃包括碱性铝硅酸盐,诸如Corning's® Gorilla®玻璃、硼铝硅酸盐和钠钙玻璃。在一些实施方案中,使用的盖玻璃所具有的CTE大于40、大于50、大于60、大于70、大于80、或大于 $90 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 。如本文所公开的,一些此类CTE对于本文所述的热钢化来说可能特别低,其中负张应力的程度不大于50MPa和/或至少10MPa。

[0256] 参见图29,设备1210(例如,手持式计算机、平板电脑、便携式计算机、蜂窝电话、电视机、手表、显示板等)包括一个或多个盖玻璃或玻璃陶瓷制品1212、1214、1216,其如本文公开那样制造和/或具有如本文公开的任何组合的应力分布、结构和/或物理性质,并且还包 括电子部件1218(例如,显示器、电子显示器、控制器、存储器、微芯片等)和外壳1220。在实施方案中,电子部件1218和/或电子显示器可包括液晶显示器和/或至少一个发光二极管(LED)。在实施方案中,电子显示器可以是触敏显示器。在另一些实施方案中,形成或覆盖电子显示器的基于玻璃的层可包括第一主表面或第二主表面上的用于用户的触觉反馈的表面特征部。例如,凸起的突出部、脊部、轮廓或凸起是用于触觉反馈的非限制性示例性表面特征部。在实施方案中,提供了至少部分地位于外壳1220内的电子部件1218。在实施方案中,提供了完全位于外壳1220内的电子部件1218。在设想的实施方案中,外壳1220可以是或包括如本文所公开的盖玻璃或玻璃陶瓷制品。在设想的实施方案中,用于电子部件1218的衬底1222可以是如本文所公开的盖玻璃或玻璃陶瓷制品。

[0257] 在一些实施方案中,盖玻璃或玻璃陶瓷制品1212、1214可以用作前板衬底和背板衬底,并且盖玻璃或玻璃陶瓷制品1216可以用作装置1210中的盖玻璃。根据一个示例性实施方案,装置1210的盖玻璃或玻璃陶瓷制品1216是碱铝硅酸盐玻璃。这种组合物可以允许通过如本文所公开的热钢化来增强盖玻璃或玻璃陶瓷制品1216,并且可以通过离子交换来附加地增强,从而在其表面处或附近提供特别高程度的负张应力(例如,至少200MPa、至少250MPa)。在其他实施方案中,盖玻璃或玻璃陶瓷制品1216可以包括碳酸钠、氧化钙、碳

酸钙镁、二氧化硅(例如,至少70重量%)、氧化铝和/或其他组分;并且可以通过本文公开的发明方法来增强。玻璃或玻璃陶瓷制品1216可以是特别薄的或以其他方式构造,诸如具有如本文公开的任何尺寸、性质和/或组成。

[0258] 在实施方案中,外壳1220可包括前表面、后表面和至少一个侧表面1220。外壳1220可包括一个或多个基于玻璃的层,所述一个或多个基于玻璃的层包括如本文公开那样制造和/或具有如本文公开的任何组合的应力分布、结构和/或物理性质的盖玻璃或玻璃陶瓷制品。在实施方案中,基于玻璃的层可以是如本文所公开的盖玻璃或玻璃陶瓷制品。基于玻璃的层(例如,1212、1214、1216)可形成消费电子产品的任何表面。在一个或多个实施方案中,基于玻璃的层从至少一个侧表面(例如,1220)穿过外壳前表面延伸到相对的侧表面。在实施方案中,提供了处于或邻近外壳1220的前表面的基于玻璃的层。在另一些实施方案中,基于玻璃的层可包括第一主表面或第二主表面上的用于用户的触觉反馈的表面特征部。例如,凸起的突出部、脊部、轮廓或凸起是用于触觉反馈的非限制性示例性表面特征部。在实施方案中,基于玻璃的层(例如,1212、1214、1216)可按1维、2维、2.5维(例如,显示器玻璃的边缘处的曲率)或3维进行成型。

[0259] 在其他实施方案中,基于玻璃的层(例如,1212、1214、1216)可具有至少一个成斜面的或弯曲的边缘,包括其中基于玻璃的层的整个外周边成斜面或弯曲的实施方案。在实施方案中,基于玻璃的层的平均厚度可不超过1.5mm,可不超过1.0mm,可不超过0.7mm,可不超过0.5mm,或者可具有在大约0.5mm至大约1.0mm、或大约0.1mm至大约1.5mm的范围内的平均厚度、或大约0.5mm至大约0.7mm的平均厚度。在另一些实施方案中,基于玻璃的层的一个或多个主表面可包括防刮擦层、防反射层和防眩光层。基于玻璃的层的一个或多个主表面也可包括这些层的任何组合或全部。

[0260] 盖玻璃或玻璃陶瓷制品可包括玻璃材料,所述玻璃材料基本上光学清晰、透明并且没有光散射。在这些实施方案中,盖玻璃材料可在大约400nm至大约780nm的波长范围内呈现出大约85%或更大、大约86%或更大、大约87%或更大、大约88%或更大、大约89%或更大、大约90%或更大、大约91%或更大或者大约92%或更大的平均透光率。在一个或多个另选实施方案中,玻璃材料可以是不透明的或者在大约400nm至大约780nm的波长范围内呈现出小于大约10%、小于约9%、小于大约8%、小于大约7%、小于大约6%、小于大约5%、小于大约4%、小于大约3%、小于大约2%、小于大约1%或者小于大约0%的平均透光率。在一些实施方案中,这些光反射比和透射比值可以是总反射比或总透射比(考虑到玻璃材料的两个主表面上的反射比或透射比)。玻璃材料可任选地呈现出诸如白色、黑色、红色、蓝色、绿色、黄色、橙色等的颜色。

[0261] 现参见图30,根据本文公开的方法制造的和/或具有如本文公开的任何组合的应力分布、结构和/或物理性质的盖玻璃或玻璃陶瓷制品1310具有曲率和/或可变横截面尺寸D。此类制品可具有本文公开的厚度,如尺寸D的平均值或尺寸D的最大值。虽然盖玻璃或玻璃陶瓷制品1310被示为弯曲的片材,但是可以通过本文公开的方法来增强其他形状,诸如更复杂的形状。在设想的实施方案中,盖玻璃或玻璃陶瓷制品1310可用作前窗格、后窗格或者消费电子产品的任何表面。

[0262] 在各种实施方案中,根据本文所公开的方法制造的和/或具有本文所公开的任何组合的应力分布、结构和/或物理性质的盖玻璃材料可用于形成(诸如在汽车玻璃侧灯中



使用的)至少一片盖玻璃-夹层-玻璃层压材料。可生产强度更大且更薄的层压材料,从而减轻重量和节约成本,并提高燃料效率。理想地,热增强薄片材可以被冷弯(大体参见图30)并且被层压到形成的较厚玻璃,从而提供简单且可靠的制造过程而不需要薄片材的任何热成形/成型。

[0263] 热增强盖玻璃片的玻璃和玻璃陶瓷材料

[0264] 所讨论的系统和方法可用于热调节、增强和/或钢化各种各样的盖玻璃和/或陶瓷材料。

[0265] 本文所述的方法和系统通常可与几乎任何玻璃组合物一起使用,并且一些实施方案可与玻璃层压材料、玻璃陶瓷和/或陶瓷一起使用。在各种实施方案中,所述方法可与具有高CTE的玻璃组合物一起使用。在实施方案中,通过本文所述的方法和系统增强的盖玻璃包括碱铝硅酸盐(诸如康宁®的 Gorilla®玻璃)、SLG、无钠或无碱玻璃等。在一些实施方案中,通过本文讨论的方法和系统增强的盖玻璃所具有的CTE大于  $40 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 、大于  $50 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 、大于  $60 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 、大于  $70 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 、大于  $80 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$  或大于  $90 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 。

[0266] 在一些应用和实施方案中,通过本文讨论的过程和系统增强的盖玻璃(诸如盖玻璃片500)可以具有被配置用于化学耐久性的组合物。在一些此类实施方案中,组合物包含按重量计至少70%的二氧化硅、和/或按重量计至少10%的氧化钠、和/或按重量计至少7%的氧化钙。具有此类组合物的常规制品可能难以被化学钢化至较深的深度,和/或针对较薄厚度可能难以(如果不是不可能的话)通过常规过程来热钢化到足够大小的负表面张应力,诸如由于常规过程的脆弱性和力。然而,在考虑的实施方案中,本文公开的发明方法允许具有这种组合物的增强盖玻璃或玻璃陶瓷制品或片材(诸如盖玻璃片500),其中负张应力从第一表面和第二表面(例如,盖玻璃片500的表面510、表面520)中的至少一个延伸到相应增强盖玻璃或玻璃陶瓷片中并达到一定距离,所述距离是增强盖玻璃或玻璃陶瓷片的厚度的至少10%,诸如至少厚度的12%、厚度的15%、厚度的16%、厚度的17%、厚度的18%、厚度的19%、厚度的20%、或厚度的21%。

[0267] 在一些实施方案中,如本文讨论的那样增强的盖玻璃或玻璃陶瓷片和制品具有在盖玻璃片热增强之前放置在盖玻璃上的一个或多个涂层。本文讨论的方法可用于生产具有一个或多个涂层的增强盖玻璃片,并且在一些此类实施方案中,在热增强之前将涂层放置在盖玻璃上并且涂层不受热增强方法的影响。有利地保存在本公开的盖玻璃片上的具体涂层包括低E涂层、反射涂层、防反射涂层、防指纹涂层、截止滤光片、热解涂层等。

[0268] 根据示例性实施方案,本文所讨论的盖玻璃或玻璃陶瓷片或制品(例如图29所示的装置1210的制品1212、1214)是硼铝硅酸盐玻璃。在一些实施方案中,本文讨论的盖玻璃或玻璃陶瓷片或制品(例如图29所示的装置1210的制品1212、1214)通常是非碱性玻璃,但仍具有如本文公开的应力分布和结构。这种组合物以减小玻璃的松弛程度,从而促进晶体管与其的耦合。在一些实施方案中,本文讨论的盖玻璃片/制品是柔性玻璃片。在其他实施方案中,本文中讨论的盖玻璃片/制品包含两个或更多个盖玻璃片的层合物。

[0269] 在一些考虑的实施方案中,通过本文讨论的过程和系统增强的盖玻璃(诸如盖玻璃片500)可以包括无定形衬底、晶体衬底或其组合,诸如玻璃陶瓷衬底。通过本文讨论的过程和系统增强的盖玻璃(诸如盖玻璃片500)可以包括碱性铝硅酸盐玻璃、含碱硼硅酸盐玻璃、碱性铝磷酸盐玻璃、或碱性铝硼硅酸盐玻璃。在一个或多个实施方案中,通过本文讨

论的过程和系统增强的盖玻璃(诸如盖玻璃片500)在其未经离子交换的部分中可以包括具有以摩尔百分比(mol%)为单位的成分的盖玻璃,所述成分包括:约(例如,加或减1%)40mol%至约80mol%范围内的 $\text{SiO}_2$ 、约10mol%至约30mol%范围内的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、约0mol%至约10mol%范围内的 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、约0mol%至约20mol%范围内的 $\text{R}_2\text{O}$ 、和/或约0mol%至约15mol%范围内的 $\text{RO}$ 。在一些考虑的实施方案中,组合物可以包括以下任一者或两者:约0mol%至约5mol%范围内的 $\text{ZrO}_2$ 和约0mol%至约15mol%范围内的 $\text{P}_2\text{O}_5$ 。在一些考虑的实施方案中, $\text{TiO}_2$ 可能以约0mol%至约2mol%存在。

[0270] 在一些考虑的实施方案中,用于本文讨论的增强盖玻璃或玻璃陶瓷片或制品的组合物可以用0-2mol%的选自包括以下的组的至少一种澄清剂来配料: $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{NaF}$ 、 $\text{NaBr}$ 、 $\text{K}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{KCl}$ 、 $\text{KF}$ 、 $\text{KBr}$ 和 $\text{SnO}_2$ 。根据一个或多个实施方案的盖玻璃组合物还可以包括以下范围内的 $\text{SnO}_2$ :约0至约2mol%、约0至约1mol%、约0.1至约2 mol%、约0.1至约1mol%或约1至约2mol%。在一些实施方案中,本文公开的增强盖玻璃或玻璃陶瓷片500的盖玻璃组合物可以基本上不含 $\text{As}_2\text{O}_3$ 和/或 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 。

[0271] 在考虑的实施方案中,本文讨论的增强盖玻璃或玻璃陶瓷片或制品可以包括通过离子交换方法进一步增强的碱性铝硅酸盐盖玻璃组合物、或碱性铝硼硅酸盐玻璃组合物。一种示例性盖玻璃组合物包括 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Na}_2\text{O}$ ,其中 $(\text{SiO}_2+\text{B}_2\text{O}_3) \geq 66\text{mol}\%$ 和/或 $\text{Na}_2\text{O} \geq 9\text{mol}\%$ 。在一个实施方案中,盖玻璃组合物包含至少6重量%的氧化铝。在另一个实施方案中,本文讨论的增强盖玻璃或玻璃陶瓷片或制品可以包括具有一种或多种碱土金属氧化物的玻璃组合物,使得碱土金属氧化物的含量为至少5重量%。在一些实施方案中,合适的盖玻璃组合物还包含 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{MgO}$ 和 $\text{CaO}$ 中的至少一种。在一个具体实施方案中,用于本文讨论的增强盖玻璃或玻璃陶瓷片或制品的盖玻璃组合物可以包括61-75mol%的 $\text{SiO}_2$ ;7-15mol%的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;0-12mol%的 $\text{B}_2\text{O}_3$ ;9-21mol%的 $\text{Na}_2\text{O}$ ;0-4mol%的 $\text{K}_2\text{O}$ ;0-7mol%的 $\text{MgO}$ ;以及/或0-3mol%的 $\text{CaO}$ 。

[0272] 适用于本文讨论的增强该玻璃或玻璃陶瓷片或制品的另一个示例性盖玻璃组合物包括:60-70mol.%的 $\text{SiO}_2$ ;6-14mol.%的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;0-15mol.%的 $\text{B}_2\text{O}_3$ ;0-15mol.%的 $\text{Li}_2\text{O}$ ;0-20mol.%的 $\text{Na}_2\text{O}$ ;0-10mol.%的 $\text{K}_2\text{O}$ ;0-8mol.%的 $\text{MgO}$ ;0-10mol.%的 $\text{CaO}$ ;0-5mol.%) $\text{ZrO}_2$ ;0-1mol.%的 $\text{SnO}_2$ ;0-1mol.%的 $\text{CeO}_2$ ;小于50ppm的 $\text{AS}_2\text{O}_3$ ;以及小于50ppm的 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ;其中 $12\text{mol}\% \leq (\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}) \leq 20\text{mol}\%$ 和/或 $0\text{mol}\% \leq (\text{MgO}+\text{CaO}) \leq 10\text{mol}\%$ 。适用于本文讨论的增强盖玻璃或玻璃陶瓷片或制品的另一个示例性玻璃组合物包括:63.5-66.5mol.%的 $\text{SiO}_2$ ;8-12mol.%的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;0-3mol.%的 $\text{B}_2\text{O}_3$ ;0-5mol.%的 $\text{Li}_2\text{O}$ ;8-18mol.%的 $\text{Na}_2\text{O}$ ;0-5mol.%的 $\text{K}_2\text{O}$ ;1-7mol.%的 $\text{MgO}$ ;0-2.5mol.%的 $\text{CaO}$ ;0-3mol.%) $\text{ZrO}_2$ ;0.05-0.25mol.%的 $\text{SnO}_2$ ;0.05-0.5mol.%的 $\text{CeO}_2$ ;小于50ppm的 $\text{AS}_2\text{O}_3$ ;以及小于50ppm的 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ;其中 $14\text{mol}\% \leq (\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}) \leq 18\text{mol}\%$ 和/或 $2\text{mol}\% \leq (\text{MgO}+\text{CaO}) \leq 7\text{mol}\%$ 。

[0273] 在特别考虑的实施方案中,适用于本文讨论的增强盖玻璃或玻璃陶瓷片或制品的碱性铝硅酸盐玻璃组合物包含氧化铝、至少一种碱金属,并且在一些实施方案中包括大于50mol.%的 $\text{SiO}_2$ ,在其他实施方案中包括至少58mol.%的 $\text{SiO}_2$ ,并且在另外的实施方案中包括至少60mol.%的 $\text{SiO}_2$ ,其中比率 $(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{B}_2\text{O}_3) / \Sigma$ 修饰剂(即修饰剂之和)大于1,其中在所述比率中组分以mol%表示并且修饰剂为碱金属氧化物。在具体实施方案中,这种盖玻璃组合物包括:58-72mol.%的 $\text{SiO}_2$ ;9-17mol.%的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;2-12mol.%的 $\text{B}_2\text{O}_3$ ;8-16mol.%的

$\text{Na}_2\text{O}$ ;和/或0-4mol.%的 $\text{K}_2\text{O}$ ,其中 $(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{B}_2\text{O}_3)/\Sigma$ 修饰剂(即修饰剂总量)的比值大于1。在又一个实施方案中,增强盖玻璃或玻璃陶瓷片500可以包括碱性铝硅酸盐玻璃组合物,其包括:64-68mol.%的 $\text{SiO}_2$ ;12-16mol.%的 $\text{Na}_2\text{O}$ ;8-12mol.%的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;0-3mol.%的 $\text{B}_2\text{O}_3$ ;2-5mol.%的 $\text{K}_2\text{O}$ ;4-6mol.%的 $\text{MgO}$ ;and 0-5 mol.%的 $\text{CaO}$ ,其中 $66\text{mol.}\% \leq \text{SiO}_2+\text{B}_2\text{O}_3+\text{CaO} \leq 69\text{mol.}\%$ ;  $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{B}_2\text{O}_3+\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO} > 10\text{mol.}\%$ ;  $5\text{mol.}\% \leq \text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO} \leq 8\text{mol.}\%$ ;  $(\text{Na}_2\text{O}+\text{B}_2\text{O}_3)-\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 2\text{mol.}\%$ ;  $2\text{mol.}\% \leq \text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 6\text{mol.}\%$ ;并且 $4\text{mol.}\% \leq (\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})-\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 10\text{mol.}\%$ 。在替代性实施方案中,本文讨论的增强盖玻璃或玻璃陶瓷片或制品可以包括碱性铝硅酸盐玻璃组合物,其包括:2mol%或更多的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和/或 $\text{ZrO}_2$ 、或者4mol%或更多的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和/或 $\text{ZrO}_2$ 。

[0274] 在考虑的实施方案中,用于本文讨论的增强盖玻璃或玻璃陶瓷片或制品的合适玻璃陶瓷的实例可以包括 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统(即LAS系统)玻璃陶瓷、 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统(即MAS系统)玻璃陶瓷、和/或包含主导晶相的玻璃陶瓷,所述主导晶相包括P-石英固溶体、P-锂辉石ss、堇青石和焦硅酸锂。本文讨论的增强盖玻璃或玻璃陶瓷片或制品的特征可在于其形成方式。例如,本文讨论的增强盖玻璃或玻璃陶瓷片或制品可表征为可浮法成形的(即,通过浮法玻璃生产过程形成的)、可向下拉制的、并且特别地,可熔融成形的、或可拉槽的(即,通过诸如熔融拉制过程或狭槽拉制过程的向下过程来形成)。

[0275] 浮法成形的增强盖玻璃或玻璃陶瓷片或制品的特征可在于光滑表面和一致厚度,并且通过将熔融盖玻璃浮法放置在熔融金属(通常为锡)床上而制成。在示例性过程中,供给到熔融锡床表面上的熔融盖玻璃或玻璃陶瓷形成浮法玻璃或玻璃陶瓷带。当盖玻璃带沿着锡槽流动时,温度逐渐下降,直到盖玻璃或玻璃陶瓷带固化成可从锡提升到滚筒上的固体盖玻璃或玻璃陶瓷制品。一旦离开锡槽,盖玻璃或玻璃陶瓷制品可以被进一步冷却和退火以减小内部应力。在盖玻璃或玻璃陶瓷制品是玻璃陶瓷的情况下,通过浮法玻璃生产过程形成的盖玻璃制品可以经受陶瓷化过程,通过所述陶瓷化过程产生一种或多种晶相。

[0276] 向下拉制过程生产具有相对原始表面的一致厚度的盖玻璃或玻璃陶瓷制品。因为盖玻璃或玻璃陶瓷制品的平均弯曲强度受表面缺陷的量和尺寸控制,所以具有最小接触的原始表面具有更高的初始强度。当这种高强度盖玻璃或玻璃陶瓷制品然后被进一步增强(例如化学地)时,所得强度可以高于具有已研磨和抛光表面的盖玻璃或玻璃陶瓷制品的强度。向下拉制的盖玻璃或玻璃陶瓷制品可被拉制成小于约2mm的厚度。此外,向下拉制的盖玻璃或玻璃陶瓷制品具有非常平坦、光滑的表面,所述表面可用于其最终应用而无需昂贵的研磨和抛光。在盖玻璃或玻璃陶瓷制品是玻璃陶瓷的情况下,通过向下拉制过程形成的盖玻璃或玻璃陶瓷制品可以经受陶瓷化过程,通过所述陶瓷化过程产生一种或多种晶相。

[0277] 例如,熔合拉制过程使用具有用于接收熔融玻璃原料的通道的拉制槽。在通道两侧上,通道的堰沿着通道长度在顶部开放。当通道充满熔融材料时,熔融玻璃溢出堰。由于重力作用,熔融玻璃沿着拉制槽的外表面流下作为两个流动的玻璃膜。拉制槽的这些外表面向下和向内延伸,使得它们在拉制槽下方的边缘处结合。两个流动的玻璃膜在这个边缘处结合以形成单个流动的盖玻璃制品。融合拉制方法的优点在于,因为在通道上流动的两个盖玻璃膜熔合在一起,所以所得到的盖玻璃制品的外表面都不与设备的任何部分接触。因此,熔融拉制的盖玻璃制品的表面性质不受这种接触的影响。在盖玻璃或玻璃陶瓷制品

是玻璃陶瓷的情况下,通过熔融方法形成的盖玻璃或玻璃陶瓷制品可以经受陶瓷化方法,通过所述陶瓷化方法产生一种或多种晶相。

[0278] 狭槽拉制过程与熔融拉制方法不同。在狭槽拉制过程中,将熔融原料玻璃提供给拉制槽。拉制槽的底部具有开放槽以及沿着槽长度延伸的喷嘴。熔融玻璃流动通过狭槽/喷嘴并且作为连续盖玻璃制品向下拉制并进入退火区域。在盖玻璃或玻璃陶瓷制品是玻璃陶瓷的情况下,通过狭槽拉制方法形成的盖玻璃制品可以经受陶瓷化方法,通过所述陶瓷化方法产生一种或多种晶相。

[0279] 在一些实施方案中,盖玻璃制品可以使用如美国专利号8,713,972、美国专利号9,003,835、美国专利公开号2015/0027169和美国专利公开号20050099618中所述的薄轧制方法形成,所述专利申请的内容通过引用整体并入本文。更具体地说,盖玻璃或玻璃陶瓷制品可以通过以下方式形成:供应熔融玻璃的垂直流;用一对成形辊对所供应的熔融玻璃或玻璃陶瓷流进行成形,所述辊保持在约500°C或更高、或者约600°C或更高的表面温度,以形成具有所形成的厚度的成形盖玻璃带;用一对定尺寸辊对所形成的玻璃带进行定尺寸,所述辊保持在约400°C或更低的表面温度,以生产具有小于所形成的厚度的期望厚度以及期望厚度一致性的已定尺寸的玻璃带。用于形成盖玻璃带的设备可以包括:用于供应熔融玻璃的供给流的玻璃供给装置;保持在约500°C或更高的表面温度的一对成形辊,所述成形辊彼此紧密相邻地间隔开,从而限定成形辊之间的玻璃成形间隙,其中所述玻璃成形间隙垂直定位在玻璃供给装置的下方以用于接收熔融玻璃的供应流,并且在成形辊之间使熔融玻璃的供应流变薄以形成具有所形成的厚度的成形玻璃带;以及保持在约400°C或更低的表面温度的一对定尺寸辊,所述定尺寸辊彼此紧密相邻地间隔开,从而在定尺寸辊之间限定盖玻璃定尺寸间隙,其中玻璃定尺寸间隙垂直定位在成形辊的下方以用于接收成形盖玻璃带并使成形盖玻璃带变薄,以便产生具有期望厚度和期望厚度一致性的已定尺寸的盖玻璃带。

[0280] 在一些情况下,当玻璃的粘度不允许使用熔融或狭槽拉制方法时,可以使用薄轧制过程。例如,当玻璃表现出小于100kP的液相线粘度时,可以利用薄轧制来形成盖玻璃或玻璃陶瓷制品。盖玻璃或玻璃陶瓷制品可以被酸抛光或以其他方式处理以便移除或减少表面缺陷的影响。

[0281] 在考虑的实施方案中,本文讨论的盖玻璃或玻璃陶瓷片或制品所具有的组合物随侧面而不同。在盖玻璃或玻璃陶瓷片500的一侧上,示例性组合物是:69-75重量%的 $\text{SiO}_2$ 、0-1.5重量%的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、8-12重量%的 $\text{CaO}$ 、0-0.1重量%的 $\text{Cl}$ 、0-500ppm的 $\text{Fe}$ 、0-500ppm的 $\text{K}$ 、0.0-4.5重量%的 $\text{MgO}$ 、12-15重量%的 $\text{Na}_2\text{O}$ 、0-0.5重量%的 $\text{SO}_3$ 、0-0.5重量%的 $\text{SnO}_2$ 、0-0.1重量%的 $\text{SrO}$ 、0-0.1重量%的 $\text{TiO}_2$ 、0-0.1重量%的 $\text{ZnO}$ 、和/或0-0.1重量%的 $\text{ZrO}_2$ 。在本文讨论的盖玻璃或玻璃陶瓷片或制品的另一侧上,示例性组合物是:73.16重量%的 $\text{SiO}_2$ 、0.076重量%的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、9.91重量%的 $\text{CaO}$ 、0.014重量%的 $\text{Cl}$ 、0.1重量%的 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、0.029重量%的 $\text{K}_2\text{O}$ 、2.792重量%的 $\text{MgO}$ 、13.054重量%的 $\text{Na}_2\text{O}$ 、0.174重量%的 $\text{SO}_3$ 、0.001重量%的 $\text{SnO}_2$ 、0.01重量%的 $\text{SrO}$ 、0.01重量%的 $\text{TiO}_2$ 、0.002重量%的 $\text{ZnO}$ 、和/或0.005重量%的 $\text{ZrO}_2$ 。

[0282] 在其他考虑的实施方案中,本文讨论的盖玻璃或玻璃陶瓷片或制品的组合物包括:55-85重量%的 $\text{SiO}_2$ 、0-30重量%的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、0-20重量%的 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、0-25重量%的 $\text{Na}_2\text{O}$ 、0-20

重量%的CaO、0-20重量%的K<sub>2</sub>O、0-15重量%的MgO、5-20重量%的BaO、0.002-0.06重量%的Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、和/或0.0001-0.06重量%的Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。在其他考虑的实施方案中,本文讨论的玻璃或玻璃陶瓷片或制品的组合物包括60-72mol%的SiO<sub>2</sub>、3.4-8mol%的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、13-16mol%的Na<sub>2</sub>O、0-1mol%的K<sub>2</sub>O、3.3-6mol%的MgO、0-0.2mol%的TiO<sub>2</sub>、0.01-0.15mol%的Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、6.5-9mol%的CaO、和/或0.02-0.4mol%的SO<sub>3</sub>。

#### [0283] 实施例

[0284] 设备设置-如以上详细描述,所述设备包括三个区-热区、过渡区和冷区或淬火区。将热区和淬火区的顶部和底部热轴承(散热器)之间的间隙被设置期望的间距。设置热区、过渡区和淬火区的气体流速以确保玻璃材料、片材或部分在空气轴承上居中。将热区预加热到期望的T<sub>0</sub>,玻璃制品随后将从该T<sub>0</sub>开始淬火。为了确保均匀的加热,在单独的预热装置(诸如间歇炉或连续炉)中预热盖玻璃制品。通常,盖玻璃片在装载到热区之前被预热超过5分钟。对于钠钙玻璃,在450℃左右进行预热。在预热阶段之后,将玻璃制品装载到热区并允许其平衡,其中平衡是玻璃在T<sub>0</sub>下均匀的地方。T<sub>0</sub>可以通过所期望的增强/钢化程度来确定,但通常保持在软化点与玻璃化转变温度之间的范围内。达到平衡的时间至少取决于盖玻璃的厚度。例如,对于约1.1mm或更小的盖玻璃片,在约10秒内发生平衡。对于3mm的盖玻璃片,在约10秒至30秒内发生平衡。对于较厚片材(高达约6mm),平衡时间可能在60秒左右。一旦盖玻璃已经平衡到T<sub>0</sub>,它就迅速通过空气轴承上的过渡区转移并进入冷区或淬火区。盖玻璃制品在淬火区中快速淬火至低于玻璃化转变温度T<sub>g</sub>的温度。取决于期望的淬火程度和/或在移除时的期望盖玻璃温度,盖玻璃片可以在淬火区中保持1秒、10秒或几分钟或更长的任何时间段。在移除之后,任选地允许在处理之前冷却盖玻璃。

[0285] 表VI总结了以下实施例。

[0286] 实施例1-将厚度为5.7mm的钠钙硅酸盐玻璃片(例如,包括至少70重量%的二氧化硅、和/或至少10重量%的氧化钠、和/或至少7重量%的氧化钙)在450℃下预热10分钟,之后将其转移到热区,在所述热区中将所述玻璃片在690℃的T<sub>0</sub>下保持60秒。在平衡到T<sub>0</sub>之后,将所述玻璃片迅速转移到充满氦气的间隙为91μm(其中间隙是玻璃片表面图最近散热器之间的距离)的淬火区,在所述淬火区中将所述玻璃片保持10秒。所得制品表面压缩为-312MPa,中心张力为127MPa,并且平坦度为83μm。

[0287] 实施例2-将厚度为5.7mm的钠钙硅酸盐玻璃片在450℃下预热10分钟,然后将其转移到热区,在所述热区中将所述玻璃片在690℃的T<sub>0</sub>下保持60秒。在平衡之后,将所述玻璃片迅速转移到间隙为91μm的淬火区,在所述淬火区中将其保持10秒钟。所得制品表面压缩为-317MPa,中心张力为133MPa,并且平坦度为约89.7μm。

[0288] 实施例3-将厚度为1.1mm的钠钙硅酸盐玻璃片在450℃下预热10分钟,然后将其转移到热区,在所述热区中将所述玻璃片在700℃的T<sub>0</sub>下保持10秒。在平衡之后,将所述玻璃片迅速转移到充满氦气的间隙为56μm的淬火区,在所述淬火区中将其保持10秒钟。所得制品的表面的假想温度被测量为661℃,表面压缩为-176MPa,中心张力为89MPa,平坦度为190μm,并且维氏开裂阈值为10-20N。

[0289] 实施例4-将厚度为0.55mm的钠钙硅酸盐玻璃片在450℃下预热10分钟,然后将其转移到热区,在所述热区中将所述玻璃片在720℃的T<sub>0</sub>下保持10秒。在平衡之后,将所述玻璃片迅速转移到间隙为25μm的淬火区,在所述淬火区中将其保持10秒钟,从而导致有效传

热速率为 $0.184\text{cal}/(\text{cm}^2\cdot\text{s}\cdot^\circ\text{C})$ 。所得制品表面压缩为 $-176\text{MPa}$ ，并且中心张力为 $63\text{MPa}$ 。此外，所得增强制品所具有的平坦度为约 $168\mu\text{m}$ （对于最初温度 $710^\circ\text{C}$ 的样品）和 $125\mu\text{m}$ （对于最初温度 $720^\circ\text{C}$ 的样品）。

[0290] 实施例5-将厚度为 $1.5\text{mm}$ 的CORNING® Gorilla®玻璃片在 $550^\circ\text{C}$ 下预热10分钟，然后将其转移到热区，在所述热区中将所述玻璃片在 $790^\circ\text{C}$ 的 $T_0$ 下保持30秒。在平衡之后，将所述玻璃片迅速转移到间隙为 $226\mu\text{m}$ 的淬火区，在所述淬火区中将其保持10秒钟。玻璃制品的平坦性的改进被测量为 $113\mu\text{m}$ （处理之前）和 $58\mu\text{m}$ （处理之后）。

[0291] 实施例6-将厚度为 $0.7\text{mm}$ 的钠钙硅酸盐玻璃片在 $450^\circ\text{C}$ 下预热10分钟，然后将其转移到热区，在所述热区中将所述玻璃片在 $730^\circ\text{C}$ 的 $T_0$ 下保持10秒。在平衡之后，将所述玻璃片迅速转移到充满氩气的间隙为 $31\mu\text{m}$ 的淬火区，在所述淬火区中将其保持10秒钟，从而导致有效传热速率为 $0.149\text{cal}/(\text{cm}^2\cdot\text{s}\cdot^\circ\text{C})$ 。所得制品表面压缩为 $-206\text{MPa}$ ，中心张力为 $100\text{MPa}$ ，并且平坦度为 $82\mu\text{m}$ 。在断裂时，观察到玻璃片“切块”（对于厚度为 $2\text{mm}$ 或更大的片材切块使用的标准术语-即 $5\times 5$ 平方厘米的玻璃片破裂成40片或更多片），这表明片材是完全钢化的。

[0292] 实施例7-将厚度为 $3.3\text{mm}$ 的Borofloat-33玻璃片在 $550^\circ\text{C}$ 下预热10分钟，然后将其转移到热区，在所述热区中将所述玻璃片在 $800^\circ\text{C}$ 的 $T_0$ 下保持30秒。在平衡之后，将所述玻璃片迅速转移到间隙为 $119\mu\text{m}$ 的淬火区，在所述淬火区中将其保持10秒钟。所得制品的平坦度为 $120\mu\text{m}$ 。当该部分断裂时，观察到“切块”（对于厚度为 $2\text{mm}$ 或更大的片材切块使用的标准术语-即 $5\times 5$ 平方厘米的玻璃片破裂成40片或更多片），这表明片材是完全钢化的。

[0293] 实施例8-将厚度为 $3.2\text{mm}$ 的钠钙硅酸盐玻璃片在 $450^\circ\text{C}$ 下预热10分钟，然后将其转移到热区，在所述热区中将所述玻璃片在 $690^\circ\text{C}$ 的 $T_0$ 下保持30秒。在平衡之后，将所述玻璃片迅速转移到间隙为 $84\mu\text{m}$ 的淬火区，在所述淬火区中将其保持10秒钟。所得制品表面压缩为 $-218\text{MPa}$ ，中心张力为 $105\text{MPa}$ ，并且平坦度为 $84\mu\text{m}$ 。

[0294] 实施例9-将厚度为 $0.3\text{mm}$ 的钠钙硅酸盐玻璃片在 $450^\circ\text{C}$ 下预热10分钟，然后将其转移到热区，在所述热区中将所述玻璃片在 $630^\circ\text{C}$ 的 $T_0$ 下保持10秒。在平衡之后，将所述玻璃片迅速转移到间隙为 $159\mu\text{m}$ 的淬火区，在所述淬火区中将其保持10秒钟。所得制品具有可通过灰场偏振测定法观察到的膜应力，这表明玻璃已经结合了热应力。

[0295] 实施例10-将厚度为 $0.1\text{mm}$ 的CORNING® Gorilla®玻璃片在 $550^\circ\text{C}$ 下预热10分钟，然后将其转移到热区，在所述热区中将所述玻璃片在 $820^\circ\text{C}$ 的 $T_0$ 下保持10秒。在平衡之后，将所述玻璃片迅速转移到间隙为 $141\mu\text{m}$ 的淬火区，在所述淬火区中将其保持10秒钟，从而导致有效传热速率为 $0.033\text{cal}/(\text{cm}^2\cdot\text{s}\cdot^\circ\text{C})$ 。在断裂时，所得制品显示出与残余应力玻璃一致的行为。

[0296] 实施例11-将厚度为 $1.1\text{mm}$ 的钠钙硅酸盐玻璃片在 $450^\circ\text{C}$ 下预热10分钟，然后将其转移到热区，在所述热区中将所述玻璃片在 $700^\circ\text{C}$ 的 $T_0$ 下保持10秒。在平衡之后，将所述玻璃片迅速转移到间隙为 $65\mu\text{m}$ 的淬火区，在所述淬火区中将其保持10秒钟，从而导致有效传热速率为 $0.07\text{cal}/(\text{cm}\cdot\text{s}\cdot^\circ\text{C})$ 。所得制品的表面的假想温度被测量为 $657^\circ\text{C}$ ，表面压缩为 $-201\text{MPa}$ ，中心张力为 $98\text{MPa}$ ，平坦度为 $158\mu\text{m}$ ，并且维氏开裂阈值为 $10\text{-}20\text{N}$ 。

[0297] 实施例12-将厚度为 $1.1\text{mm}$ 的CORNING® Gorilla®玻璃片在 $550^\circ\text{C}$ 下预热10分钟，然后将其转移到热区，在所述热区中将所述玻璃片在 $810^\circ\text{C}$ 的 $T_0$ 下保持10秒。在平衡之

后,将所述玻璃片迅速转移到间隙为86 $\mu\text{m}$ 的淬火区,在所述淬火区中将其保持10秒钟,从而导致有效传热速率为0.058cal/(cm<sup>2</sup>-s- $^{\circ}\text{C}$ )。所得制品的表面的假想温度被测量为711 $^{\circ}\text{C}$ ,表面压缩为-201MPa,中心张力为67MPa,并且维氏开裂阈值为20-30N。

[0298] 实施例13-将厚度为1.1mm的Corning® Gorilla®玻璃片在550 $^{\circ}\text{C}$ 下预热10分钟,然后将其转移到热区,在所述热区中将所述玻璃片在800 $^{\circ}\text{C}$ 的T<sub>0</sub>下保持10秒。在平衡之后,将所述玻璃片迅速转移到间隙为91 $\mu\text{m}$ 的淬火区,在所述淬火区中将其保持10秒钟。所得制品的表面的假想温度被测量为747 $^{\circ}\text{C}$ ,表面压缩为-138MPa,中心张力为53MPa,平坦度为66 $\mu\text{m}$ ,并且维氏开裂阈值为20-30N。

[0299] 表VI

实施例	厚度(mm)	组合物	间隙( $\mu\text{m}$ )	T <sub>0</sub>	气体	CS (MPa)	CT (MPa)	Flatmaster ( $\mu\text{m}$ )	Fictive( $^{\circ}\text{C}$ )	Vickers (N)
1	5.7	SLG	91	690	氦气	-312	127	83	--	--
2	5.7	SLG	91	690	氦气	-317	133	90	--	--
3	1.1	SLG	56	700	氦气	-176	89	190	661.3	10-20
4	0.55	SLG	25	720	氦气	-176	63	125	--	--
5	1.5	GG	226	790	氦气	--	--	113 之前/58 之后	--	--
6	0.7	SLG	31	730	氦气	-206	100	82	--	--
7	3.3	Borofloat 33	119	800	氦气	--	-	121	-	--
8	3.2	SLG	84	690	氦气	-218	105	81	--	--
9	0.3	SLG	159	630	氦气	--	--	--	--	--
10	0.1	GG	141	820	氦气	--	--	--	--	--
11	1.1	SLG	65	700	氦气	-201	98	158	657	10-20
12	1.1	GG	86	810	氦气	-201	67	--	711	20-30
13	1.1	GG	91	800	氦气	-138	53	66	747	20-30

[0301] 附加的实施例-用氦气和约90微米的间隙204a、204b(图21)处理厚度为5.7mm的玻璃片(包括至少70重量%的二氧化硅和/或至少10重量%的氧化钠和/或至少7重量%的氧化钙)。将玻璃加热至约690 $^{\circ}\text{C}$ 的初始温度并快速冷却。所得的增强制品在其表面上具有约300MPa的负张应力并且在中心具有约121MPa的正张应力。而且,所得的增强制品的平坦度约为106.9微米。

[0302] 附加的实施例-在使用本文公开的发明技术的一个实验中,用氦气和约160微米的间隙204a、204b(图21)处理厚度为1.1mm的玻璃片(包括至少70重量%的二氧化硅和/或至少10重量%的氧化钠和/或至少7重量%的氧化钙)。将玻璃加热至约680 $^{\circ}\text{C}$ 的初始温度并快速冷却。所得的增强制品在其表面上具有约112MPa的负张应力并且在中心具有约54MPa的正张应力。在增强之前,玻璃片具有约96微米的平坦度,但是所得到的增强制品具有约60微米的平坦度。因此,增强方法也使增强的玻璃或玻璃陶瓷制品变平。

[0303] 通过阅读整个说明书和所附权利要求书,其他方面和优点将显而易见。

[0304] 如各个示例性实施方案中所示的,盖玻璃和玻璃陶瓷的构造和布置仅是说明性的。尽管在本公开中仅详细描述了一些实施方案,但是在未实质背离本文所述主题的新颖传授内容和优点的情况下许多修改是可能的(例如,各种元件的大小、尺寸、结构、形状以及比例、参数的值、安装安排、材料的使用、颜色、取向的变化)。示出为一体成形的一些元件可以由多个零件或元件构成,元件的位置可以是相反的或其他方式变化的,并且分离元

件或位置的特性或数量也可以改变或变化。根据替代性实施方案,任何方法、逻辑算法或方法步骤的顺序或序列可以被改变或重新排序。在各个示例性实施方案的设计、操作状况、和布置中还可以进行其他替换、修改、改变以及省略,而不偏离本发明技术的范围。



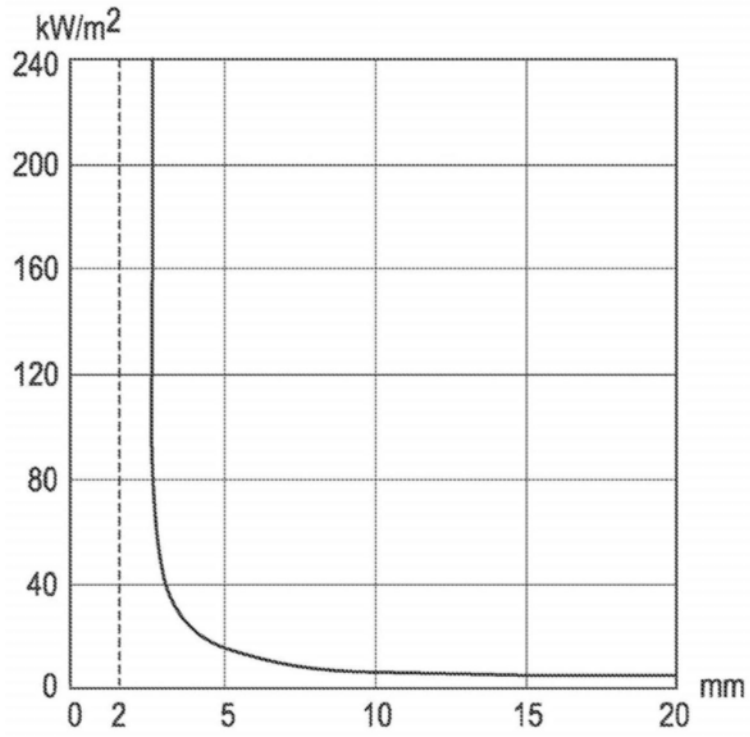


图1 (现有技术)

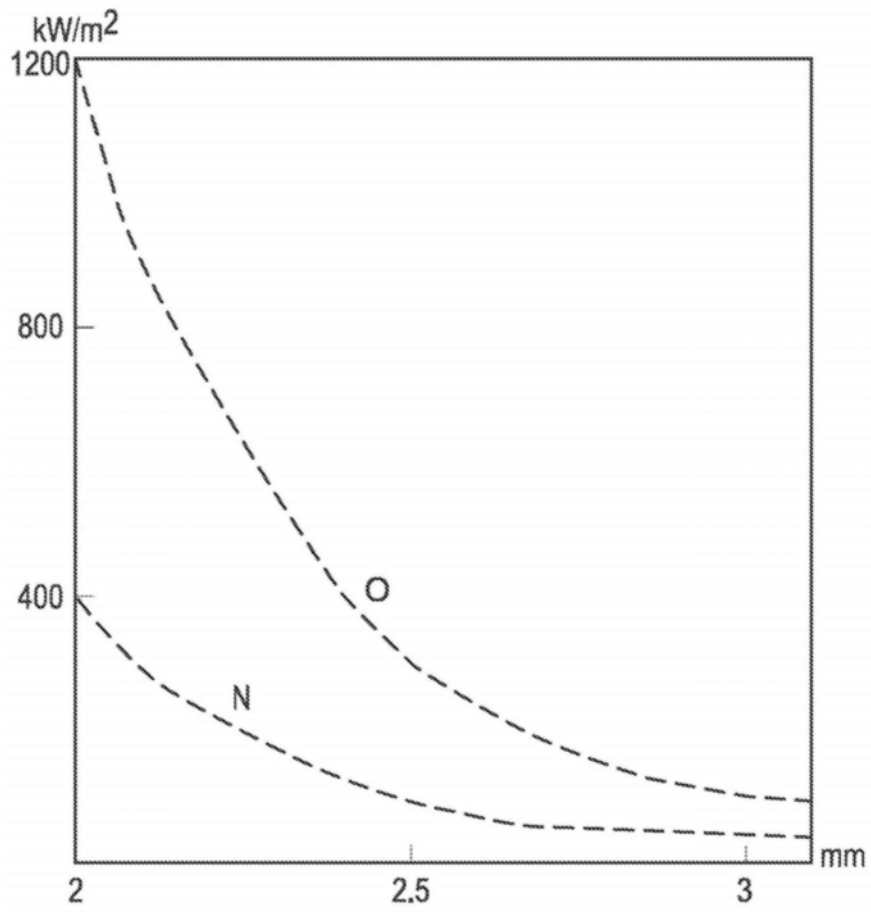


图2 (现有技术)

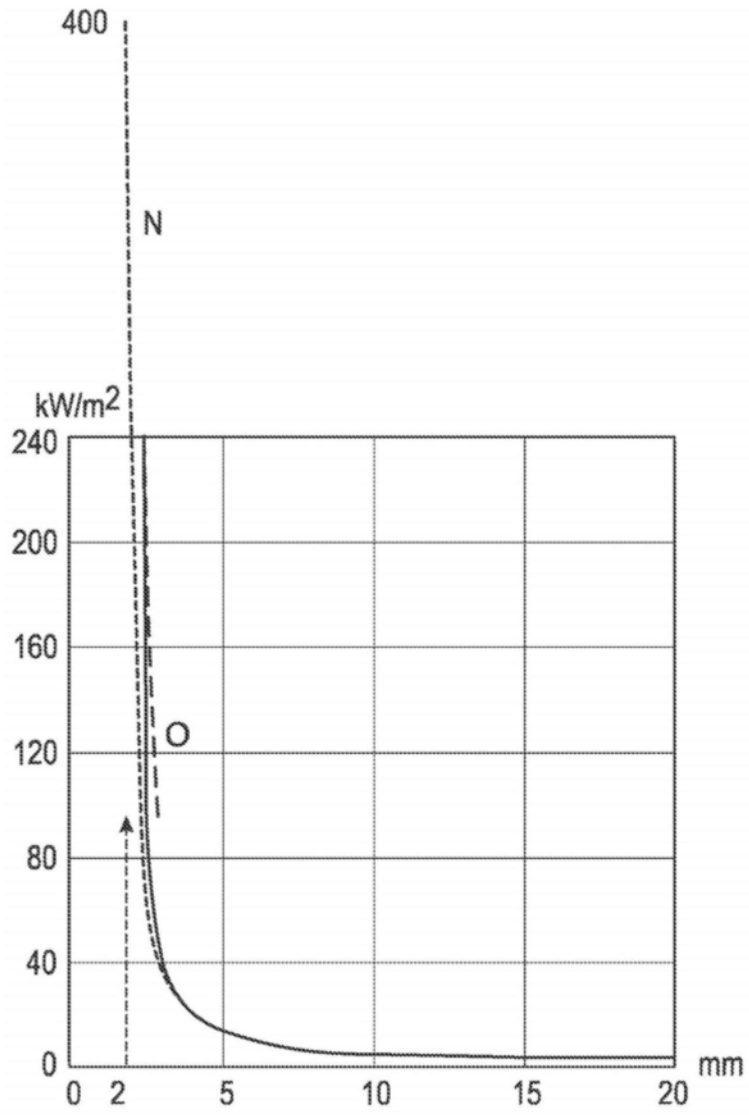


图3 (现有技术)

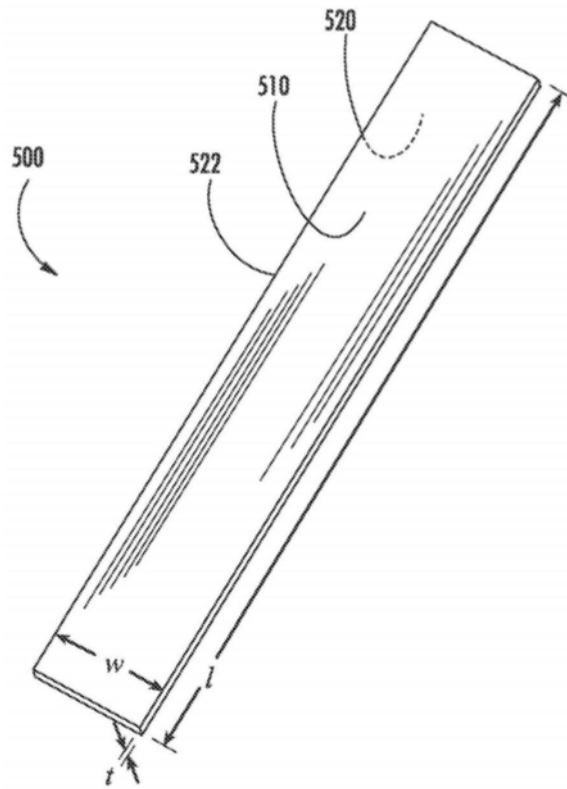


图4

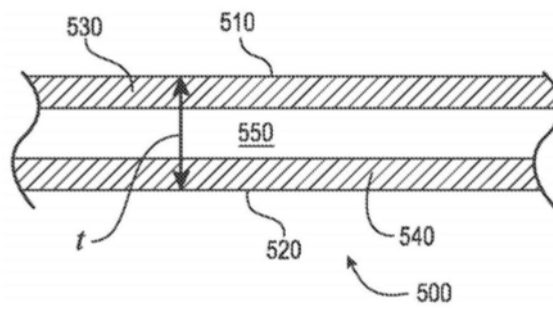


图5

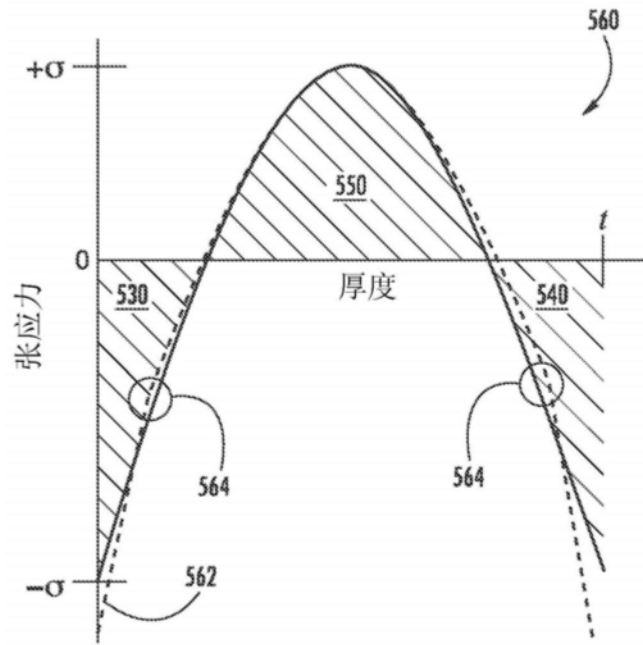


图6

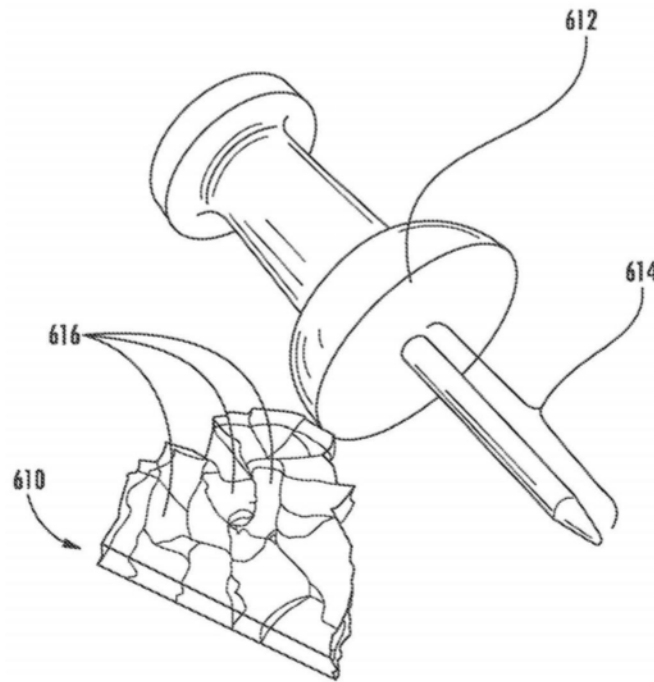


图7

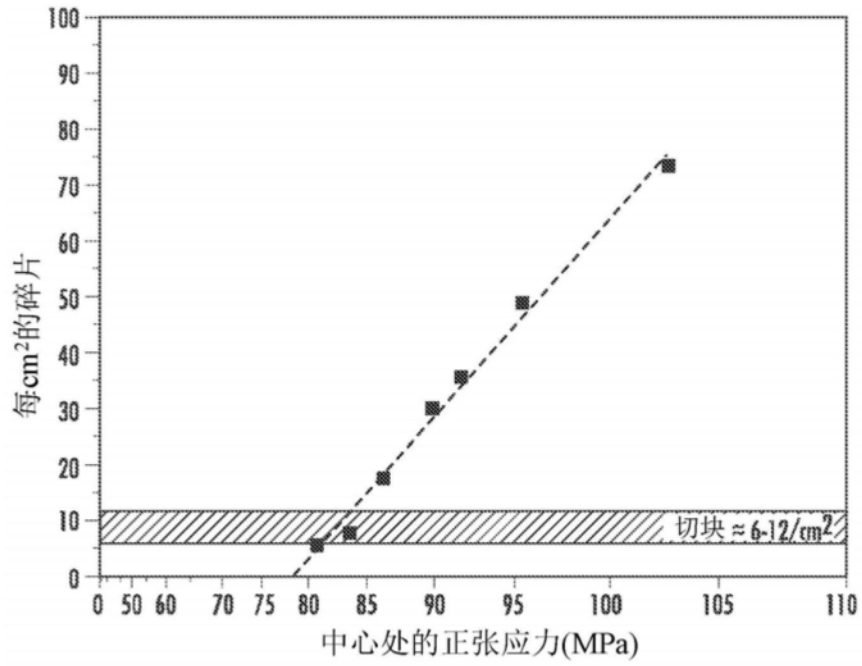


图8

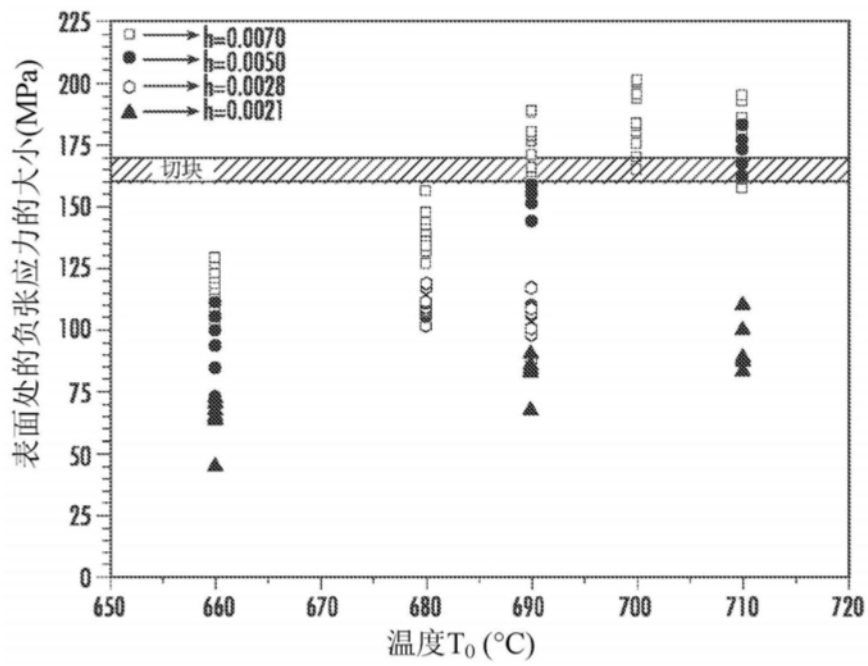


图9

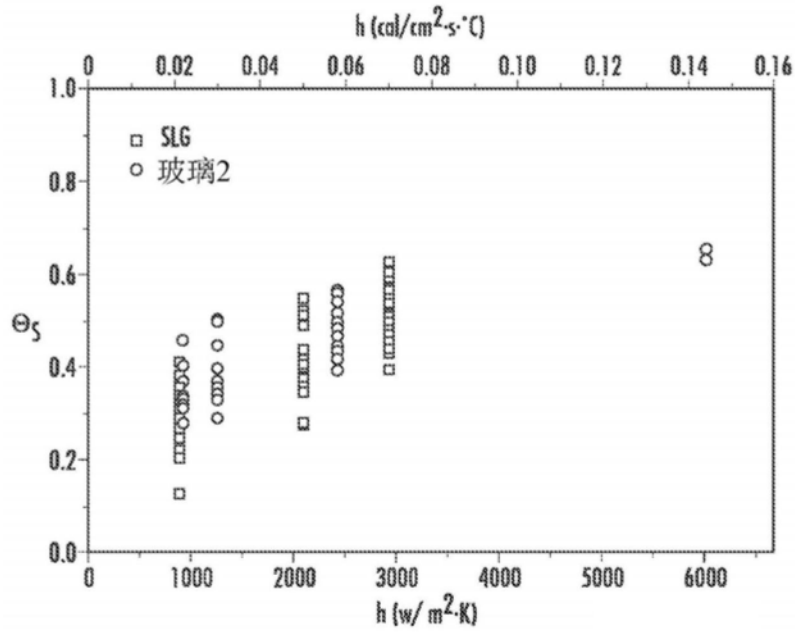


图10

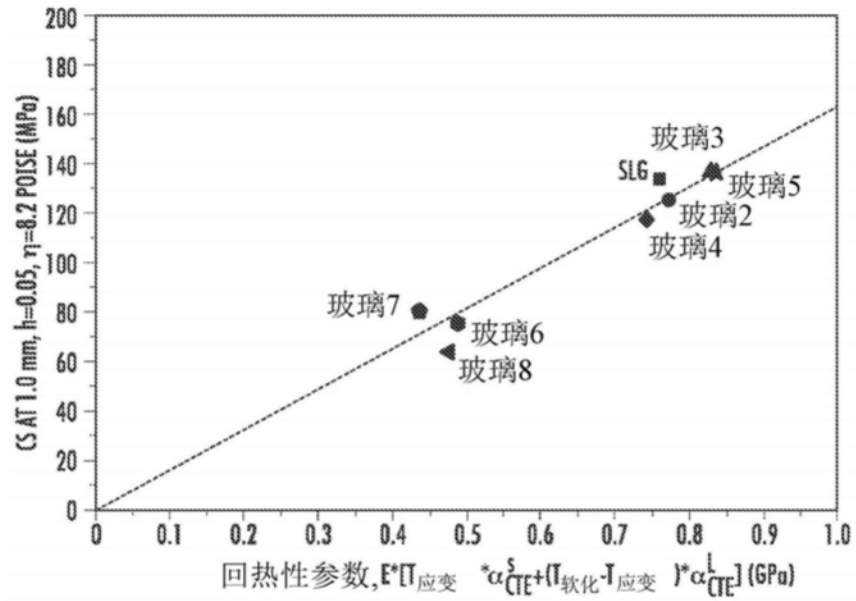


图11

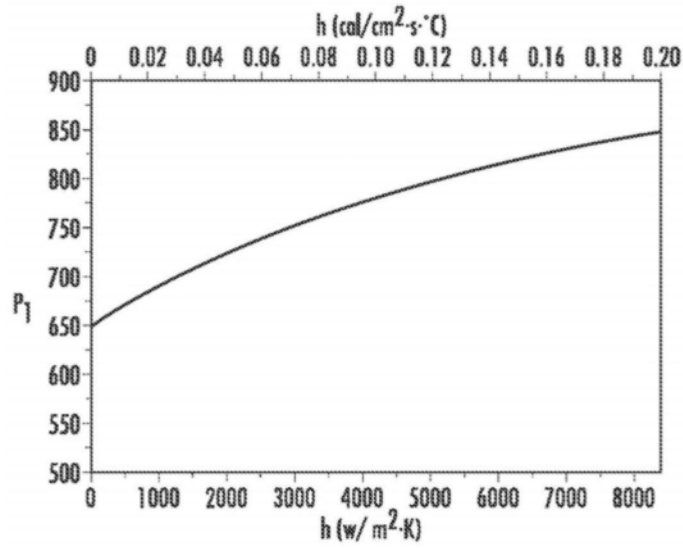


图12

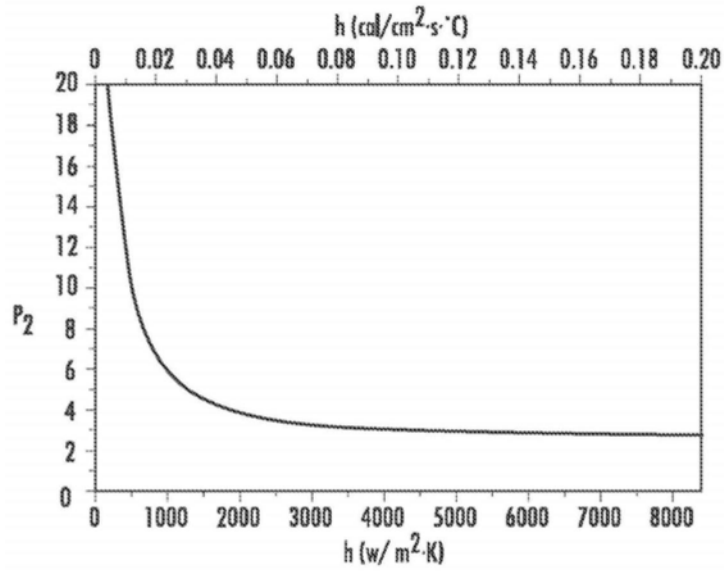


图13



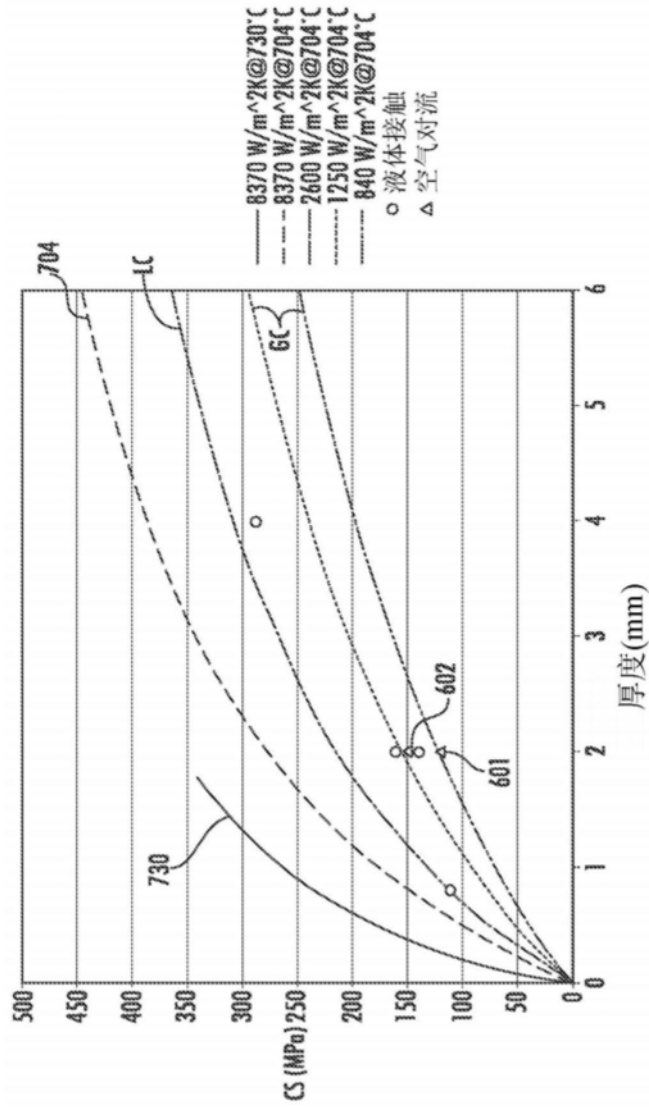


图14

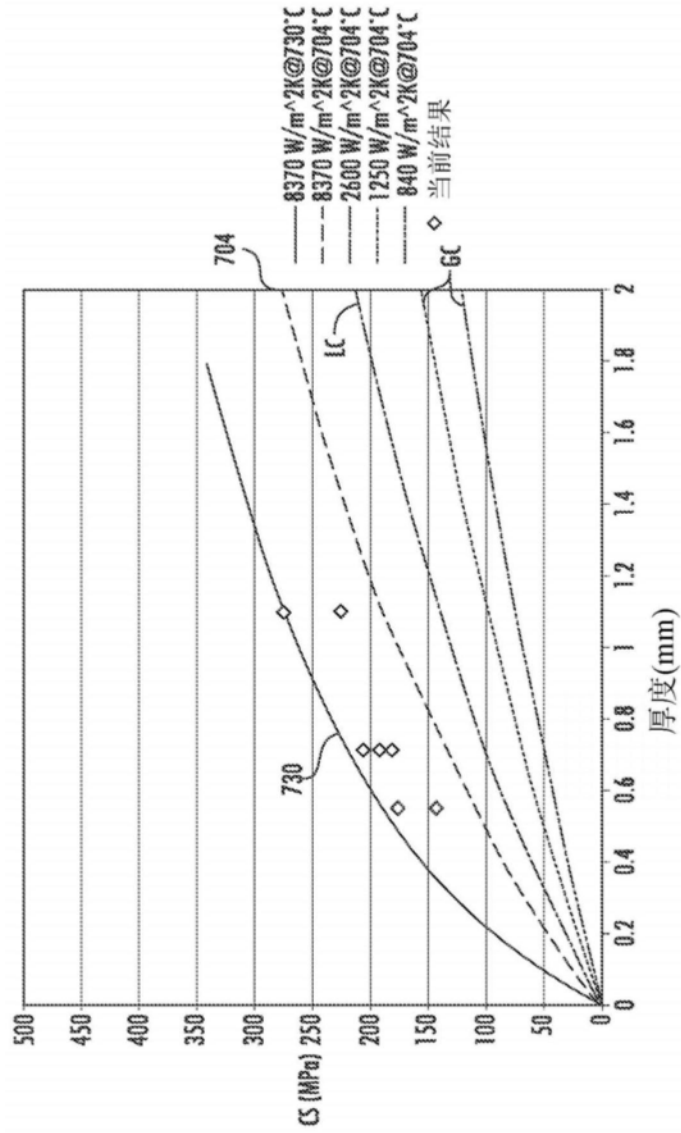


图15

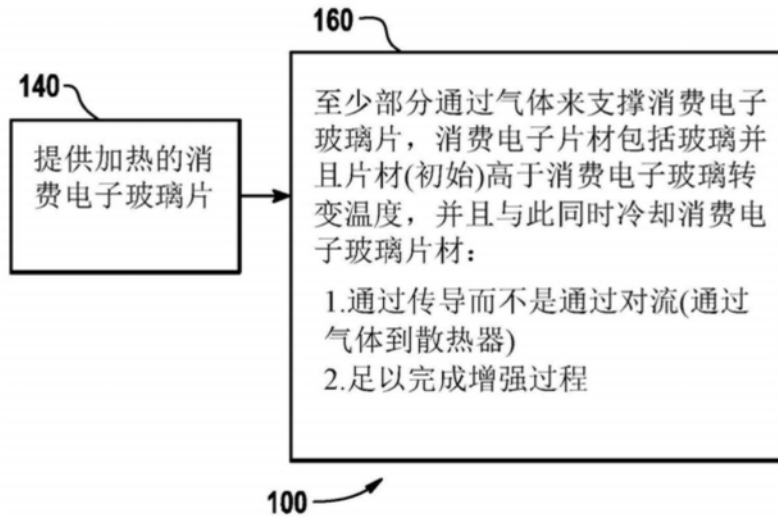


图16

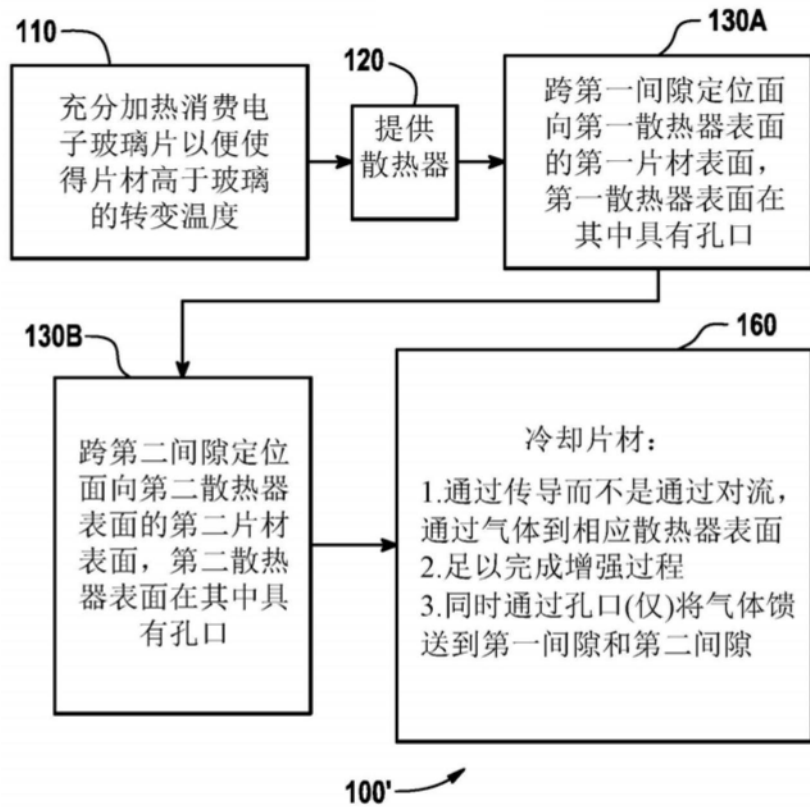


图17

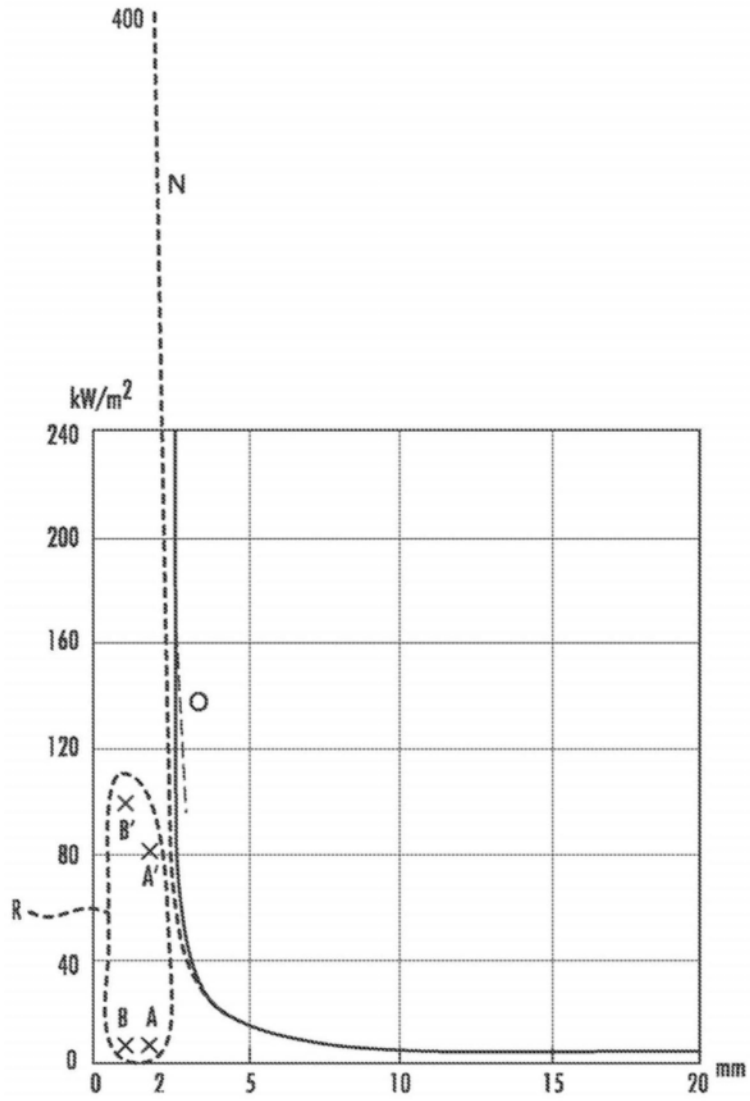


图18

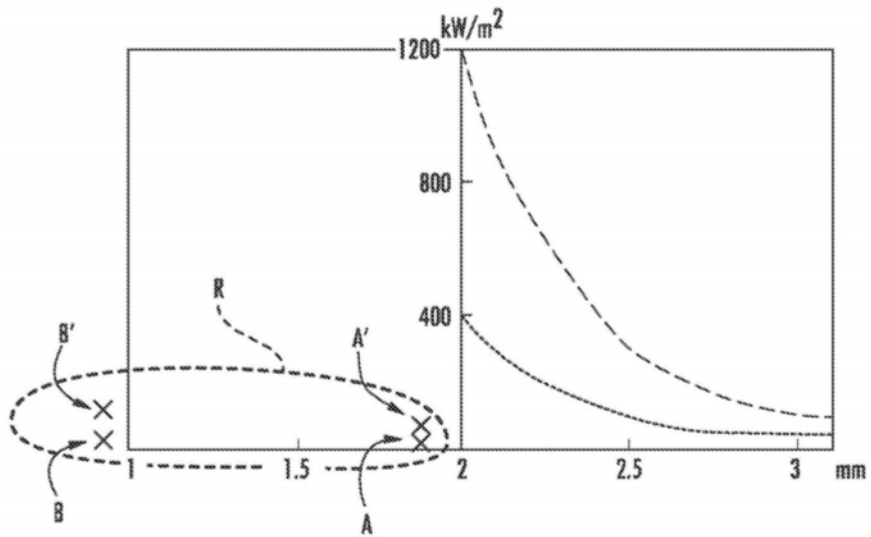


图19

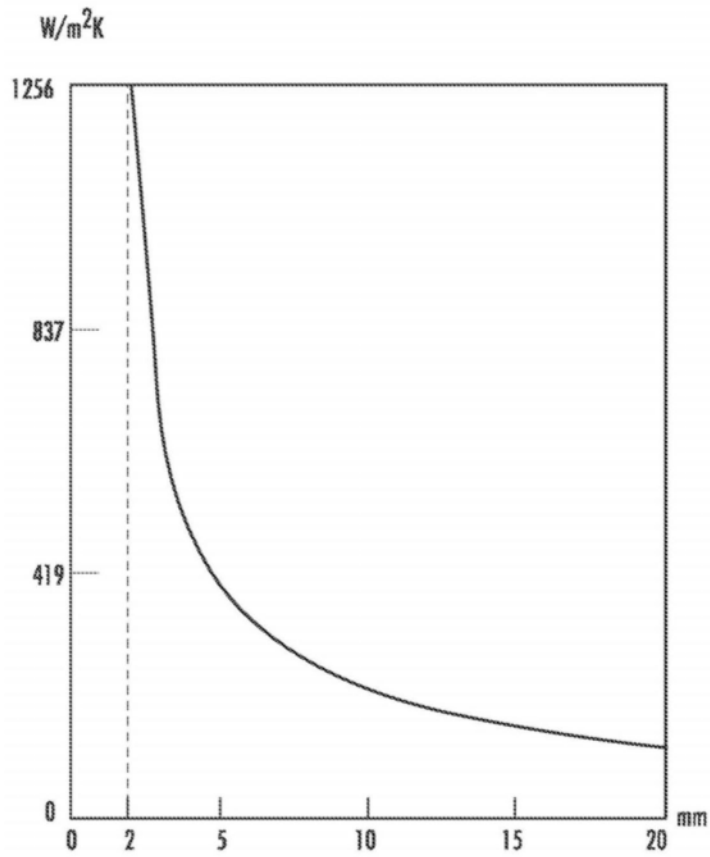


图20 (现有技术)

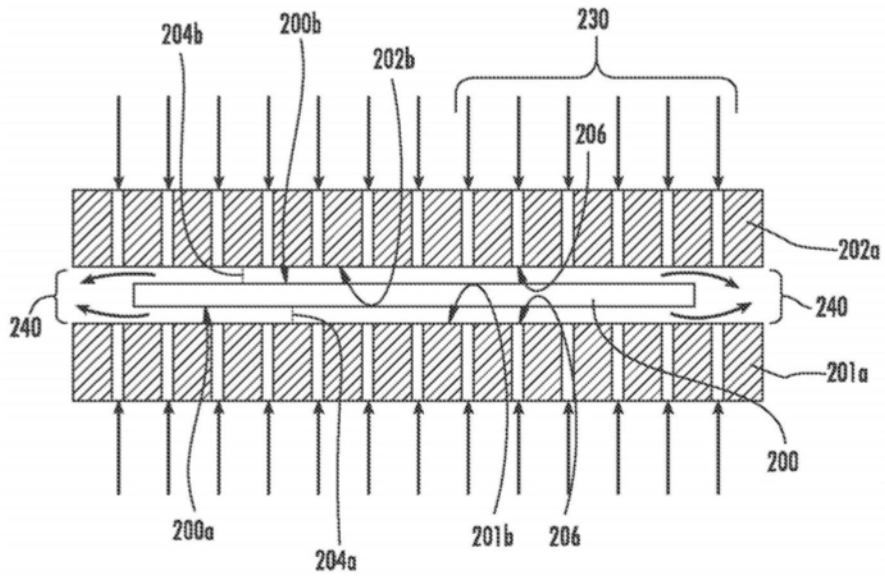


图21

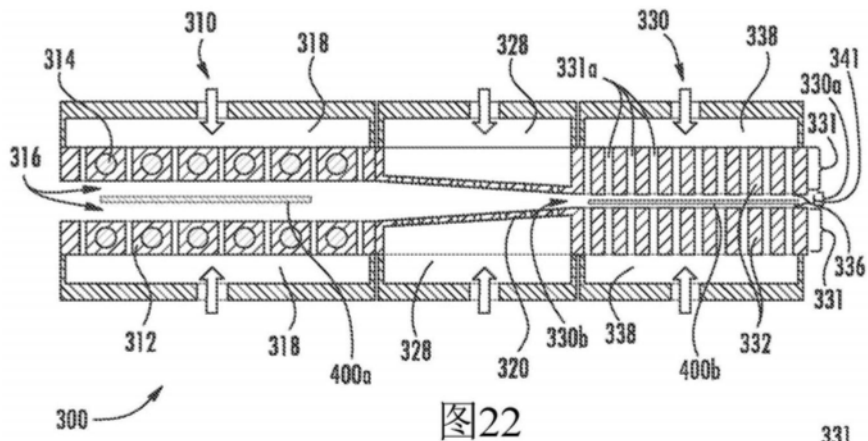


图22

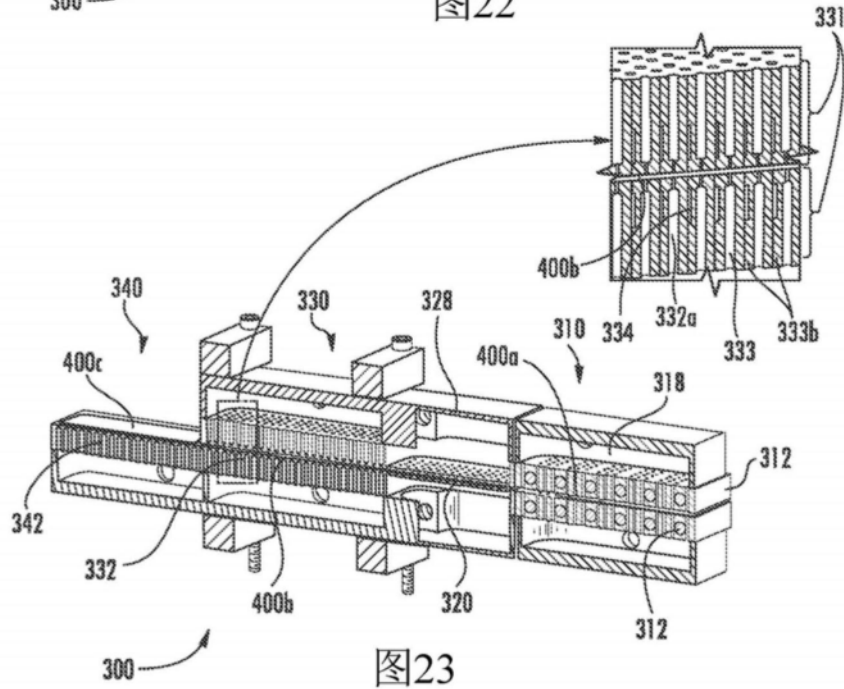


图23

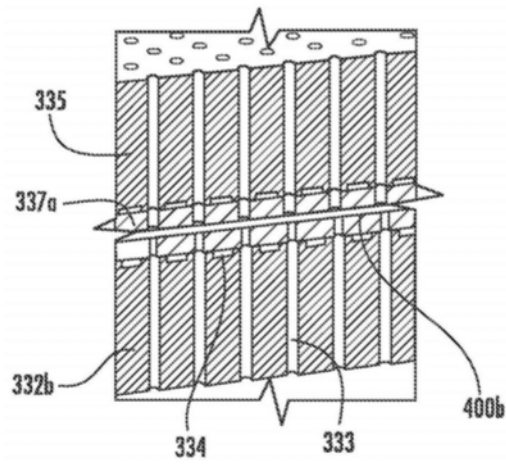


图24

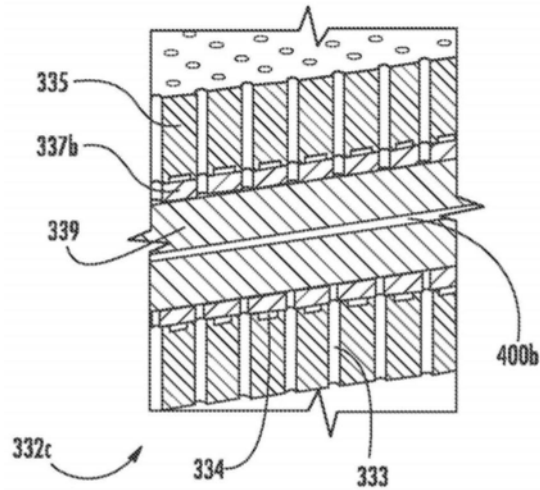


图25

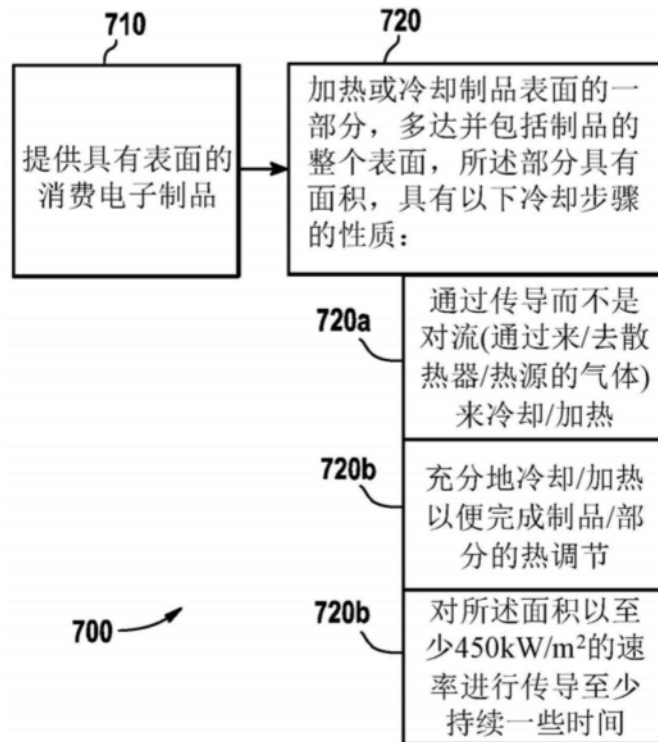


图26



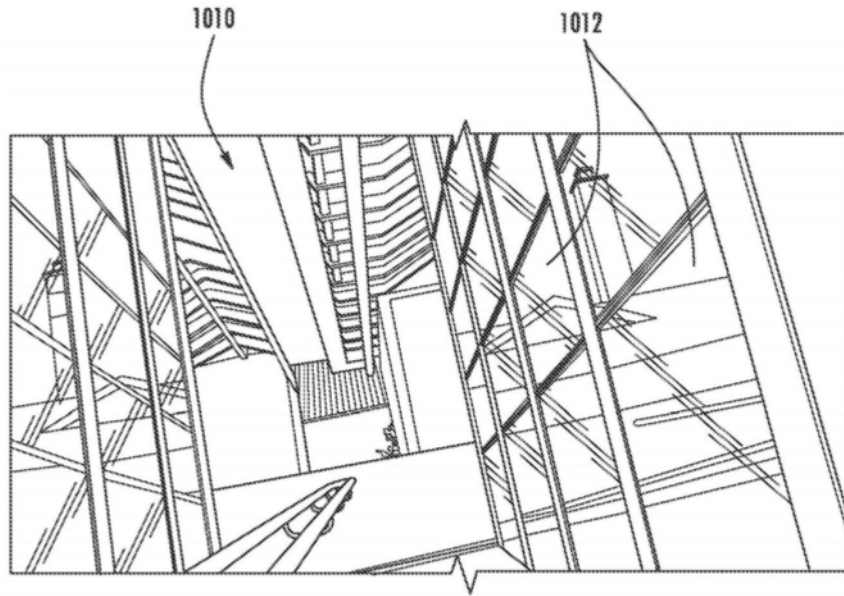


图27

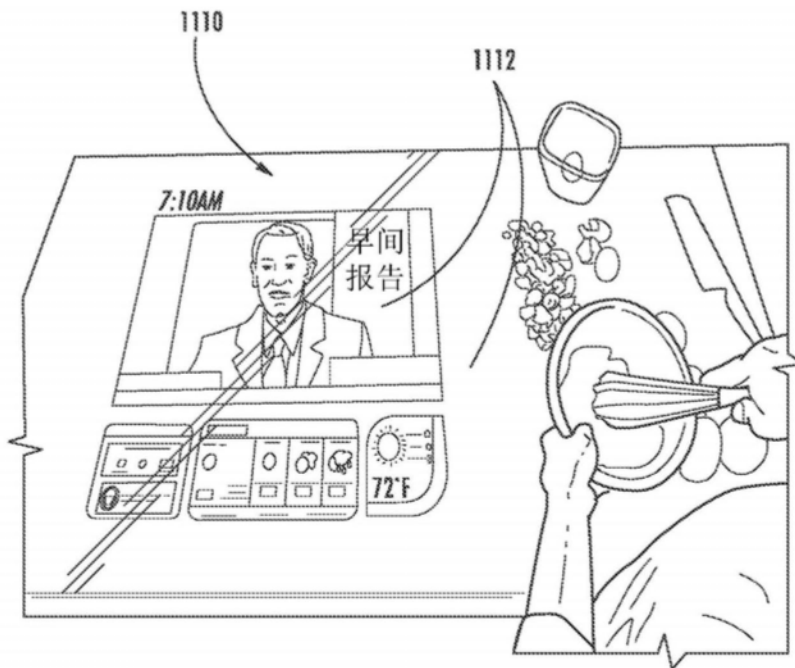


图28

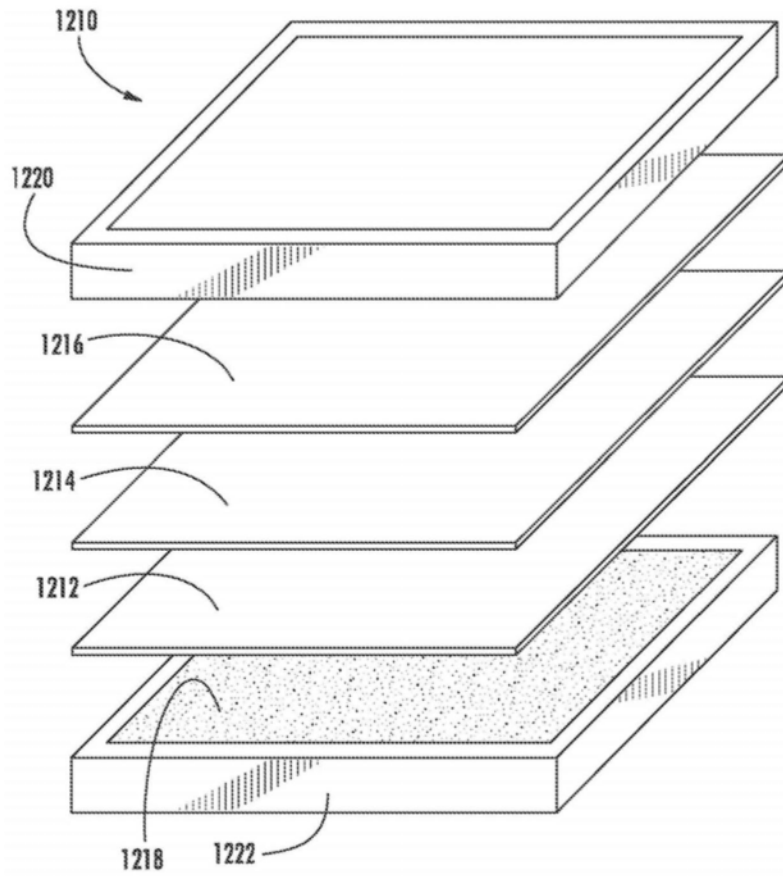


图29

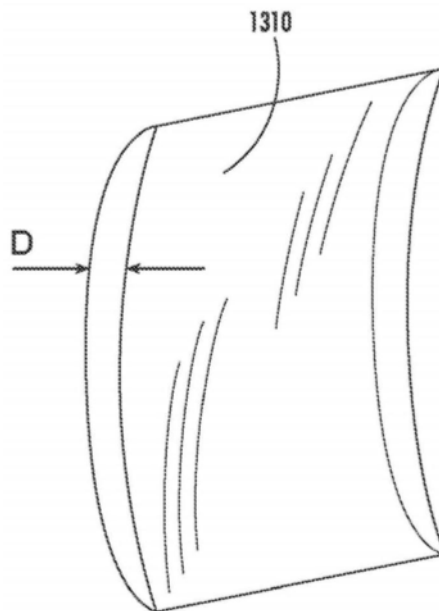


图30