



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0036114

(51)⁷ C03C 21/00; G01N 3/30

(13) B

(21) 1-2017-00271

(22) 24/07/2015

(86) PCT/US2015/041976 24/07/2015

(87) WO2016/014937 28/01/2016

(30) 62/029,075 25/07/2014 US

(45) 26/06/2023 423

(43) 25/07/2017 352A

(73) CORNING INCORPORATED (US)

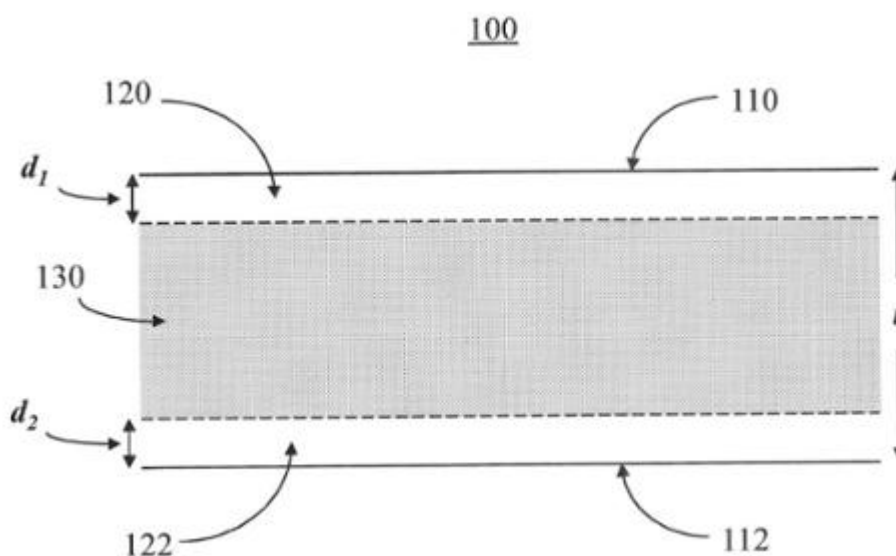
1 Riverfront Plaza Corning, New York 14831, United States of America

(72) AMIN, Jaymin (US); EGBOIYI, Benedict Osobomen (US); PESANSKY, Jonathan David (US); REIMAN, Kevin Barry (US); ROUSSEV, Rostislav Vatchev (BG); STRINES, Brian Paul (US).

(74) Công ty Luật TNHH T&G (TGVN)

(54) VẬT PHẨM THỦY TINH

(57) Sáng chế đề xuất các vật phẩm thủy tinh và vật phẩm thủy tinh gia cường hóa học có ít nhất một lớp chịu nén sâu kéo dài từ bề mặt của vật phẩm đến độ sâu ít nhất khoảng 45μm bên trong vật phẩm. Theo một phương án, biên dạng ứng suất nén gồm đoạn tuyến tính duy nhất kéo dài từ bề mặt đến độ sâu chịu nén DOC (Depth of Compression). Cách khác, biên dạng ứng suất nén gồm hai phần gần như tuyến tính: phần thứ nhất kéo dài từ bề mặt đến độ sâu tương đối nông và có độ dốc; và phần thứ hai kéo dài từ độ sâu nông nêu trên đến độ sâu chịu nén. Thủy tinh gia cường này có tỷ lệ bền nguyên là 60% khi rơi từ độ cao 100 cm trong thử nghiệm rơi bi ngược và độ bền uốn đẳng lường trực ít nhất là 10 kgf (98 N) như được xác định bằng thử nghiệm vòng mài mòn trên vòng. Các phương pháp đạt được các biên dạng ứng suất này cũng được mô tả.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến vật phẩm thủy tinh gia cường hóa học. Cụ thể hơn, sáng chế đề cập đến thủy tinh gia cường hóa học có lớp bề mặt chịu nén sâu.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Thủy tinh gia cường được sử dụng rộng rãi trong các dụng cụ điện tử như làm tấm phủ hoặc cửa sổ cho các thiết bị truyền thông và giải trí điện tử di động hoặc cầm tay, như điện thoại di động, điện thoại thông minh, máy tính bảng, các thiết bị quay, chiếu phim, các thiết bị đầu cuối thông tin (information terminal: IT), máy tính xách tay, và các thiết bị tương tự, cũng như trong các ứng dụng khác. Vì thủy tinh gia cường đang được sử dụng ngày một gia tăng nên cần phát triển vật liệu thủy tinh gia cường có độ bền cải thiện, đặc biệt là khi chịu ứng suất kéo và/hoặc có các vết rạn tương đối sâu do tiếp xúc với các bề mặt cứng/nhọn.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề xuất các vật phẩm thủy tinh gia cường hóa học có ít nhất một lớp chịu nén sâu kéo dài từ bề mặt của vật phẩm đến độ sâu ít nhất khoảng 45 μ m bên trong vật phẩm. Theo một phương án, biên dạng ứng suất nén gồm đoạn tuyến tính duy nhất kéo dài từ bề mặt đến độ sâu chịu nén DOC (Depth Of Compression). Cách khác, biên dạng ứng suất nén gồm hai phần gần như tuyến tính: phần thứ nhất kéo dài từ bề mặt đến độ sâu tương đối nông và có độ dốc; và phần thứ hai kéo dài từ độ sâu nông nêu trên đến độ sâu chịu nén. Thủy tinh gia cường này có tỷ lệ bền nguyên là 60% khi rơi từ độ cao 100 cm trong thử nghiệm rơi bị ngược và độ bền uốn đẳng lượng trục ít nhất là 10 kgf (98 N) như được xác định bằng thử nghiệm vòng mài mòn trên vòng. Các phương pháp đạt được các biên dạng ứng suất này cũng được mô tả.

Do đó, một khía cạnh của sáng chế là đề xuất vật phẩm thủy tinh, có vùng chịu nén có ứng suất nén CS_s ít nhất là khoảng 150 MPa trên bề mặt của vật phẩm thủy

ting. Vùng chịu nén kéo dài từ bề mặt đến độ sâu chịu nén DOC là ít nhất khoảng 45 μm và có biên dạng ứng suất nén và biên dạng ứng suất nén này có phần thứ nhất **a** kéo dài đến độ sâu d_a là ít nhất khoảng 45 μm từ bề mặt và có độ dốc m_a , trong đó $-2 \text{ MPa}/\mu\text{m} \geq m_a \geq -8 \text{ MPa}/\mu\text{m}$, và tùy ý phần thứ hai **a'** kéo dài từ bề mặt đến độ sâu $d_{a'}$ là ít nhất khoảng 3 μm , trong đó $-40 \text{ MPa}/\mu\text{m} \geq m_{a'} \geq -200 \text{ MPa}/\mu\text{m}$.

Theo khía cạnh thứ hai, sáng chế đề xuất vật phẩm thủy tinh, có lớp chịu nén có ứng suất nén CS_s ít nhất là khoảng 150 MPa trên bề mặt của vật phẩm thủy tinh. Lớp chịu nén kéo dài từ bề mặt đến độ sâu chịu nén DOC là ít nhất khoảng 45 μm và có biên dạng ứng suất nén. Biên dạng ứng suất nén gồm: phần thứ nhất **a** kéo dài từ bề mặt đến độ sâu d_a và có độ dốc m_a , trong đó $3 \mu\text{m} \leq d_a \leq 8 \mu\text{m}$ và $-40 \text{ MPa}/\mu\text{m} \geq m_a \geq -200 \text{ MPa}/\mu\text{m}$; và phần thứ hai **b** kéo dài từ d_a đến tới độ sâu chịu nén DOC và có độ dốc m_b , trong đó $-2 \text{ MPa}/\mu\text{m} \geq m_b \geq -8 \text{ MPa}/\mu\text{m}$.

Theo khía cạnh thứ ba, sáng chế đề xuất vật phẩm thủy tinh có vùng chịu nén có ứng suất nén CS_s ít nhất là khoảng 150 MPa trên bề mặt của vật phẩm thủy tinh. Vùng chịu nén kéo dài từ bề mặt đến độ sâu chịu nén DOC là ít nhất khoảng 45 μm và có biên dạng ứng suất nén. Biên dạng ứng suất nén có phần thứ nhất **a** kéo dài từ bề mặt đến độ sâu d_a và độ dốc m_a , trong đó độ sâu d_a là bằng với độ sâu chịu nén và $-2 \text{ MPa}/\mu\text{m} \geq m_a \geq -8 \text{ MPa}/\mu\text{m}$.

Theo khía cạnh thứ tư, sáng chế đề xuất vật phẩm thủy tinh có vùng chịu nén dưới ứng suất nén CS_s ít nhất là khoảng 120 MPa trên bề mặt của vật phẩm thủy tinh. Vùng chịu nén kéo dài từ bề mặt đến độ sâu chịu nén DOC là ít nhất khoảng 70 μm và có biên dạng ứng suất nén. Biên dạng ứng suất nén có phần tuyến tính thứ nhất **a** kéo dài từ bề mặt đến độ sâu d_a và độ dốc m_a , trong đó độ sâu d_a là bằng với độ sâu chịu nén và $-0,7 \text{ MPa}/\mu\text{m} \geq m_a \geq -2,0 \text{ MPa}/\mu\text{m}$.

Theo khía cạnh thứ năm, sáng chế đề xuất phương pháp sản xuất vật phẩm thủy tinh gia cường có ít nhất một lớp ứng suất nén kéo dài từ bề mặt của vật phẩm thủy tinh gia cường đến độ sâu chịu nén DOC là ít nhất khoảng 45 μm . Phương pháp này gồm: tiến hành bước trao đổi ion thứ nhất bằng cách ngâm vật phẩm thủy tinh nhôm silicat kiềm trong bể trao đổi ion thứ nhất ở nhiệt độ lớn hơn 400°C trong thời gian đủ

sao cho lớp ứng suất nén có độ sâu ít nhất là 45 μm sau bước trao đổi ion thứ nhất; và tiến hành bước trao đổi ion thứ hai bằng cách ngâm vật phẩm thủy tinh nhôm silicat kiềm trong bể trao đổi ion thứ hai khác với bể trao đổi ion thứ nhất ở nhiệt độ là ít nhất khoảng 350°C trong thời gian đủ để tạo ra lớp chịu nén có độ sâu chịu nén DOC là ít nhất khoảng 45 μm .

Theo khía cạnh thứ sáu, sáng chế đề xuất thủy tinh gia cường, có vùng bên trong dưới ứng suất kéo trung tâm CT, và ít nhất một lớp ứng suất nén dưới ứng suất nén CS. Lớp ứng suất nén kéo dài từ bề mặt của thủy tinh đến độ sâu chịu nén là ít nhất khoảng 45 μm và liền kề với vùng bên trong. Thủy tinh gia cường có độ bền uốn đẳng lương trục ít nhất là 10 kgf (98 N) như được xác định bằng thử nghiệm vòng mài mòn trên vòng.

Theo khía cạnh thứ bảy, sáng chế đề xuất thủy tinh gia cường, có vùng bên trong dưới ứng suất kéo trung tâm CT, và ít nhất một lớp ứng suất nén dưới ứng suất nén CS. Lớp ứng suất nén kéo dài từ bề mặt của thủy tinh đến độ sâu chịu nén là ít nhất khoảng 45 μm và liền kề với vùng bên trong. Thủy tinh gia cường có tỷ lệ bền nguyên ít nhất là 60% khi rơi trong thử nghiệm rơi bi ngược từ độ cao ít nhất là 100 cm lên bề mặt rơi.

Các khía cạnh này và các khía cạnh khác, các ưu điểm, và các dấu hiệu nổi bật sẽ trở nên rõ ràng từ phần mô tả chi tiết dưới đây, các hình vẽ kết hợp, và các yêu cầu bảo hộ kèm theo.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 là sơ đồ mặt cắt ngang của vật phẩm thủy tinh gia cường hóa học;

Fig.2 là sự biểu thị bằng sơ đồ biên dạng ứng suất nén thu được bằng quy trình trao đổi ion một bước;

Fig.3 là sự biểu thị bằng sơ đồ biên dạng ứng suất nén thu được bằng quy trình trao đổi ion hai bước;

Fig.4a là đồ thị của phổ các biên dạng hệ số khúc xạ đối với sự phân cực hóa TM và TE được tái dựng từ các phổ TM và TE tương ứng của các phương thức quang học biên được đo cho mẫu thủy tinh trao đổi ion a có độ dày 0,4 mm;

Fig.4b là đồ thị của biên dạng ứng suất nén được xác định từ các biên dạng hệ số được thể hiện trên Fig.4a;

Fig.5a là đồ thị của các biên dạng hệ số khúc xạ TM và TE được tái dựng từ các phổ của các phương thức quang học biên đối với sự phân cực TM và TE được đo cho mẫu thủy tinh trao đổi ion b có độ dày 0,4 mm;

Fig.5b là đồ thị của biên dạng ứng suất nén được xác định từ các phổ được thể hiện trên Fig.5a;

Fig.5c là đồ thị của biên dạng ứng suất nén của mẫu trên các Fig.5a và 5b sau bước trao đổi ion thứ hai;

Fig.6a là đồ thị của các biên dạng hệ số khúc xạ TM và TE được tái dựng từ các phổ của các phương thức quang học biên đối với sự phân cực TM và TE được đo cho mẫu thủy tinh trao đổi ion c có độ dày 0,4 mm;

Fig.6b là đồ thị của biên dạng ứng suất nén được xác định từ các phổ được thể hiện trên Fig.6a;

Fig.7a là đồ thị của các biên dạng hệ số khúc xạ TM và TE được tái dựng từ phổ của các phương thức quang học biên đối với sự phân cực TM và TE được đo cho mẫu thủy tinh trao đổi ion d có độ dày 0,5 mm;

Fig.7b là đồ thị của biên dạng ứng suất nén được xác định từ các phổ được thể hiện trên Fig.7a;

Fig.8a là đồ thị của các biên dạng hệ số khúc xạ TM và TE được tái dựng từ phổ của các phương thức quang học biên đối với sự phân cực TM và TE được đo cho mẫu thủy tinh trao đổi ion e có độ dày 0,5 mm;

Fig.8b là đồ thị của biên dạng ứng suất nén được xác định từ các phổ được thể hiện trên Fig.8a;

Fig.9a là đồ thị của biên dạng ứng suất nén đối với mẫu thủy tinh trao đổi ion f có độ dày 0,7 mm;

Fig.9b là đồ thị của biên dạng ứng suất nén của mẫu trên Fig.9a sau bước trao đổi ion thứ hai;

Fig.10a là đồ thị của biên dạng ứng suất nén đối với mẫu thủy tinh trao đổi ion g có độ dày 0,8 mm;

Fig.10b là đồ thị của biên dạng ứng suất nén của mẫu trên Fig.10a sau bước trao đổi ion thứ hai;

Fig.11 là đồ thị của biên dạng ứng suất nén đối với mẫu thủy tinh trao đổi ion i có độ dày 0,9 mm sau hai bước trao đổi ion;

Fig.12a là đồ thị của biên dạng ứng suất nén đối với mẫu thủy tinh trao đổi ion j có độ dày 1,0 mm;

Fig.12b là đồ thị của biên dạng ứng suất nén được xác định đối với mẫu của Fig.12a sau bước trao đổi ion thứ hai;

Fig.13a là đồ thị của biên dạng ứng suất nén đối với mẫu thủy tinh trao đổi ion k có độ dày 0,55 mm;

Fig.13b là đồ thị của biên dạng ứng suất nén được xác định đối với mẫu của Fig.13a sau bước trao đổi ion thứ hai;

Fig.14a là sự biểu thị bằng đồ họa của hình ảnh thể hiện các vật phẩm thủy tinh gia cường 1) biểu hiện đặc tính dễ vỡ khi làm vỡ; và 2) biểu hiện đặc tính không dễ vỡ khi làm vỡ;

Fig.14b là sự biểu thị bằng đồ họa của hình ảnh thể hiện các tấm thủy tinh gia cường mà biểu hiện đặc tính không dễ vỡ khi làm vỡ; và

Fig.15a là sơ đồ mặt cắt ngang của phương án về thiết bị mà được sử dụng để thực hiện thử nghiệm bi ngược trên giấy nhám (inverted ball on sandpaper: IBoS) được mô tả trong sáng chế;

Fig.15b là sự biểu thị sơ đồ mặt cắt ngang của cơ chế chính đối với hư hỏng do sự truyền lực phá hoại cộng với sự uốn cong mà thường xảy ra trong các vật phẩm thủy tinh gia cường mà được sử dụng trong các thiết bị điện tử di động hoặc cầm tay;

Fig.15c là phương pháp 300 tiến hành thử nghiệm IBoS trong thiết bị được mô tả ở đây;

Fig.16 là sự so sánh bằng đồ họa tỷ lệ hư hỏng của các thủy tinh gia cường ở các trị số DOL và CS thay đổi khi được đem thử nghiệm IBoS được mô tả trong sáng chế;

Fig.17 là đồ thị của biên dạng ứng suất nén đối với mẫu thủy tinh trao đổi ion m có độ dày 0,8 mm;

Fig.18 là biểu đồ của độ cao rơi làm hư hỏng dưới dạng hàm số của độ sâu của lớp DOL, như được đo bằng FSM, của các mẫu thủy tinh trao đổi ion;

Fig.19 là sơ đồ mặt cắt ngang của thiết bị vòng trên vòng; và

Fig.20 là đồ thị của dữ liệu vòng mài mòn trên vòng dưới dạng hàm số của độ dày mẫu đối với hai thủy tinh nhôm silicat kiềm gia cường.

Mô tả chi tiết sáng chế

Trong phần mô tả dưới đây, các số chỉ dẫn giống nhau biểu thị các phần giống nhau hoặc tương ứng trong một số hình được thể hiện trên các hình vẽ. Cũng cần hiểu rằng, trừ khi có quy định khác, các thuật ngữ như “đỉnh”, “đáy”, “hướng ra ngoài”, “hướng vào trong”, và các từ tương tự là các từ dùng cho thuận tiện và không được hiểu là các thuật ngữ giới hạn. Ngoài ra, bất kỳ khi nào một nhóm được mô tả dưới dạng chứa ít nhất một trong nhóm các yếu tố và các kết hợp của chúng, thì cần hiểu rằng, nhóm này có thể chứa, về cơ bản là gồm, hoặc gồm một số bất kỳ trong số các

yếu tố được nêu, riêng rẽ hoặc kết hợp với nhau. Tương tự, bất kỳ khi nào một nhóm được mô tả dưới dạng gồm ít nhất một trong nhóm các yếu tố và các kết hợp của chúng, thì cần hiểu rằng, nhóm này có thể gồm một số bất kỳ trong số các yếu tố được nêu, riêng rẽ hoặc kết hợp với nhau. Trừ khi có quy định khác, các khoảng trị số, khi được nêu, gồm cả giới hạn trên và giới hạn dưới của khoảng này cũng như các khoảng bất kỳ giữa chúng. Như được sử dụng ở đây, các danh từ không xác định số lượng có nghĩa là “ít nhất một” hoặc “một hoặc nhiều”, trừ khi có quy định khác. Cũng cần hiểu rằng, các dấu hiệu khác nhau được bộc lộ trong bản mô tả và các hình vẽ có thể được sử dụng trong kết hợp bất kỳ và tất cả các kết hợp.

Như được sử dụng ở đây, các thuật ngữ “vật phẩm thủy tinh” và “các vật phẩm thủy tinh” được sử dụng theo nghĩa rộng nhất của chúng và gồm đối tượng bất kỳ được làm toàn bộ hoặc một phần bằng thủy tinh. Trừ khi có quy định khác, tất cả các thành phần thủy tinh được biểu thị dưới đơn vị phần trăm mol (% mol) và tất cả các thành phần của bề trao đổi ion được biểu thị dưới đơn vị phần trăm trọng lượng (% trọng lượng).

Lưu ý là, các thuật ngữ "hầu như" và "khoảng" có thể được sử dụng ở đây để biểu thị mức độ không chắc chắn vốn có mà có thể là thuộc tính của sự so sánh định lượng, trị số, số đo, hoặc sự biểu thị khác. Các thuật ngữ này cũng được sử dụng ở đây để biểu thị mức độ mà qua đó sự biểu thị định lượng có thể thay đổi so với giá trị tham chiếu được nêu mà không dẫn đến sự thay đổi về chức năng cơ sở của đối tượng ở vấn đề đó. Do đó, thủy tinh mà “hầu như không có MgO” là thủy tinh mà trong đó MgO không được bổ sung hoặc đưa vào một cách chủ động, nhưng có thể có mặt với lượng rất nhỏ dưới dạng tạp chất.

Liên quan đến các hình vẽ nói chung và cụ thể là đến Fig.1, cần hiểu rằng các minh họa là chỉ nhằm mục đích mô tả các phương án cụ thể và không được dự tính là giới hạn phần bộc lộ hoặc các yêu cầu bảo hộ kèm theo ở đó. Các hình vẽ không nhất thiết phải theo tỷ lệ, và các dấu hiệu nhất định và các mặt nhất định của các hình vẽ này có thể được thể hiện một cách phóng đại về tỷ lệ hoặc dưới dạng sơ đồ nhằm mục đích rõ ràng và ngắn gọn.

Như được sử dụng ở đây, các thuật ngữ “độ sâu của lớp” và “DOL” (Depth Of Layer: độ sâu của lớp) dùng để chỉ độ sâu của lớp chịu nén như được xác định bằng các phép đo ứng suất kế bề mặt (FSM) sử dụng các dụng cụ có bán trên thị trường như FSM-6000.

Như được sử dụng ở đây, các thuật ngữ “độ sâu chịu nén” và “DOC” (Depth Of Compression: độ sâu chịu nén) dùng để chỉ độ sâu mà tại đó ứng suất trong thủy tinh thay đổi từ ứng suất nén thành ứng suất kéo. Tại DOC, ứng suất vượt qua từ ứng suất dương (nén) sang ứng suất âm (kéo) và do đó có trị số bằng không.

Như được mô tả ở đây, ứng suất nén (CS: Compressive Stress) và ứng suất kéo trung tâm (CT: Central Tension) được biểu thị dưới đơn vị megaPascal (MPa), độ sâu của lớp (DOL) và độ sâu chịu nén (DOC) được biểu thị dưới đơn vị micron (μm), trong đó $1 \mu\text{m} = 0,001 \text{ mm}$, và độ dày t được biểu thị dưới đơn vị milimet, trong đó $1 \text{ mm} = 1000 \mu\text{m}$, trừ khi có quy định khác.

Như được sử dụng ở đây, thuật ngữ “nứt” có nghĩa là sự rạn nứt lan truyền qua toàn bộ độ dày và/hoặc toàn bộ bề mặt của vật nền khi vật nền này bị rơi hoặc bị va chạm với một đối tượng, trừ khi có quy định khác.

Theo quy ước khoa học thường được sử dụng trong lĩnh vực này, sự nén được biểu thị là ứng suất âm (<0) và sự kéo được biểu thị là ứng suất dương (>0). Tuy nhiên, trên toàn bản mô tả này, ứng suất nén CS được biểu thị là trị số dương hoặc tuyệt đối – tức là, như được nêu ở đây, $CS = |CS|$ và ứng suất kéo trung tâm hoặc ứng suất kéo được biểu thị là trị số âm để hình dung tốt hơn các biên dạng ứng suất nén được mô tả ở đây.

Như được sử dụng ở đây, “độ dốc (m)” chỉ độ dốc của đoạn hoặc phần biên dạng ứng suất mà rất gần với đường thẳng. Độ dốc chính được quy định là độ dốc trung bình đối với các vùng mà được làm gần đúng như là các đoạn thẳng. Đây là các vùng trong đó giá trị tuyệt đối của đạo hàm lần thứ hai của biên dạng ứng suất là nhỏ hơn tỷ số giữa giá trị tuyệt đối của đạo hàm lần thứ nhất và gần nửa độ sâu của vùng. Đối với phần dốc, đoạn nông của biên dạng ứng suất gần bề mặt của vật phẩm thủy

tính gia cường, ví dụ, đoạn về cơ bản là thẳng là phần mà đối với mỗi điểm của nó giá trị tuyệt đối của đạo hàm lần thứ hai của biên dạng ứng suất là nhỏ hơn giá trị tuyệt đối của độ dốc cục bộ của biên dạng ứng suất chia cho 1/2 độ sâu tại đó giá trị tuyệt đối của ứng suất thay đổi. Tương tự, đối với đoạn biên dạng sâu hơn trong thủy tinh, phần thẳng của đoạn này là vùng trong đó đạo hàm lần thứ hai cục bộ của biên dạng ứng suất có giá trị tuyệt đối mà nhỏ hơn giá trị tuyệt đối của độ dốc cục bộ của biên dạng ứng suất được chia bởi nửa DOC.

Đối với các biên dạng ứng suất điển hình, giới hạn này đối với đạo hàm lần thứ hai đảm bảo rằng độ dốc thay đổi tương đối chậm theo độ sâu, và do đó được xác định khá rõ và có thể được sử dụng để xác định các vùng dốc mà là quan trọng đối với các biên dạng ứng suất mà được xem như là có lợi đối với tính năng chịu rơi.

Giả sử hàm biên dạng ứng suất là hàm của độ sâu x được cho bằng hàm số

$$\sigma = \sigma(x) \quad (1),$$

và giả sử đạo hàm lần thứ nhất của biên dạng ứng suất theo độ sâu là

$$\sigma' = \frac{d\sigma}{dx} \quad (2),$$

và đạo hàm lần thứ hai là

$$\sigma'' = \frac{d^2\sigma}{dx^2} \quad (3).$$

Nếu đoạn nông kéo dài gần như đến độ sâu d_s , thì nhằm mục đích xác định độ dốc chính, phần thẳng của biên dạng là vùng trong đó

$$|\sigma''(x)| < \left| 2 \frac{\sigma'(x)}{d_s} \right| \quad (4).$$

Nếu đoạn sâu kéo dài gần như đến độ sâu lớn hơn DOC, hoặc đến độ sâu lớn hơn d_d , hoặc đến độ sâu DOL theo các giới hạn truyền thống, thì phần thẳng của biên dạng là vùng trong đó

$$|\sigma''(x)| < \left| 2 \frac{\sigma'(x)}{d_d} \right| \approx \left| 2 \frac{\sigma'(x)}{DOC} \right| \approx \left| 2 \frac{\sigma'(x)}{DOL} \right| \quad (5).$$

Phương trình kể sau còn có hiệu lực đối với biên dạng ứng suất 1 đoạn thu được bằng việc trao đổi ion đơn trong muối chỉ chứa một ion kiềm khác với ion được thay thế trong thủy tinh để gia cường hóa học.

Tốt hơn là, các đoạn thẳng được chọn là các vùng trong đó

$$|\sigma''(x)| < \left| \frac{\sigma'(x)}{d} \right| \quad (6),$$

trong đó d là độ sâu thích hợp của vùng, nông hoặc sâu.

Độ dốc m của các đoạn tuyến tính của các biên dạng ứng suất nén được mô tả ở đây được cho là giá trị của độ dốc $\frac{d\sigma}{dx}$, trừ khi có quy định khác. Cụ thể hơn là, độ dốc m là giá trị của độ dốc của biên dạng mà đối với độ dốc này ứng suất nén thường giảm vì hàm của độ sâu tăng.

Sáng chế mô tả các vật phẩm thủy tinh mà được gia cường hóa học bằng sự trao đổi ion để thu được biên dạng ứng suất nén quy định và do đó đạt được tính bền nguyên khi rơi lên bề mặt cứng, nhám từ độ cao quy định.

Trao đổi ion thường được sử dụng để gia cường hóa học các loại thủy tinh. Theo một ví dụ cụ thể, các cation kiềm trong nguồn các cation này (ví dụ, muối nóng chảy, hoặc bể “trao đổi ion”) được trao đổi với các cation kiềm nhỏ hơn trong thủy tinh để đạt được lớp mà dưới ứng suất nén (CS) gần bề mặt của thủy tinh. Ví dụ, các ion kali từ nguồn cation thường được trao đổi với các ion natri trong thủy tinh. Lớp chịu nén kéo dài từ bề mặt đến độ sâu trong thủy tinh.

Sơ đồ hình cắt ngang của vật phẩm thủy tinh trao đổi ion phẳng được thể hiện trên Fig.1. Vật phẩm thủy tinh 100 có độ dày t , bề mặt thứ nhất 110, và bề mặt thứ hai 112. Mặc dù phương án được thể hiện trên Fig.1 mô tả vật phẩm thủy tinh 100 là tấm hoặc phiến phẳng nhưng vật phẩm thủy tinh có thể có các cấu hình khác, như các hình

dạng ba chiều hoặc các cấu hình không phẳng. Vật phẩm thủy tinh 100 có vùng chịu nén thứ nhất 120 kéo dài từ bề mặt thứ nhất 110 đến độ sâu chịu nén (DOC) d_1 trong khối vật phẩm thủy tinh 100. Theo phương án được thể hiện trên Fig.1, vật phẩm thủy tinh 100 còn có vùng chịu nén thứ hai 122 kéo dài từ bề mặt thứ hai 112 đến độ sâu chịu nén thứ hai (DOC) d_2 . Vật phẩm thủy tinh còn có vùng trung tâm 130 mà kéo dài từ d_1 đến d_2 . Vùng trung tâm 130 là dưới ứng suất kéo có trị số ở trung tâm của vùng trung tâm 130 được gọi là ứng suất kéo trung tâm hoặc ứng suất kéo tâm (CT). Ứng suất kéo của vùng 130 cân bằng hoặc trung hòa ứng suất nén của các vùng 120 và 122. Độ sâu d_1 , d_2 của các vùng chịu nén thứ nhất và thứ hai 120, 122 bảo vệ vật phẩm thủy tinh 100 tránh bị lan truyền vết rạn được gây ra bởi sự va chạm mạnh lên bề mặt thứ nhất 110 và bề mặt thứ hai 112 của vật phẩm thủy tinh 100, trong khi ứng suất nén tối thiểu hóa khả năng vết rạn phát triển và xuyên qua độ sâu d_1 , d_2 của vùng chịu nén thứ nhất 120 và vùng chịu nén thứ hai 122.

Các vật phẩm thủy tinh gia cường được mô tả ở đây có ứng suất nén tối đa CS_s là ít nhất khoảng 150 megaPascal (MPa). Theo một số phương án, ứng suất nén tối đa CS_s ít nhất là khoảng 210 MPa và, theo các phương án khác, ít nhất là khoảng 300 MPa. Theo một số phương án, ứng suất nén tối đa CS_s là nằm tại bề mặt (110, 112 trên Fig.1). Tuy nhiên, theo các phương án khác, ứng suất nén tối đa CS_s có thể nằm trong vùng chịu nén (120, 122) ở độ sâu nhất định dưới bề mặt của vật phẩm thủy tinh. Vùng chịu nén kéo dài từ bề mặt của vật phẩm thủy tinh đến độ sâu chịu nén DOC là ít nhất khoảng 45 micron (μm). Theo một số phương án, DOC là ít nhất khoảng 60 μm . Theo các phương án khác, DOC là ít nhất khoảng 70 μm , theo một số phương án, ít nhất khoảng 80 μm , và, theo các phương án khác nữa, DOC là ít nhất khoảng 90 μm . Theo các phương án nhất định, độ sâu chịu nén DOC ít nhất là 100 μm và, theo một số phương án ít nhất khoảng 140 μm . Theo các phương án nhất định, độ sâu chịu nén có trị số tối đa là khoảng 100 μm .

Ứng suất nén thay đổi dưới dạng hàm số của độ sâu dưới bề mặt của vật phẩm thủy tinh gia cường, tạo ra biên dạng ứng suất nén trong vùng chịu nén. Theo một số phương án, biên dạng ứng suất nén là hầu như tuyến tính trong vùng nén, như được thể hiện bằng sơ đồ trên Fig.2. Trên Fig.2, ứng suất nén thể hiện hầu như tuyến tính, dẫn

đến đường thẳng **a** có độ dốc $\mathbf{m}_a$, được biểu thị dưới dạng MPa/ μm , mà chắn trục y thẳng đứng (CS) tại CS_s . Biên dạng CS **a** chắn trục x tại độ sâu chịu nén DOC. Tại điểm này, ứng suất tổng cộng là bằng không. Dưới DOC, vật phẩm thủy tinh là trong vùng chịu kéo CT, đạt đến trị số CT trung tâm. Theo một ví dụ không giới hạn, có thể có vùng phụ trong đó ứng suất kéo thay đổi từ 0 đến ứng suất kéo tối đa (theo giá trị tuyệt đối) bằng với CT, và vùng trong đó ứng suất kéo hầu như là không đổi, bằng với CT.

Theo một số phương án, biên dạng ứng suất nén **a** của vật phẩm thủy tinh được mô tả ở đây có độ dốc $\mathbf{m}_a$ mà nằm trong khoảng quy định. Trên Fig.2, ví dụ, độ dốc $\mathbf{m}_a$ của đường **a** nằm giữa giới hạn trên δ_2 và giới hạn dưới δ_1 ; tức là, $\delta_2 \geq \mathbf{m}_a \geq \delta_1$. Theo một số phương án, $-2 \text{ MPa}/\mu\text{m} \geq \mathbf{m}_a \geq -200 \text{ MPa}/\mu\text{m}$. Theo một số phương án, $-2 \text{ MPa}/\mu\text{m} \geq \mathbf{m}_a \geq -8 \text{ MPa}/\mu\text{m}$, theo một số phương án, $-3 \text{ MPa}/\mu\text{m} \geq \mathbf{m}_a \geq -6 \text{ MPa}/\mu\text{m}$, và theo các phương án khác nữa, $-2 \text{ MPa}/\mu\text{m} \geq \mathbf{m}_a \geq -4,5 \text{ MPa}/\mu\text{m}$.

Theo các phương án nhất định, độ dốc $\mathbf{m}_a$ là lớn hơn khoảng $-1,5 \text{ MPa}/\mu\text{m}$ và theo một số phương án, từ khoảng $-0,7 \text{ MPa}/\mu\text{m}$ đến khoảng $-2 \text{ MPa}/\mu\text{m}$. Nếu độ dốc $\mathbf{m}_a$ có các trị số này và độ sâu chịu nén DOC là ít nhất khoảng $100 \mu\text{m}$, thì khả năng kháng của thủy tinh gia cường đối với ít nhất một loại trong các kiểu sự cố (ví dụ, đâm rất sâu) mà có thể là phổ biến trong lĩnh vực sự cố đối với các kiểu dáng thiết bị nhất định, là đặc biệt có lợi.

Theo các phương án khác, biên dạng ứng suất nén là kết hợp của trên một hàm hầu như tuyến tính, như được thể hiện bằng sơ đồ trên Fig.3. Như được thấy trên Fig.3, biên dạng ứng suất nén có đoạn hoặc phần thứ nhất **a'** và đoạn hoặc phần thứ hai **b**. Phần thứ nhất **a** biểu thị đặc tính hầu như tuyến tính từ bề mặt được gia cường của vật phẩm thủy tinh đến độ sâu $\mathbf{d}_a'$. Phần **a'** có độ dốc $\mathbf{m}_a'$ và y chắn CS_s . Phần thứ hai **b** của biên dạng ứng suất nén kéo dài từ độ sâu xấp xỉ $\mathbf{d}_a'$ đến độ sâu chịu nén DOC, và có độ dốc $\mathbf{m}_b$. Ứng suất nén $\text{CS}(\mathbf{d}_a)$ ở độ sâu $\mathbf{d}_a$ được cho bằng biểu thức

$$\text{CS}(\mathbf{d}_a') \approx \text{CS}_s - \mathbf{d}_a'(\mathbf{m}_a') \quad (7).$$

Theo một số phương án, độ sâu d_a là nằm trong khoảng từ 3 μm đến khoảng 8 μm ; tức là, $3 \mu\text{m} \leq d_a \leq 8 \mu\text{m}$. Theo các phương án khác, $3 \mu\text{m} \leq d_a \leq 10 \mu\text{m}$. Theo các phương án khác nữa, $3 \mu\text{m} \leq d_a \leq 12 \mu\text{m}$.

Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này sẽ hiểu rõ rằng phần bộc lộ này không chỉ giới hạn ở các biên dạng ứng suất nén mà chỉ gồm hai phần khác biệt. Thay vào đó, biên dạng ứng suất nén có thể gồm các đoạn khác nữa. Theo một số phương án, các phần hoặc các đoạn tuyến tính khác nhau của biên dạng ứng suất nén có thể được kết nối với nhau bằng vùng chuyển tiếp (không được thể hiện) trong đó độ dốc của biên dạng chuyển tiếp từ độ dốc thứ nhất đến độ dốc thứ hai (ví dụ, từ $m_{a'}$ đến m_b).

Như được thể hiện trên Fig.3, độ dốc của phần **a'** của biên dạng ứng suất nén là dốc hơn nhiều so với độ dốc của phần **b** – tức là, $m_{a'} \leq m_b$. Điều này tương ứng với điều kiện trong đó biên dạng ứng suất nén có “mũi nhọn” trên bề mặt của vật phẩm thủy tinh được tạo ra bằng nhiều quy trình trao đổi ion được thực hiện kế tiếp nhau để tạo ra bề mặt với ứng suất nén đủ để chịu được sự gây ra hoặc sự phát triển một số vết rạn được sinh ra qua sự va chạm.

Theo một số phương án, các biên dạng ứng suất nén **a** và **b** của vật phẩm thủy tinh được mô tả ở đây lần lượt có độ dốc $m_{a'}$ và m_b , mà nằm trong các khoảng quy định. Trên Fig.3, ví dụ, độ dốc $m_{a'}$ của đường **a'** nằm giữa biên trên δ_3 và biên dưới δ_4 và độ dốc m_b của đường **b** nằm giữa biên trên δ_5 và biên dưới δ_6 ; tức là, $\delta_4 \leq m_{a'} \leq \delta_3$ và $\delta_6 \leq m_b \leq \delta_5$. Theo một số phương án, $-40 \text{ MPa}/\mu\text{m} \geq m_{a'} \geq -200 \text{ MPa}/\mu\text{m}$, và $-2 \text{ MPa}/\mu\text{m} \geq m_b \geq -8 \text{ MPa}/\mu\text{m}$. Theo một số phương án, $-40 \text{ MPa}/\mu\text{m} \geq m_{a'} \geq -120 \text{ MPa}/\mu\text{m}$ và, theo một số phương án, $-50 \text{ MPa}/\mu\text{m} \geq m_{a'} \geq -120 \text{ MPa}/\mu\text{m}$.

Ứng suất nén CS và độ sâu của lớp chịu nén DOL được đo bằng cách sử dụng các biện pháp mà đã được biết trong lĩnh vực này. Các biện pháp này bao gồm, nhưng không bị giới hạn ở, đo ứng suất bề mặt (FSM) sử dụng các dụng cụ có sẵn trên thị trường như FSM-6000, được sản xuất bởi Luceo Co., Ltd. (Tokyo, Japan), hoặc dụng cụ tương tự và các phương pháp đo ứng suất nén và độ sâu của lớp được mô tả theo tiêu chuẩn ASTM 1422C-99, với tiêu đề “Standard Specification for Chemically

Strengthened Flat Glass,” và tiêu chuẩn ASTM 1279.19779 “Standard Test Method for Non-Destructive Photoelastic Measurement of Edge and Surface Stresses in Annealed, Heat-Strengthened, and Fully-Tempered Flat Glass,” toàn bộ nội dung của các tiêu chuẩn nêu trên được kết hợp ở đây bằng cách tham khảo. Các số đo ứng suất bề mặt dựa trên phép đo chính xác về hệ số ứng suất quang (stress optical coefficient: SOC), hệ số này có liên quan đến tính lưỡng chiết quang của thủy tinh. Sau đó, SOC được đo bằng các phương pháp đã biết trong lĩnh vực này, như phương pháp sợi và bốn điểm uốn, cả hai phương pháp này được mô tả theo tiêu chuẩn ASTM C770-98 (2008), với tiêu đề “Standard Test Method for Measurement of Glass Stress-Optical Coefficient,” toàn bộ nội dung của tiêu chuẩn này được kết hợp ở đây bằng cách tham khảo, và phương pháp xi lanh khối.

Mối quan hệ giữa CS và ứng suất kéo trung tâm CT có thể, theo một số phương án, được làm gần đúng bằng phương trình:

$$CT = (CS \cdot DOL)/(t - 2 DOL) \quad (8),$$

trong đó t là độ dày, được biểu thị theo đơn vị micron (μm), của vật phẩm thủy tinh. Trong các phần khác nhau của bản mô tả này, ứng suất kéo trung tâm CT và ứng suất nén CS được biểu thị ở đây theo đơn vị megaPascal (MPa), độ dày t được biểu thị theo đơn vị micron (μm) hoặc milimet (mm), và độ sâu của lớp DOL được biểu thị theo đơn vị micron (μm) hoặc milimet (mm), phù hợp với đơn vị biểu thị của t .

Đối với các vật phẩm thủy tinh gia cường trong đó các lớp ứng suất nén kéo dài đến các độ sâu sâu hơn trong thủy tinh, kỹ thuật FSM có thể gặp phải các vấn đề về sự tương phản mà ảnh hưởng đến trị số DOL quan sát được. Ở các trị số DOL sâu hơn, có thể có sự tương phản không thích hợp giữa phổ TE và TM, do đó khiến cho việc tính toán khác biệt giữa phổ TE và TM – và xác định DOL – trở nên khó khăn hơn. Hơn nữa, việc phân tích bằng phần mềm FSM cũng không có khả năng xác định biên dạng ứng suất nén (tức là, sự biến thiên ứng suất nén dưới dạng hàm số của độ sâu trong thủy tinh). Ngoài ra, kỹ thuật FSM cũng không thể xác định độ sâu của lớp thu được từ sự trao đổi ion của các nguyên tố nhất định như, ví dụ, trao đổi ion giữa natri và lithi.

Các kỹ thuật được mô tả dưới đây đã được phát triển để xác định chính xác hơn độ sâu chịu nén (DOC) và các biên dạng ứng suất nén đối với các vật phẩm thủy tinh gia cường.

Trong patent Mỹ số 9,140,543, có tên sáng chế là “Systems and Methods for Measuring the Stress Profile of Ion-Exchanged Glass (sau đây được gọi là “Roussev I”),” được nộp bởi Rostislav V. Roussev et al. vào ngày 03/05/2012, và yêu cầu hưởng quyền ưu tiên từ đơn yêu cầu cấp patent Mỹ tạm thời số 61/489,800, cũng có tên như vậy và được nộp vào ngày 25/05/2011, hai phương pháp để trích ra các biên dạng ứng suất chi tiết và chính xác (ứng suất dưới dạng hàm số của độ sâu) của thủy tinh cường lực hoặc thủy tinh gia cường hóa học đã được bộc lộ. Các phổ của các phương thức quang học biên đối với sự phân cực TM và TE được thu thập thông qua các kỹ thuật kết hợp lăng kính, và toàn bộ các phổ này được sử dụng để thu được các biên dạng hệ số khúc xạ TM và TE chi tiết và chính xác $n_{TM}(z)$ và $n_{TE}(z)$.

Theo một phương án, các biên dạng hệ số chi tiết thu được từ các phổ phương thức này bằng cách sử dụng phương pháp Wentzel–Kramers–Brillouin nghịch đảo (inverse Wentzel–Kramers–Brillouin: IWKB).

Theo phương án khác, các biên dạng hệ số chi tiết thu được bằng cách khớp các phổ phương thức đo được với các phổ tính được bằng số của các dạng hàm số đã được xác định trước mà mô tả các hình dạng của các biên dạng hệ số và thu nhận các thông số của các dạng hàm số này từ việc khớp tốt nhất. Biên dạng ứng suất chi tiết $S(z)$ được tính từ chênh lệch giữa các biên dạng hệ số TM và TE thu được bằng cách sử dụng giá trị hệ số ứng suất quang đã biết (SOC):

$$S(z) = [n_{TM}(z) - n_{TE}(z)]/SOC \quad (9).$$

Do giá trị của SOC là nhỏ nên độ lưỡng chiết quang $n_{TM}(z) - n_{TE}(z)$ ở độ sâu z bất kỳ là phần nhỏ (thường vào khoảng 1%) của một trong hai hệ số $n_{TM}(z)$ và $n_{TE}(z)$. Việc thu nhận các biên dạng ứng suất mà không bị bóp méo một cách đáng kể do sự nhiễu tạp trong các phổ phương thức đo được cần sự xác định các hệ số hữu hiệu đối với phương thức với độ chính xác khoảng 0,00001 RIU. Các phương pháp được bộc lộ

trong Roussev I còn gồm các kỹ thuật được áp dụng cho các dữ liệu thô để đảm bảo sự chính xác cao này cho các hệ số phương thức đo được, bất chấp nhiễu tạp và/hoặc sự tương phản kém trong các phổ phương thức TE và TM thu thập được hay trong các hình ảnh của các phổ phương thức này. Các kỹ thuật này bao gồm trung hòa nhiễu tạp, lọc, và khớp đường cong để phát hiện các vị trí của các điểm cực trị tương ứng với các phương thức với độ phân giải dưới pixel.

Tương tự, patent Mỹ số 8,957,374, có tên sáng chế là “Systems and Methods for Measuring Birefringence in Glass và Glass-Ceramics” (sau đây gọi là “Roussev II”), được nộp bởi Rostislav V. Roussev et al. vào ngày 23/09/2013, và yêu cầu hưởng quyền ưu tiên từ đơn yêu cầu cấp patent Mỹ tạm thời số 61/706,891, có tên giống như vậy và được nộp vào ngày 28/09/2012, đã bộc lộ thiết bị và các phương pháp để đo bằng quang học tính lưỡng chiết quang trên bề mặt của thủy tinh và gốm thủy tinh, gồm thủy tinh mờ và gốm thủy tinh. Không giống như Roussev I, trong đó các phổ riêng biệt của các phương thức được nhận dạng, các phương pháp được bộc lộ trong Roussev II dựa vào việc phân tích cẩn thận sự phân bố cường độ góc đối với ánh sáng TM và TE được phản xạ bởi mặt phân giới lăng kính-mẫu trong cấu hình kết hợp lăng kính của các phép đo.

Theo phương pháp được bộc lộ khác, các đạo hàm của các tín hiệu TM và TE được xác định sau khi áp dụng một số kết hợp của các kỹ thuật điều hòa tín hiệu nêu trên. Vị trí của các đạo hàm tối đa của các tín hiệu TM và TE thu được với độ phân giải dưới pixel, và tính lưỡng chiết quang bề mặt là tỷ lệ với khoảng cách của hai trị số tối đa nêu trên, với hệ số được xác định như trước bằng các thông số của thiết bị.

Kết hợp với yêu cầu trích ra cường độ chính xác, thiết bị gồm một số yếu tố tăng cường, như sử dụng bề mặt tán xạ ánh sáng (máy khuếch tán tĩnh) ở gần với hoặc trên bề mặt đi vào lăng kính để cải thiện tính đồng đều về góc của sự chiếu sáng, máy khuếch tán động để giảm vết đốm khi nguồn sáng là nhất quán hoặc một phần nhất quán, và các lớp phủ hấp thụ ánh sáng trên các phần của các mặt nhập và xuất của lăng kính và trên các mặt bên của lăng kính, để giảm nền tạp mà có xu hướng làm méo tín

hiệu cường độ. Ngoài ra, thiết bị có thể gồm nguồn sáng hồng ngoại để cho phép đo các vật liệu mờ.

Hơn nữa, Roussev II đã bộc lộ khoảng bước sóng và các hệ số tắt dần của mẫu được thử nghiệm, trong đó các phép đo được thực hiện bằng các phương pháp được mô tả và thiết bị có các yếu tố tăng cường. Khoảng bước sóng này được xác định bằng $\alpha_s \lambda < 250\pi\sigma_s$, trong đó α_s là hệ số tắt dần quang học tại bước sóng đo λ , và σ_s là trị số kỳ vọng của ứng suất được đo với độ chính xác yêu cầu điển hình đối với các ứng dụng thực tiễn. Khoảng rộng này cho phép các số đo tầm quan trọng trên thực tế thu được ở các bước sóng trong đó sự tắt dần quang học lớn làm cho các phương pháp đo đã tồn tại trước đây trở nên không thể áp dụng được. Ví dụ, Roussev II bộc lộ các phép đo thành công tính lưỡng chiết quang do ứng suất của gốm-thủy tinh trắng mờ ở bước sóng 1550 nm, trong đó sự tắt dần là lớn hơn khoảng 30 dB/mm.

Mặc dù đã có lưu ý trên đây rằng có một số vấn đề với kỹ thuật FSM ở các trị số DOL sâu hơn, FSM vẫn là kỹ thuật thông thường có lợi mà có thể sử dụng với hiểu biết rằng khoảng sai số lên tới $\pm 20\%$ là khả dĩ ở các trị số DOL sâu hơn. Các thuật ngữ “độ sâu của lớp” và “DOL” như được sử dụng ở đây là để chỉ các trị số DOL được ước tính bằng cách sử dụng kỹ thuật, trong khi đó các thuật ngữ “độ sâu chịu nén” và “DOC” dùng để chỉ các độ sâu của lớp chịu nén được xác định bằng các phương pháp được mô tả trong Roussev I & II.

Như nêu trên, các vật phẩm thủy tinh có thể được gia cường hóa học bằng sự trao đổi ion. Trong quy trình này, các ion ở hoặc ở gần bề mặt của thủy tinh được thay thế bằng hoặc trao đổi với các ion lớn hơn có hóa trị hoặc trạng thái oxy hóa giống nhau. Theo các phương án mà trong đó vật phẩm thủy tinh chứa, về cơ bản là gồm, hoặc gồm thủy tinh nhôm silicat kiềm, các ion ở lớp bề mặt của thủy tinh và các ion lớn hơn là các cation kim loại kiềm hóa trị một, như Na^+ (khi Li^+ có mặt trong thủy tinh), K^+ , Rb^+ , và Cs^+ . Cách khác, các cation hóa trị một trong lớp bề mặt có thể được thay thế bằng các cation hóa trị một không phải các cation kim loại kiềm, chẳng hạn như Ag^+ hoặc các ion tương tự.

Các quy trình trao đổi ion điển hình được thực hiện bằng cách ngâm vật phẩm thủy tinh trong bể muối nóng chảy chứa các ion lớn hơn cần được trao đổi với các ion nhỏ hơn trong thủy tinh. Người có kỹ năng trong lĩnh vực kỹ thuật này sẽ hiểu rằng, các thông số của quy trình trao đổi ion, bao gồm, nhưng không bị giới hạn ở, thành phần và nhiệt độ bể chứa, thời gian ngâm, số lần ngâm của thủy tinh trong bể muối (hoặc các bể), việc sử dụng nhiều bể muối, các bước bổ sung như ủ, rửa và bước tương tự, thông thường được xác định bởi thành phần của thủy tinh và độ sâu mong muốn của lớp và ứng suất nén của thủy tinh mà phát sinh từ hoạt động gia cường. Bằng cách ví dụ, việc trao đổi ion của thủy tinh chứa kim loại kiềm có thể đạt được bằng cách ngâm trong ít nhất một bể dung dịch nóng chảy chứa muối như nhưng không bị giới hạn ở, nitrat, sulfat và clorua của ion kim loại kiềm lớn hơn. Nhiệt độ của bể muối nóng chảy điển hình nằm trong khoảng từ 380°C đến khoảng 450°C, trong khi thời gian ngâm nằm trong khoảng từ 15 phút đến khoảng 40 giờ. Tuy nhiên, nhiệt độ và thời gian ngâm khác với khoảng mô tả ở trên cũng có thể được sử dụng.

Ngoài ra, các ví dụ không giới hạn về các quy trình trao đổi ion trong đó thủy tinh được ngâm trong nhiều bể trao đổi ion, với các bước rửa và/hoặc tôi giữa các lần ngâm, được mô tả trong patent Mỹ số 8,561,429, của Douglas C. Allan et al., được cấp ngày 22/10/2013, có tên sáng chế là “Glass with Compressive Surface for Consumer Applications”, và yêu cầu hưởng quyền ưu tiên từ đơn yêu cầu cấp patent Mỹ tạm thời số 61/079,995, nộp ngày 11/07/2008, trong đó thủy tinh được gia cường bằng cách ngâm trong nhiều bước xử lý trao đổi ion liên tiếp trong các bể muối có nồng độ khác nhau; và patent Mỹ số 8,312,739, của Christopher M. Lee et al., cấp ngày 20/11/2012 và có tên sáng chế là “Dual Stage Ion Exchange for Chemical Strengthening of Glass,” và yêu cầu hưởng quyền ưu tiên từ đơn yêu cầu cấp patent Mỹ tạm thời số 61/084,398, nộp ngày 29/07/2008, trong đó thủy tinh được gia cường bằng cách trao đổi ion trong bể thứ nhất được pha loãng bằng ion dòng chảy ra, tiếp theo bằng cách ngâm trong bể thứ hai có nồng độ ion dòng chảy ra thấp hơn bể thứ nhất.

Ứng suất nén được tạo ra bằng cách gia cường hóa học vật phẩm thủy tinh, ví dụ, bằng các quy trình trao đổi ion đã được mô tả ở đây, trong đó nhiều ion kim loại thứ nhất trong vùng ngoài của vật phẩm thủy tinh được trao đổi với nhiều ion kim loại

thứ hai sao cho vùng ngoài này gồm nhiều ion kim loại thứ hai. Mỗi ion trong số các ion kim loại thứ nhất có bán kính ion thứ nhất và mỗi ion trong số các ion kim loại kiềm thứ hai có bán kính ion thứ hai. Bán kính ion thứ hai này là lớn hơn bán kính ion thứ nhất, và sự có mặt của các ion kim loại kiềm thứ hai lớn hơn này trong vùng ngoài sẽ tạo ra ứng suất nén trong vùng ngoài.

Ít nhất một trong số các ion kim loại thứ nhất và các ion kim loại thứ hai là các ion của kim loại kiềm. Các ion thứ nhất có thể là các ion lithi, natri, kali và rubidi. Các ion kim loại thứ hai có thể là các ion của một trong số các kim loại natri, kali, rubidi, và xesi, với điều kiện là ion kim loại kiềm thứ hai có đường kính ion lớn hơn đường kính ion của ion kim loại kiềm thứ nhất.

Theo một số phương án, thủy tinh được gia cường trong một bước trao đổi ion duy nhất để tạo ra biên dạng ứng suất nén được thể hiện trên Fig.2. Diễn hình là, thủy tinh được ngâm trong bể muối nóng chảy chứa muối của cation kim loại kiềm lớn hơn. Theo một số phương án, bể muối nóng chảy chứa hoặc về cơ bản là gồm các muối của cation kim loại kiềm lớn hơn. Tuy nhiên, các lượng nhỏ – theo một số phương án, nhỏ hơn khoảng 10% trọng lượng, theo một số phương án, nhỏ hơn khoảng 5% trọng lượng, và, theo các phương án khác nhỏ hơn khoảng 2% trọng lượng – của các muối của cation kim loại kiềm nhỏ hơn có thể có mặt trong bể này. Theo các phương án khác, các muối của cation kim loại kiềm nhỏ hơn này có thể chiếm ít nhất khoảng 30% trọng lượng, hoặc ít nhất khoảng 40% trọng lượng, hoặc từ khoảng 40% trọng lượng đến khoảng 75% trọng lượng của bể trao đổi ion. Quy trình trao đổi ion một bước này có thể diễn ra ở nhiệt độ là ít nhất khoảng 400°C và, theo một số phương án, ít nhất khoảng 440°C, trong thời gian đủ để đạt được độ sâu chịu nén DOC mong muốn. Theo một số phương án, quy trình trao đổi ion một bước có thể được tiến hành trong ít nhất tám giờ, tùy thuộc vào thành phần của bể.

Theo một phương án khác, thủy tinh được gia cường theo phương pháp trao đổi ion kép hoặc hai bước để tạo ra biên dạng ứng suất nén được thể hiện trên Fig.3. Bước thứ nhất của quy trình, thủy tinh được trao đổi ion trong bể muối nóng chảy thứ nhất nêu trên. Sau khi hoàn thành việc trao đổi ion thứ nhất, thủy tinh được ngâm trong bể

trao đổi ion thứ hai. Bể trao đổi ion thứ hai là khác – tức là, riêng biệt với, và, theo một số phương án, có thành phần khác – với bể thứ nhất. Theo một số phương án, bể trao đổi ion thứ hai chỉ chứa các muối của cation kim loại kiềm lớn hơn, mặc dù, theo một số phương án các lượng nhỏ của cation kim loại kiềm nhỏ hơn (ví dụ, $\leq 2\%$ trọng lượng; $\leq 3\%$ trọng lượng) có thể có mặt trong bể. Ngoài ra, thời gian và nhiệt độ ngâm trong bước trao đổi ion thứ hai có thể khác với thời gian và nhiệt độ ngâm trong bước trao đổi ion thứ nhất. Theo một số phương án, bước trao đổi ion thứ hai được tiến hành ở nhiệt độ là ít nhất khoảng 350°C và, theo các phương án khác, ít nhất khoảng 380°C . Thời gian của bước trao đổi ion thứ hai đủ để đạt được độ sâu mong muốn d_a của đoạn nông, theo một số phương án, có thể là 30 phút hoặc ngắn hơn. Theo các phương án khác, thời gian này là 15 phút hoặc ngắn hơn và, theo một số phương án, trong khoảng từ khoảng 10 phút đến khoảng 60 phút.

Bể trao đổi ion thứ hai là khác với bể trao đổi ion thứ nhất, vì bước trao đổi ion thứ hai được hướng đến việc phân phát đến vật phẩm thủy tinh nhôm silicat kiềm nồng độ của cation lớn hơn hoặc, theo một số phương án, cation nói chung, khác với nồng độ của cation lớn hơn hoặc cation nói chung của bước trao đổi ion thứ nhất. Theo một hoặc nhiều phương án, bể trao đổi ion thứ hai có thể chứa ít nhất khoảng 95% trọng lượng thành phần kali mà phân phát các ion kali đến vật phẩm thủy tinh nhôm silicat kiềm. Theo phương án cụ thể, bể trao đổi ion thứ hai có thể chứa từ khoảng 98% đến khoảng 99,5% trọng lượng thành phần kali. Mặc dù có thể là bể trao đổi ion thứ hai chỉ chứa ít nhất một muối kali, nhưng bể trao đổi ion thứ hai cũng có thể, theo các phương án khác, chứa 0 đến 5% trọng lượng, hoặc khoảng 0,5 đến 2,5% trọng lượng của ít nhất là một muối natri, ví dụ, NaNO_3 . Theo phương án được lấy làm ví dụ, muối kali là KNO_3 . Theo các phương án khác, nhiệt độ của bước trao đổi ion thứ hai có thể là 380°C hoặc lớn hơn.

Mục đích của bước trao đổi ion thứ hai là để tạo ra sự tăng “mũi nhọn” ứng suất nén trong vùng ngay liền kề với với bề mặt của vật phẩm thủy tinh, như được biểu thị bằng **a'** của biên dạng ứng suất được thể hiện trên Fig.3.

Các vật phẩm thủy tinh được mô tả ở đây có thể chứa hoặc gồm thủy tinh bất kỳ mà được gia cường hóa học bằng cách trao đổi ion. Theo một số phương án, thủy tinh là thủy tinh nhôm silicat kiềm.

Theo một phương án, thủy tinh nhôm silicat kiềm chứa hoặc về cơ bản là gồm: ít nhất một trong số nhôm oxit và bo oxit, và ít nhất một trong số oxit kim loại kiềm và oxit kim loại kiềm thổ, trong đó $-15\% \text{ mol} \leq (R_2O + R'O - Al_2O_3 - ZrO_2) - B_2O_3 \leq 4\% \text{ mol}$, trong đó R là một trong số Li, Na, K, Rb, và Cs, và R' là ít nhất một trong số Mg, Ca, Sr, và Ba. Theo một số phương án, thủy tinh nhôm silicat kiềm chứa hoặc về cơ bản là gồm: từ khoảng 62% mol đến khoảng 70% mol SiO_2 ; từ 0% mol đến khoảng 18% mol Al_2O_3 ; từ 0% mol đến khoảng 10% mol B_2O_3 ; từ 0% mol đến khoảng 15% mol Li_2O ; từ 0% mol đến khoảng 20% mol Na_2O ; từ 0% mol đến khoảng 18% mol K_2O ; từ 0% mol đến khoảng 17% mol MgO ; từ 0% mol đến khoảng 18% mol CaO ; và từ 0% mol đến khoảng 5% mol ZrO_2 . Theo một số phương án, thủy tinh chứa nhôm oxit và bo oxit và ít nhất một oxit kim loại kiềm, trong đó $-15\% \text{ mol} \leq (R_2O + R'O - Al_2O_3 - ZrO_2) - B_2O_3 \leq 4\% \text{ mol}$, trong đó R là ít nhất một trong số Li, Na, K, Rb, và Cs, và R' là ít nhất một trong số Mg, Ca, Sr, và Ba; trong đó $10 \leq Al_2O_3 + B_2O_3 + ZrO_2 \leq 30$ và $14 \leq R_2O + R'O \leq 25$; trong đó thủy tinh silicat chứa hoặc về cơ bản là gồm: 62-70% mol SiO_2 ; 0-18% mol Al_2O_3 ; 0-10% mol B_2O_3 ; 0-15% mol Li_2O ; 6-14% mol Na_2O ; 0-18% mol K_2O ; 0-17% mol MgO ; 0-18% mol CaO ; và 0-5% mol ZrO_2 . Thủy tinh được mô tả trong patent Mỹ số 8,969,226 nộp ngày 25/11/2008, của Matthew J. Dejneka et al., và tên sáng chế là “Glasses Having Improved Toughness and Scratch Resistance,” và patent Mỹ số 8,652,978 nộp ngày 17/08/2012, của Matthew J. Dejneka et al., và tên sáng chế là “Glasses Having Improved Toughness and Scratch Resistance”, cả hai đều yêu cầu hưởng quyền ưu tiên từ đơn yêu cầu cấp patent Mỹ tạm thời số 61/004,677, nộp ngày 29/11/2008.

Theo phương án khác, thủy tinh nhôm silicat kiềm chứa hoặc về cơ bản là gồm: từ khoảng 60% mol đến khoảng 70% mol SiO_2 ; từ khoảng 6% mol đến khoảng 14% mol Al_2O_3 ; từ 0% mol đến khoảng 15% mol B_2O_3 ; từ 0% mol đến khoảng 15% mol Li_2O ; từ 0% mol đến khoảng 20% mol Na_2O ; từ 0% mol đến khoảng 10% mol K_2O ; từ 0% mol đến khoảng 8% mol MgO ; từ 0% mol đến khoảng 10% mol CaO ; từ

0% mol đến khoảng 5% mol ZrO_2 ; từ 0% mol đến khoảng 1% mol SnO_2 ; từ 0% mol đến khoảng 1% mol CeO_2 ; nhỏ hơn khoảng 50 ppm As_2O_3 ; và nhỏ hơn khoảng 50 ppm Sb_2O_3 ; trong đó $12\% \text{ mol} \leq \text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} \leq 20\% \text{ mol}$ và $0\% \text{ mol} \leq \text{MgO} + \text{CaO} \leq 10\% \text{ mol}$. Theo một số phương án, thủy tinh nhôm silicat kiềm này chứa hoặc về cơ bản là gồm: 60-70% mol SiO_2 ; 6-14% mol Al_2O_3 ; 0-3% mol B_2O_3 ; 0-1% mol Li_2O ; 8-18% mol Na_2O ; 0-5% mol K_2O ; 0-2,5% mol CaO ; trên 0 đến 3% mol ZrO_2 ; 0-1% mol SnO_2 ; và 0-1% mol CeO_2 , trong đó $12\% \text{ mol} < \text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} \leq 20\% \text{ mol}$, và trong đó thủy tinh silicat này chứa ít hơn 50 ppm As_2O_3 . Theo một số phương án, thủy tinh nhôm silicat kiềm này chứa hoặc về cơ bản là gồm: 60-72% mol SiO_2 ; 6-14% mol Al_2O_3 ; 0-3% mol B_2O_3 ; 0-1% mol Li_2O ; 0-20% mol Na_2O ; 0-10% mol K_2O ; 0-2,5% mol CaO ; 0-5% mol ZrO_2 ; 0-1% mol SnO_2 ; và 0-1% mol CeO_2 , trong đó $12\% \text{ mol} \leq \text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} \leq 20\% \text{ mol}$, và trong đó thủy tinh silicat này chứa ít hơn 50 ppm As_2O_3 và ít hơn 50 ppm Sb_2O_3 . Thủy tinh được mô tả trong patent Mỹ số 8,158,543 của Sinue Gomez et al., tên sáng chế là “Fining Agents for Silicate Glasses”, nộp ngày 25/02/2009; patent Mỹ số 8,431,502 của Sinue Gomez et al., tên sáng chế là “Silicate Glasses Having Low Seed Concentration”, nộp ngày 13/06/2012; và patent Mỹ số 8,623,776, của Sinue Gomez et al., tên sáng chế là “Silicate Glasses Having Low Seed Concentration”, nộp ngày 19/06/2013, cả hai patent này đều yêu cầu quyền ưu tiên theo đơn yêu cầu cấp patent Mỹ tạm thời số 61/067,130, nộp ngày 26/02/2008.

Theo một phương án khác, thủy tinh nhôm silicat kiềm chứa SiO_2 và Na_2O , trong đó thủy tinh này có nhiệt độ $T_{35\text{kp}}$ tại đó thủy tinh có độ nhớt là 35 kilo poa (kpoa), trong đó nhiệt độ $T_{\text{phân hóa}}$ tại đó zircon phân hóa để tạo ra ZrO_2 và SiO_2 là lớn hơn $T_{35\text{kp}}$. Theo một số phương án, thủy tinh nhôm silicat kiềm này chứa hoặc về cơ bản là gồm: từ khoảng 61% mol đến khoảng 75% mol SiO_2 ; từ khoảng 7% mol đến khoảng 15% mol Al_2O_3 ; từ 0% mol đến khoảng 12% mol B_2O_3 ; từ khoảng 9% mol đến khoảng 21% mol Na_2O ; từ 0% mol đến khoảng 4% mol K_2O ; từ 0% mol đến khoảng 7% mol MgO ; và 0% mol đến khoảng 3% mol CaO . Thủy tinh được mô tả trong patent Mỹ số 8,802,581 của Matthew J. Dejneka et al., tên sáng chế là “Zircon

Compatible Glasses for Down Draw”, nộp ngày 10/08/2010, và yêu cầu hưởng quyền ưu tiên từ đơn yêu cầu cấp patent Mỹ tạm thời số 61/235,762, nộp ngày 29/08/2009.

Theo phương án khác, thủy tinh nhôm silicat kiềm này chứa ít nhất 50% mol SiO_2 và ít nhất một chất cải biến được chọn từ nhóm bao gồm các oxit kim loại kiềm và các oxit kim loại kiềm thổ, trong đó $[(\text{Al}_2\text{O}_3 (\% \text{ mol}) + \text{B}_2\text{O}_3 (\% \text{ mol})) / (\sum \text{các chất cải biến kim loại kiềm } (\% \text{ mol}))] > 1$. Theo một số phương án, thủy tinh nhôm silicat kiềm chứa hoặc về cơ bản là gồm: từ 50% mol đến khoảng 72% mol SiO_2 ; từ khoảng 9% mol đến khoảng 17% mol Al_2O_3 ; từ khoảng 2% mol đến khoảng 12% mol B_2O_3 ; từ khoảng 8% mol đến khoảng 16% mol Na_2O ; và từ 0% mol đến khoảng 4% mol K_2O . Theo một số phương án, thủy tinh chứa hoặc về cơ bản là gồm: ít nhất 58% mol SiO_2 ; ít nhất 8% mol Na_2O ; từ 5,5 đến 12% mol B_2O_3 ; và Al_2O_3 , trong đó $[(\text{Al}_2\text{O}_3 (\% \text{ mol}) + \text{B}_2\text{O}_3 (\% \text{ mol})) / (\sum \text{các chất cải biến kim loại kiềm } (\% \text{ mol}))] > 1$, $\text{Al}_2\text{O}_3 (\% \text{ mol}) > \text{B}_2\text{O}_3 (\% \text{ mol})$, $0,9 < \text{R}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 < 1,3$. Thủy tinh được mô tả trong patent Mỹ số 8,586,492, tên sáng chế là “Crack and Scratch Resistant Glass and Enclosures Made Therefrom”, nộp ngày 18/08/2010, của Kristen L. Barefoot et al., patent Mỹ số 9,290,407, tên sáng chế là “Crack and Scratch Resistant Glass and Enclosures Made Therefrom”, nộp ngày 18/11/2013, của Kristen L. Barefoot et al., cả hai đơn này đều yêu cầu hưởng quyền ưu tiên từ đơn yêu cầu cấp patent Mỹ tạm thời số 61/235,767, nộp ngày 21/08/2009.

Theo phương án khác, thủy tinh nhôm silicat kiềm chứa SiO_2 , Al_2O_3 , P_2O_5 , và ít nhất một oxit kim loại kiềm (R_2O), trong đó $0,75 \leq [(\text{P}_2\text{O}_5 (\% \text{ mol}) + \text{R}_2\text{O} (\% \text{ mol})) / \text{M}_2\text{O}_3 (\% \text{ mol})] \leq 1,2$, trong đó $\text{M}_2\text{O}_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3$. Theo một số phương án, thủy tinh nhôm silicat kiềm chứa hoặc về cơ bản là gồm: từ khoảng 40% mol đến khoảng 70% mol SiO_2 ; từ 0% mol đến khoảng 28% mol B_2O_3 ; từ 0% mol đến khoảng 28% mol Al_2O_3 ; từ khoảng 1% mol đến khoảng 14% mol P_2O_5 ; và từ khoảng 12% mol đến khoảng 16% mol R_2O ; và, theo các phương án nhất định, từ khoảng 40 đến khoảng 64% mol SiO_2 ; từ 0% mol đến khoảng 8% mol B_2O_3 ; từ khoảng 16% mol đến khoảng 28% mol Al_2O_3 ; từ khoảng 2% mol đến khoảng 12% P_2O_5 ; và từ khoảng 12% mol đến khoảng 16% mol R_2O . Thủy tinh được mô tả trong công bố đơn yêu cầu cấp patent Mỹ số 2012-0135226 A1 của Dana C. Bookbinder et al., tên sáng chế là “Ion

Exchangeable Glass with Deep Compressive Layer and High Damage Threshold”, nộp ngày 28/11/2011, và yêu cầu hưởng quyền ưu tiên từ đơn yêu cầu cấp patent Mỹ tạm thời số 61/417,941, nộp ngày 30/11/2010.

Theo phương án khác nữa, thủy tinh nhôm silicat kiềm chứa ít nhất khoảng 50% mol SiO_2 và ít nhất khoảng 11% mol Na_2O , và ứng suất nén là ít nhất khoảng 900 MPa. Theo một số phương án, thủy tinh còn chứa Al_2O_3 và ít nhất một trong số B_2O_3 , K_2O , MgO và ZnO , trong đó $-340 + 27,1 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 28,7 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + 15,6 \cdot \text{Na}_2\text{O} - 61,4 \cdot \text{K}_2\text{O} + 8,1 \cdot (\text{MgO} + \text{ZnO}) \geq 0\%$ mol. Theo các phương án cụ thể, thủy tinh chứa hoặc về cơ bản là gồm: từ khoảng 7% mol đến khoảng 26% mol Al_2O_3 ; từ 0% mol đến khoảng 9% mol B_2O_3 ; từ khoảng 11% mol đến khoảng 25% mol Na_2O ; từ 0% mol đến khoảng 2,5% mol K_2O ; từ 0% mol đến khoảng 8,5% mol MgO ; và từ 0% mol đến khoảng 1,5% mol CaO . Thủy tinh được mô tả trong patent Mỹ số 9,290,413, của Matthew J. Dejneka et al., tên sáng chế là “Ion Exchangeable Glass with High Compressive Stress”, nộp ngày 26/06/2012, và yêu cầu hưởng quyền ưu tiên từ đơn yêu cầu cấp patent Mỹ tạm thời số 61/503,734, nộp ngày 1/07/2011.

Theo các phương án khác, thủy tinh nhôm silicat kiềm là có thể trao đổi ion và chứa: ít nhất khoảng 50% mol SiO_2 ; ít nhất khoảng 10% mol R_2O , trong đó R_2O gồm Na_2O ; Al_2O_3 ; và B_2O_3 , trong đó $\text{B}_2\text{O}_3 - (\text{R}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3) \geq 3\%$ mol. Theo một số phương án, thủy tinh chứa: ít nhất khoảng 50% mol SiO_2 ; ít nhất khoảng 10% mol R_2O , trong đó R_2O gồm Na_2O ; Al_2O_3 , trong đó $\text{Al}_2\text{O}_3(\% \text{ mol}) < \text{R}_2\text{O}(\% \text{ mol})$; và 3-4,5% mol B_2O_3 , trong đó $\text{B}_2\text{O}_3(\% \text{ mol}) - (\text{R}_2\text{O}(\% \text{ mol}) - \text{Al}_2\text{O}_3(\% \text{ mol})) \geq 3\%$ mol. Theo các phương án nhất định, thủy tinh chứa hoặc về cơ bản là gồm: ít nhất khoảng 50% mol SiO_2 ; từ khoảng 9% mol đến khoảng 22% mol Al_2O_3 ; từ khoảng 3% mol đến khoảng 10% mol B_2O_3 ; từ khoảng 9% mol đến khoảng 20% mol Na_2O ; từ 0% mol đến khoảng 5% mol K_2O ; ít nhất khoảng 0,1% mol MgO , ZnO , hoặc các kết hợp của chúng, trong đó $0 \leq \text{MgO} \leq 6$ và $0 \leq \text{ZnO} \leq 6\%$ mol; và, tùy ý, ít nhất một trong số CaO , BaO , và SrO , trong đó $0\% \text{ mol} \leq \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} \leq 2\%$ mol. Khi ion được trao đổi, theo một số phương án, thủy tinh có ngưỡng bắt đầu rạn nứt Vickers là ít nhất khoảng 10 kgf (98 N). Các thủy tinh này được mô tả trong patent Mỹ số 8,946,103, nộp ngày 28/05/2013, của Matthew J. Dejneka et al., tên sáng chế là “Zircon Compatible, Ion

Exchangeable Glass with High Damage Resistance”, là đơn tiếp tục của patent Mỹ số 8,951,927, nộp ngày 28/05/2013, của Matthew J. Dejneka et al., tên sáng chế là “Zircon Compatible, Ion Exchangeable Glass with High Damage Resistance”, cả hai đơn này đều yêu cầu hưởng quyền ưu tiên từ đơn yêu cầu cấp patent tạm thời số 61/653,489, nộp ngày 31/05/2012.

Theo một số phương án, thủy tinh chứa: ít nhất khoảng 50% mol SiO_2 ; ít nhất khoảng 10% mol R_2O , trong đó R_2O gồm Na_2O ; Al_2O_3 , trong đó $-0,5\% \text{ mol} \leq \text{Al}_2\text{O}_3(\% \text{ mol}) - \text{R}_2\text{O}(\% \text{ mol}) \leq 2\% \text{ mol}$; và B_2O_3 , và trong đó $\text{B}_2\text{O}_3(\% \text{ mol}) - (\text{R}_2\text{O}(\% \text{ mol}) - \text{Al}_2\text{O}_3(\% \text{ mol})) \geq 4,5\% \text{ mol}$. Theo các phương án khác, thủy tinh có nhiệt độ phân hóa zircon bằng với nhiệt độ tại đó thủy tinh có độ nhớt lớn hơn khoảng 40 kPoa và chứa: ít nhất khoảng 50% mol SiO_2 ; ít nhất khoảng 10% mol R_2O , trong đó R_2O gồm Na_2O ; Al_2O_3 ; và B_2O_3 , trong đó $\text{B}_2\text{O}_3(\% \text{ mol}) - (\text{R}_2\text{O}(\% \text{ mol}) - \text{Al}_2\text{O}_3(\% \text{ mol})) \geq 4,5\% \text{ mol}$. Theo các phương án khác nữa, thủy tinh được trao đổi ion, có ngưỡng bắt đầu rạn nứt Vickers là ít nhất khoảng 30 kgf (294 N), và chứa: ít nhất khoảng 50% mol SiO_2 ; ít nhất khoảng 10% mol R_2O , trong đó R_2O gồm Na_2O ; Al_2O_3 , trong đó $-0,5\% \text{ mol} \leq \text{Al}_2\text{O}_3(\% \text{ mol}) - \text{R}_2\text{O}(\% \text{ mol}) \leq 2\% \text{ mol}$; và B_2O_3 , trong đó $\text{B}_2\text{O}_3(\% \text{ mol}) - (\text{R}_2\text{O}(\% \text{ mol}) - \text{Al}_2\text{O}_3(\% \text{ mol})) \geq 4,5\% \text{ mol}$. Các thủy tinh này được mô tả trong công bố đơn yêu cầu cấp patent Mỹ số 2014-0106172 A1, của Matthew J. Dejneka et al., tên sáng chế là “Ion Exchangeable Glass with High Damage Resistance”, nộp ngày 28/05/2013, yêu cầu hưởng quyền ưu tiên từ đơn yêu cầu cấp patent Mỹ tạm thời số 61/653,485, nộp ngày 31/05/2012.

Theo các phương án nhất định, thủy tinh nhôm silicat kiềm chứa ít nhất khoảng 4% mol P_2O_5 , trong đó $(\text{M}_2\text{O}_3(\% \text{ mol})/\text{R}_x\text{O}(\% \text{ mol})) < 1$, trong đó $\text{M}_2\text{O}_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3$, và trong đó R_xO là tổng các oxit cation hóa trị một và hóa trị hai có trong thủy tinh nhôm silicat kiềm. Theo một số phương án, các oxit cation hóa trị một và hóa trị hai được chọn từ nhóm gồm Li_2O , Na_2O , K_2O , Rb_2O , Cs_2O , MgO , CaO , SrO , BaO , và ZnO . Theo một số phương án, thủy tinh chứa 0% mol B_2O_3 . Theo một số phương án, thủy tinh được trao đổi ion đến độ sâu của lớp là ít nhất khoảng $10\mu\text{m}$ và chứa ít nhất khoảng 4% mol P_2O_5 , trong đó $0,6 < [\text{M}_2\text{O}_3(\% \text{ mol})/\text{R}_x\text{O}(\% \text{ mol})] < 1,4$; hoặc $1,3 < [(\text{P}_2\text{O}_5 + \text{R}_2\text{O})/\text{M}_2\text{O}_3] \leq 2,3$; trong đó $\text{M}_2\text{O}_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3$, R_xO là tổng của các oxit

cation hóa trị một và hóa trị hai có trong thủy tinh nhôm silicat kiềm, và R_2O là tổng của các oxit cation hóa trị hai có trong thủy tinh nhôm silicat kiềm. Thủy tinh được mô tả trong patent Mỹ số 9,156,724 của Timothy M. Gross, tên sáng chế là “Ion Exchangeable Glass with High Crack Initiation Threshold”, nộp ngày 15/11/2012, và patent Mỹ số 8,765,262 của Timothy M. Gross, tên sáng chế là “Ion Exchangeable Glass with High Crack Initiation Threshold”, nộp ngày 15/11/2012, cả hai đơn này đều yêu cầu hưởng quyền ưu tiên từ đơn yêu cầu cấp patent Mỹ tạm thời số 61/560,434 nộp ngày 16/11/2011.

Theo các phương án khác, thủy tinh nhôm silicat kiềm chứa: từ khoảng 50% mol đến khoảng 72% mol SiO_2 ; từ khoảng 12% mol đến khoảng 22% mol Al_2O_3 ; lên đến khoảng 15% mol B_2O_3 ; lên đến khoảng 1% mol P_2O_5 ; từ khoảng 11% mol đến khoảng 21% mol Na_2O ; lên đến khoảng 5% mol K_2O ; lên đến khoảng 4% mol MgO ; lên đến khoảng 5% mol ZnO ; và lên đến khoảng 2% mol CaO . Theo một số phương án, thủy tinh chứa: từ khoảng 55% mol đến khoảng 62% mol SiO_2 ; từ khoảng 16% mol đến khoảng 20% mol Al_2O_3 ; từ khoảng 4% mol đến khoảng 10% mol B_2O_3 ; từ khoảng 14% mol đến khoảng 18% mol Na_2O ; từ khoảng 0,2% mol đến khoảng 4% mol K_2O ; lên đến khoảng 0,5% mol MgO ; lên đến khoảng 0,5% mol ZnO ; và lên đến khoảng 0,5% mol CaO , trong đó thủy tinh này hầu như không có P_2O_5 . Theo một số phương án, $Na_2O + K_2O - Al_2O_3 \leq 2,0\%$ mol và, theo các phương án nhất định $Na_2O + K_2O - Al_2O_3 \leq 0,5\%$ mol. Theo một số phương án, $B_2O_3 - (Na_2O + K_2O - Al_2O_3) > 4\%$ mol và, theo các phương án nhất định, $B_2O_3 - (Na_2O + K_2O - Al_2O_3) > 1\%$ mol. Theo một số phương án, $24\% \text{ mol} \leq RAlO_4 \leq 45\% \text{ mol}$, và, theo các phương án khác, $28\% \text{ mol} \leq RAlO_4 \leq 45\% \text{ mol}$, trong đó R là ít nhất một trong số Na, K, và Ag. Thủy tinh được mô tả trong công bố đơn yêu cầu cấp patent Mỹ số 2015-0147575 A1 của Matthew J. Dejneka et al., tên sáng chế là “Fast Ion Exchangeable Glasses with High Indentation Threshold”, nộp ngày 26/11/2013.

Theo một số phương án, các thủy tinh được mô tả ở đây hầu như là không có ít nhất là một trong số các nguyên tố asen, antimon, bari, stronti, bismut, và các hợp chất của chúng. Theo các phương án khác, các thủy tinh có thể gồm lên đến khoảng 0,5%

mol Li_2O , hoặc lên đến khoảng 5% mol Li_2O hoặc, theo một số phương án, lên đến khoảng 10% mol Li_2O .

Theo một số phương án, các thủy tinh được mô tả ở đây, khi ion được trao đổi, là kháng với việc gây ra các vết rạn bởi sự va chạm mạnh hoặc bất ngờ. Do đó, các thủy tinh được trao đổi ion này thể hiện ngưỡng bắt đầu rạn nứt Vickers là ít nhất khoảng 10 kilogam lực (kgf) (98 N). Theo các phương án nhất định, các thủy tinh này thể hiện ngưỡng bắt đầu rạn nứt Vickers ít nhất là 20 kgf (196 N) và, theo một số phương án, ít nhất khoảng 30 kgf (294 N).

Các thủy tinh được mô tả ở đây có thể, theo một số phương án, kéo được xuống bằng các quy trình đã biết trong lĩnh vực này, như kéo qua khe, kéo nóng chảy, kéo lại, và các quy trình tương tự, và có độ nhót pha lỏng ít nhất là 130 kilopoa. Ngoài các thành phần được liệt kê trên đây, các thành phần thủy tinh nhôm silicat kiềm có thể trao đổi ion khác có thể được sử dụng.

Các thủy tinh gia cường được mô tả ở đây được xem như là thích hợp cho các hình dạng hai và ba chiều khác nhau và có thể được sử dụng trong nhiều ứng dụng, và các độ dày khác nhau được dự tính ở đây. Theo một số phương án, vật phẩm thủy tinh có độ dày nằm trong khoảng từ 0,1 mm lên đến khoảng 1,5 mm. theo một số phương án, vật phẩm thủy tinh có độ dày nằm trong khoảng từ 0,1 mm lên đến khoảng 1,0 mm và, theo các phương án nhất định, từ 0,1 mm lên đến khoảng 0,5 mm.

Các vật phẩm thủy tinh gia cường cũng có thể được xác định bằng ứng suất kéo trung tâm của chúng. Theo một hoặc nhiều phương án, vật phẩm thủy tinh gia cường có $CT \leq 150 \text{ MPa}$, hoặc $CT \leq 125 \text{ MPa}$, hoặc $CT \leq 100 \text{ MPa}$. Ứng suất kéo trung tâm của thủy tinh gia cường có tương quan với đặc tính dễ vỡ của vật phẩm thủy tinh gia cường.

Theo khía cạnh khác, sáng chế đề xuất phương pháp sản xuất vật phẩm thủy tinh gia cường có ít nhất một lớp ứng suất nén kéo dài từ bề mặt của vật phẩm thủy tinh gia cường đến độ sâu chịu nén DOC là ít nhất khoảng 45 μm . Phương pháp này bao gồm bước trao đổi ion thứ nhất trong đó vật phẩm thủy tinh nhôm silicat kiềm

được ngâm trong bể trao đổi ion thứ nhất ở nhiệt độ lớn hơn 400°C trong thời gian đủ sao cho lớp ứng suất nén có độ sâu chịu nén là ít nhất khoảng $45\text{ }\mu\text{m}$ sau bước trao đổi ion thứ nhất. Theo một số phương án, tốt hơn là độ sâu chịu nén đạt được sau bước thứ nhất là ít nhất $50\text{ }\mu\text{m}$. Tốt hơn nữa là độ sâu chịu nén DOC là lớn hơn $55\text{ }\mu\text{m}$, hoặc thậm chí $60\text{ }\mu\text{m}$, đặc biệt nếu độ dày của thủy tinh vượt quá $0,5\text{ mm}$.

Thời gian ngâm thực tế trong bể trao đổi ion thứ nhất có thể tùy thuộc vào các yếu tố như nhiệt độ và/hoặc thành phần của bể trao đổi ion, tính khuếch tán của các cation trong thủy tinh, và các yếu tố tương tự. Do đó, các khoảng thời gian khác nhau đối với quá trình trao đổi ion được dự tính cho thích hợp. Trong các trường hợp trong đó các cation kali từ bể trao đổi ion được trao đổi cho các cation natri trong thủy tinh, thì bể này thường chứa kali nitrat (KNO_3). Ở đây, bước trao đổi ion thứ nhất, theo một số phương án, có thể được tiến hành trong thời gian ít nhất là 5 giờ. Thời gian trao đổi ion dài hơn đối với bước trao đổi ion thứ nhất có thể có tương quan với hàm lượng natri lớn hơn trong bể trao đổi ion thứ nhất. Hàm lượng ion natri mong muốn trong bể trao đổi ion thứ nhất có thể đạt được, ví dụ, bằng cách chứa hợp chất natri như natri nitrat (NaNO_3) hoặc chất tương tự với lượng ít nhất khoảng 30% trọng lượng hoặc, theo một số phương án, ít nhất khoảng 40% trọng lượng trong bể trao đổi ion thứ nhất. Theo một số phương án, hợp chất natri chiếm lượng khoảng 40% đến khoảng 60% trọng lượng của bể trao đổi ion thứ nhất. Theo phương án được lấy làm ví dụ, bước trao đổi ion thứ nhất được thực hiện ở nhiệt độ khoảng 440°C hoặc lớn hơn.

Sau khi bước trao đổi ion thứ nhất được thực hiện, vật phẩm thủy tinh gia cường có thể có ứng suất nén (CS) tối đa ít nhất là 150 MPa. Theo các phương án thêm nữa, vật phẩm thủy tinh gia cường có thể có CS ít nhất là 200 MPa sau bước trao đổi ion thứ nhất, hoặc CS nằm trong khoảng từ 200 đến khoảng 300 MPa sau bước trao đổi ion thứ nhất. Mặc dù bước trao đổi ion thứ nhất đạt được một cách tối thiểu độ sâu lớp chịu nén/độ sâu chịu nén DOC ít nhất là $45\text{ }\mu\text{m}$, nhưng dự tính rằng lớp ứng suất nén có thể có độ sâu là $50\text{ }\mu\text{m}$ đến $100\text{ }\mu\text{m}$ và, theo một số phương án, $60\text{ }\mu\text{m}$ đến $100\text{ }\mu\text{m}$ sau bước trao đổi ion thứ nhất.

Sau bước trao đổi ion thứ nhất, bước trao đổi ion thứ hai có thể được tiến hành bằng cách ngâm vật phẩm thủy tinh nhôm silicat kiềm trong bể trao đổi ion thứ hai khác với bể trao đổi ion thứ nhất ở nhiệt độ ít nhất là 350°C trong thời gian đủ để tạo ra đoạn dốc nông với độ sâu d_a là ít nhất khoảng $3\text{ }\mu\text{m}$.

Bước trao đổi ion thứ hai là bước trao đổi ion tương đối nhanh mà tạo ra “mũi nhọn” của ứng suất nén gần bề mặt của thủy tinh như được mô tả trên Fig.3. Theo một hoặc nhiều phương án, bước trao đổi ion thứ hai có thể được tiến hành trong thời gian lên đến khoảng 30 phút hoặc, theo các phương án khác, lên đến khoảng 15 phút, hoặc theo một số phương án, trong khoảng từ khoảng 10 phút đến khoảng 60 phút.

Bước trao đổi ion thứ hai được hướng đến việc phân phát đến vật phẩm thủy tinh nhôm silicat kiềm ion khác với ion trong bước trao đổi ion thứ nhất. Do đó, thành phần của bể trao đổi ion thứ hai khác với bể trao đổi ion thứ nhất. Theo một số phương án, bể trao đổi ion thứ hai chứa ít nhất khoảng 95% trọng lượng thành phần kali (ví dụ, KNO_3) mà phân phát các ion kali đến vật phẩm thủy tinh nhôm silicat kiềm. Theo phương án cụ thể, bể trao đổi ion thứ hai có thể chứa thành phần kali với lượng từ khoảng 98% đến khoảng 99,5% trọng lượng. Mặc dù có thể là bể trao đổi ion thứ hai chỉ chứa thành phần kali, nhưng bể trao đổi ion thứ hai cũng có thể, theo các phương án khác, chứa thành phần natri như, ví dụ, NaNO_3 với lượng lên đến khoảng 2% trọng lượng, hoặc từ khoảng 0,5% đến khoảng 1,5% trọng lượng. Theo các phương án khác, nhiệt độ của bước trao đổi ion thứ hai có thể là 390°C hoặc lớn hơn.

Theo một số phương án, bước trao đổi ion thứ hai có thể kết thúc quy trình gia cường hóa học. Vật phẩm thủy tinh gia cường này có thể có ứng suất nén (CS) là ít nhất khoảng 700 MPa sau bước trao đổi ion thứ hai. Theo phương án thêm nữa, vật phẩm thủy tinh gia cường có ứng suất nén tối đa khoảng 700 đến khoảng 1200 MPa, hoặc khoảng 700 đến 1000 MPa sau bước trao đổi ion thứ hai. Mặc dù bước trao đổi ion thứ hai đạt được một cách tối thiểu lớp chịu nén DOL là ít nhất khoảng $70\text{ }\mu\text{m}$, nhưng dự tính rằng lớp ứng suất nén có thể có DOL nằm trong khoảng từ khoảng $90\text{ }\mu\text{m}$ đến khoảng $130\text{ }\mu\text{m}$ sau bước trao đổi ion thứ hai.

Đặc tính dễ vỡ được đặc trưng bằng ít nhất một trong số các yếu tố: vỡ vật phẩm thủy tinh gia cường (ví dụ, tấm hoặc phiến) thành nhiều mảnh nhỏ (ví dụ, ≤ 1 mm); số mảnh được tạo ra trên một đơn vị diện tích vật phẩm thủy tinh; sự phân nhánh vết nứt nhiều từ một vết rạn nứt ban đầu trong vật phẩm thủy tinh; bản mạnh ít nhất là một mảnh ở khoảng cách quy định (ví dụ, khoảng 5 cm, hoặc khoảng 2 in) từ vị trí ban đầu của nó; và các kết hợp của bất kỳ trong số các đặc tính vỡ (kích cỡ và mật độ), nứt, và bản nêu trên. Như được sử dụng ở đây, các thuật ngữ “đặc tính dễ vỡ” và “tính dễ vỡ” chỉ các phương thức vỡ mạnh hoặc mãnh liệt của vật phẩm thủy tinh gia cường không có các yếu tố kim chế bên ngoài bất kỳ, như các lớp phủ, các lớp dính, hoặc các yếu tố tương tự. Mặc dù các lớp phủ, các lớp dính, và các yếu tố tương tự có thể được sử dụng kết hợp với các vật phẩm thủy tinh gia cường được mô tả ở đây, nhưng các yếu tố kim chế bên ngoài này không được sử dụng khi xác định tính dễ vỡ hoặc đặc tính dễ vỡ của các vật phẩm thủy tinh.

Các ví dụ về đặc tính dễ vỡ và đặc tính không dễ vỡ của các vật phẩm thủy tinh gia cường khi va chạm điểm với mũi cưa có đầu vonfram cacbua nhon (WC) được thể hiện trên các Fig.13a và 13b. Thử nghiệm va chạm điểm mà được sử dụng để xác định đặc tính dễ vỡ gồm thiết bị mà phân phát đến bề mặt vật phẩm thủy tinh một lực mà chỉ đủ để giải phóng năng lượng lưu trữ bên trong có trong vật phẩm thủy tinh gia cường. Nghĩa là, lực va chạm điểm là đủ để tạo ra ít nhất một vết nứt mới trên bề mặt của tấm thủy tinh gia cường và kéo dài vết nứt qua vùng ứng suất nén CS (tức là, độ sâu của lớp) vào đến vùng mà nằm dưới ứng suất kéo trung tâm CT. Năng lượng va chạm cần để tạo ra hoặc kích hoạt sự nứt trong tấm thủy tinh gia cường sẽ tùy thuộc vào ứng suất nén CS và độ sâu của lớp DOL của vật phẩm, và do đó tùy thuộc và các điều kiện trong đó tấm thủy tinh được gia cường (tức là, các điều kiện được sử dụng để gia cường thủy tinh bằng sự trao đổi ion). Cách khác, mỗi phiến thủy tinh trao đổi ion được thể hiện trên các Fig.13a và 13b được cho dụng cụ cắt lõm mũi nhon (ví dụ, mũi cưa có đầu WC nhon) tiếp xúc đủ để lan truyền vết nứt vào vùng bên trong của phiến, vùng bên trong nằm dưới ứng suất kéo. Lực áp dụng cho phiến thủy tinh là chỉ đủ để đạt đến phần bắt đầu của vùng bên trong, do đó cho phép năng lượng mà dẫn vết nứt đến từ các ứng suất kéo trong vùng bên trong thay vì lực của sự va chạm qua mũi nhon

trên bề mặt bên ngoài. Mức độ bắn có thể được xác định, ví dụ, bằng cách đặt mẫu thủy tinh lên tấm mạng lưới đo, va chạm với mẫu và đo khoảng cách bắn ra của các mảnh riêng rẽ sử dụng mạng lưới đo.

Liên quan đến Fig.14a, phiên thủy tinh **a** có thể được phân loại là dễ vỡ. Cụ thể là, phiên thủy tinh **a** vỡ thành nhiều mảnh nhỏ mà được bắn ra, và biểu thị mức độ phân nhánh vết rạn nứt lớn từ vết rạn nứt ban đầu tạo ra các mảnh nhỏ. Khoảng 50% số mảnh vỡ là có kích cỡ nhỏ hơn 1mm, và ước đoán rằng khoảng 8 đến 10 vết rạn nứt được phân nhánh từ vết rạn nứt ban đầu. Các mảnh thủy tinh cũng bị bắn ra khoảng 5 cm từ phiên thủy tinh ban đầu **a**, như được thấy trên Fig.14a. Vật phẩm thủy tinh mà biểu thị tiêu chuẩn bất kỳ trong số ba tiêu chuẩn này (tức là, sự phân nhánh nứt nhiều, bắn ra, và vỡ nát) được mô tả trên đây được phân loại là dễ vỡ. Ví dụ, nếu thủy tinh chỉ biểu thị sự phân nhánh quá mức nhưng không biểu thị sự bắn ra hoặc vỡ nát như nêu trên thì thủy tinh vẫn được đặc trưng là dễ vỡ.

Các phiên thủy tinh **b**, **c**, (Fig.14b) và **d** (Fig.14a) được phân loại là không dễ vỡ. Trong mỗi mẫu trong số các mẫu này, phiên thủy tinh đã vỡ thành các mảnh lớn với số lượng nhỏ. Phiên thủy tinh **b** (Fig.14), ví dụ, đã vỡ thành hai mảnh lớn và không có sự phân nhánh vết rạn nứt; phiên thủy tinh **c** (Fig.14b) đã vỡ thành bốn mảnh với hai vết nứt phân nhánh từ vết rạn nứt ban đầu; và phiên thủy tinh **d** (Fig.14a) đã vỡ thành bốn mảnh với hai vết nứt phân nhánh từ vết rạn nứt ban đầu. Dựa trên việc không có các mảnh vỡ bị bắn ra (tức là, không có mảnh thủy tinh nào bị bắn mạnh ra trên 2 in (5,08 cm) từ vị trí gốc ban đầu của chúng), không có các mảnh vỡ nhìn thấy với kích cỡ $\leq$, và số lượng tối thiểu sự phân nhánh vết rạn nứt quan sát được, các mẫu **b**, **c**, và **d** được phân loại thành không dễ vỡ hoặc hầu như không dễ vỡ.

Dựa trên các yếu tố trên đây, chỉ số dễ vỡ (bảng 1) có thể được xây dựng để định lượng mức độ dễ vỡ hoặc đặc tính không dễ vỡ của thủy tinh, gốm thủy tinh, và/hoặc vật phẩm gốm khi va chạm với đối tượng khác. Điểm chỉ số, từ 1 đối với đặc tính không dễ vỡ đến 5 đối với đặc tính khá dễ vỡ, đã được quy định để mô tả các mức độ dễ vỡ hoặc không dễ vỡ khác nhau. Sử dụng chỉ số này, tính dễ vỡ có thể được đặc trưng về nhiều thông số: 1) phần trăm tập hợp các mảnh có đường kính (tức là, chiều

dài nhất) dưới 1 mm (“Kích cỡ mảnh vỡ” trên bảng 1); 2) số lượng mảnh được tạo ra trên một đơn vị diện tích (trong trường hợp này, cm^2) của mẫu (“Mật độ mảnh vỡ” trên bảng 1); 3) số lượng vết nứt phân nhánh từ vết rạn nứt ban đầu được tạo ra khi va chạm (“Sự phân nhánh vết rạn nứt” trên bảng 1); và 4) phần trăm tập hợp các mảnh mà khi va chạm bị bắn ra lớn hơn khoảng 5 cm (hoặc khoảng 2 in) từ vị trí ban đầu của chúng (“Bắn ra” trên bảng 1).

Bảng 1. Các tiêu chuẩn để xác định mức độ dễ vỡ và chỉ số dễ vỡ.

Mức độ dễ vỡ	Chỉ số dễ vỡ	Kích cỡ mảnh vỡ ($\% \leq 1 \text{ mm}$)	Mật độ mảnh vỡ ($\text{mảnh}/\text{cm}^2$)	Sự phân nhánh vết rạn nứt	Sự bắn ra ($\% \geq 5 \text{ cm}$)
Cao	5	> 20	> 7	> 9	> 6
Trung bình	4	$10 < n \leq 20$	$5 < n \leq 7$	$7 < n \leq 9$	$4 < n \leq 6$
Thấp	3	$5 < n \leq 10$	$3 < n \leq 5$	$5 < n \leq 7$	$2 < n \leq 4$
Không	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

Chỉ số dễ vỡ được quy cho vật phẩm thủy tinh nếu vật phẩm đáp ứng ít nhất một trong số các tiêu chuẩn kết hợp với giá trị chỉ số cụ thể. Cách khác, nếu vật phẩm thủy tinh đáp ứng các tiêu chuẩn giữa hai mức dễ vỡ nhất định, thì vật phẩm này có thể được quy cho khoảng chỉ số dễ vỡ (ví dụ, chỉ số dễ vỡ là 2-3). Vật phẩm thủy tinh có thể được quy cho giá trị chỉ số dễ vỡ cao nhất, như được xác định từ các tiêu chuẩn riêng rẽ được liệt kê trên bảng 1. Trong nhiều trường hợp, không thể biết chắc các giá trị của mỗi tiêu chuẩn, như mật độ mảnh vỡ hoặc phần trăm số mảnh bị bắn ra trên 5 cm từ vị trí ban đầu của chúng, được liệt kê trên bảng 1. Do đó các tiêu chuẩn khác nhau được xem như là các số đo riêng rẽ, khác của đặc tính dễ vỡ và chỉ số dễ vỡ, như vậy vật phẩm thủy tinh nằm trong một mức tiêu chuẩn sẽ được quy cho một mức độ dễ vỡ và chỉ số dễ vỡ tương ứng. Nếu chỉ số dễ vỡ được dựa trên tiêu chuẩn bất kỳ trong số bốn tiêu chuẩn được liệt kê trên bảng 1 là bằng 3 hoặc lớn hơn thì vật phẩm thủy tinh sẽ được phân loại là dễ vỡ.

Áp dụng chỉ số dễ vỡ nêu trên vào các mẫu được thể hiện trên các Fig.13a và 13b, phiên thủy tinh **a** vỡ thành nhiều mảnh nhỏ bắn ra và thể hiện mức độ phân nhánh vết rạn nứt lớn từ vết rạn nứt ban đầu tạo ra các mảnh nhỏ. Khoảng 50% số mảnh vỡ là có kích cỡ nhỏ hơn 1 mm, và ước đoán rằng khoảng 8 đến 10 vết rạn nứt được phân nhánh từ vết rạn nứt ban đầu. Dựa trên các tiêu chuẩn được liệt kê trên bảng 1, phiên thủy tinh **a** có chỉ số dễ vỡ là nằm trong khoảng từ 4 đến 5, và được phân loại là có mức độ dễ vỡ trung bình-cao.

Vật phẩm thủy tinh có chỉ số dễ vỡ nhỏ hơn 3 (tính dễ vỡ thấp) có thể được xem như là không dễ vỡ hoặc hầu như không dễ vỡ. Các phiên thủy tinh **b**, **c**, và **d** đều không có các mảnh vỡ có đường kính nhỏ hơn 1 mm, không có sự đa phân nhánh từ vết rạn nứt ban đầu được tạo ra khi va chạm và không có các mảnh bắn ra trên 5 cm từ vị trí ban đầu của chúng. Các phiên thủy tinh **b**, **c**, và **d** là không dễ vỡ và do đó có chỉ số dễ vỡ bằng 1 (không dễ vỡ).

Như đã bàn luận trên đây, các khác biệt quan sát được về đặc tính giữa phiên thủy tinh **a**, thể hiện đặc tính dễ vỡ, và các phiên thủy tinh **b**, **c**, và **d**, thể hiện đặc tính không dễ vỡ, trên các Fig.13a và 13b có thể được quy cho là do các khác biệt về ứng suất kéo trung tâm CT giữa các mẫu được thử nghiệm. Khả năng đặc tính dễ vỡ này là một yếu tố xem xét trong việc thiết kế các sản phẩm thủy tinh khác nhau, như các tấm phủ hoặc các cửa sổ cho các thiết bị điện tử di động hoặc cầm tay, như điện thoại di động, các thiết bị giải trí, và các thiết bị tương tự, cũng như làm màn hình cho các thiết bị đầu cuối thông tin (information terminal: IT), như máy tính xách tay. Hơn nữa, độ sâu của lớp chịu nén DOL và trị số tối đa của ứng suất nén CS mà có thể được đưa vào hoặc cung cấp cho vật phẩm thủy tinh bị giới hạn bởi đặc tính dễ vỡ này.

Do đó, các vật phẩm thủy tinh gia cường được mô tả ở đây, theo một số phương án, thể hiện chỉ số dễ vỡ nhỏ hơn 3 khi được đem va chạm điểm đủ để làm vỡ vật phẩm thủy tinh gia cường. Theo các phương án khác, các vật phẩm thủy tinh gia cường không dễ vỡ có thể đạt được chỉ số dễ vỡ nhỏ hơn 2 hoặc nhỏ hơn 1.

Các vật phẩm thủy tinh gia cường được mô tả ở đây chứng minh tính kháng nứt được cải thiện khi đưa vào các thử nghiệm rơi lặp lại. Thử nghiệm bị ngược trên giấy

nhám (IBoS) là thử nghiệm mức thành phần động lực mà bất chước cơ chế nổi bật đối với sự hư hỏng do sự truyền lực phá hoại cộng với sự uốn cong mà thường xảy ra trong các vật phẩm thủy tinh gia cường được sử dụng trong các thiết bị điện tử di động hoặc cầm tay, như được thể hiện bằng sơ đồ trên Fig.15b. Trong lĩnh vực này, sự truyền lực phá hoại (a trên Fig.15b) xảy ra trên bề mặt trên của thủy tinh. Sự nứt bắt đầu trên bề mặt trên của thủy tinh và sự phá hoại xuyên qua lớp chịu nén (b trên Fig.15b) hoặc sự nứt lan truyền từ vị trí uốn cong trên bề mặt trên hoặc từ vị trí chịu ứng suất kéo trung tâm (c trên Fig.15b). Thử nghiệm IBoS được thiết kế để đồng thời truyền sự phá hoại đến bề mặt của thủy tinh và tạo ra sự uốn cong dưới tải trọng động lực.

Thiết bị thử nghiệm IBoS được thể hiện bằng sơ đồ trên Fig.15a. Thiết bị 200 gồm giá thử nghiệm 210 và bi 230. Bi 230 là bi cứng hoặc rắn như, ví dụ, bi thép không gỉ, hoặc dạng tương tự. Theo một phương án, bi 230 là bi thép không gỉ có trọng lượng 4,2 gam, đường kính là 10 mm. Bi 230 được rơi trực tiếp lên mẫu thủy tinh 218 từ độ cao đã định h. Giá thử nghiệm 210 gồm đế chắc 212 gồm vật liệu cứng, rắn như granit hoặc vật liệu tương tự. Tấm 214 có vật liệu nhám được bố trí trên bề mặt của tấm này được đặt trên bề mặt trên của đế chắc 212 sao cho bề mặt với vật liệu nhám này hướng lên. Theo một số phương án, tấm 214 là giấy nhám có bề mặt có độ nhám là 30 grit và, theo các phương án khác, bề mặt có độ nhám là 180 grit. Mẫu thủy tinh 218 được giữ tại chỗ trên tấm 214 bằng kẹp giữ mẫu 215 sao cho khe không khí 216 tồn tại giữa mẫu thủy tinh 218 và tấm 214. Khe không khí 216 giữa tấm 214 và mẫu thủy tinh 218 cho phép mẫu thủy tinh 218 uốn cong khi va chạm bằng bi 230 và lên bề mặt nhám của tấm 214. Theo một phương án, mẫu thủy tinh 218 được kẹp trên tất cả các góc để giữ cho sự uốn cong chỉ có ở điểm va chạm với bi và để đảm bảo tính lặp lại. Theo một số phương án, kẹp giữ mẫu 214 và giá thử nghiệm 210 được lắp để điều tiết độ dày mẫu lên đến khoảng 2 mm. Khe không khí 216 là trong khoảng từ khoảng 50 μm đến khoảng 100 μm . Băng dính 220 có thể được sử dụng để phủ lên bề mặt trên của mẫu thủy tinh để thu thập các mảnh vỡ trong trường hợp có sự nứt mẫu thủy tinh khi có sự va chạm của bi 230.

Các vật liệu khác nhau có thể được sử dụng làm bề mặt nhám. Theo một phương án cụ thể, bề mặt nhám là giấy nhám, như giấy nhám silic cacbua hoặc nhôm oxit, giấy nhám kỹ thuật, hoặc vật liệu nhám bất kỳ đã được người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực này biết đến là có độ cứng và/hoặc độ nhọn so sánh được. Theo một số phương án, giấy nhám có độ nhám 180 grit và cỡ hạt grit (các hạt nhám bám trên giấy nhám) nằm trong khoảng từ khoảng 70 μm đến khoảng 90 μm có thể được sử dụng, vì nó có khoảng độ nhọn của hạt đã biết, địa hình bề mặt thích hợp hơn so với bê tông hoặc nhựa đường, và có cỡ hạt và độ nhọn mà tạo ra mức phá hoại mong muốn trên bề mặt mẫu. Một ví dụ không giới hạn về giấy nhám 180 grit có bán trên thị trường mà có thể được sử dụng trong các thử nghiệm rơi được mô tả ở đây là giấy nhám 180 grit Rhynowet® được sản xuất bởi Indasa.

Theo một khía cạnh, phương pháp 300 tiến hành thử nghiệm IBoS trong thiết bị 200 được mô tả trên đây được thể hiện trên Fig.15c. Trong bước 310, mẫu thủy tinh (218 trong Fig.15a) được đặt trong giá thử nghiệm 210, đã được mô tả trên đây và được đảm bảo trong kẹp giữ mẫu 215 sao cho khe không khí 216 được tạo ra giữa mẫu thủy tinh 218 và tấm 214 với bề mặt nhám. Phương pháp 300 coi như là tấm 214 với bề mặt nhám đã được đặt trong giá thử nghiệm 210. Tuy nhiên, theo một số phương án, phương pháp này có thể bao gồm việc đặt tấm 214 trong giá thử nghiệm 210 sao cho bề mặt với vật liệu nhám hướng lên. Theo một số phương án (bước 310a), băng dính 220 được dán lên bề mặt trên của mẫu thủy tinh 218 trước khi đảm bảo mẫu thủy tinh 218 nằm trong kẹp giữ mẫu 210.

Trong bước 320, bi rắn 230 có khối lượng và kích cỡ đã định được rơi từ độ cao đã định h lên bề mặt trên của mẫu thủy tinh 218, sao cho bi 230 va chạm với bề mặt trên (hoặc băng dính 220 gắn vào bề mặt trên) ở gần tâm (tức là, trong vòng 1 mm, hoặc trong vòng 3 mm, hoặc trong vòng 5 mm, hoặc trong vòng 10 mm của tâm) của bề mặt trên. Sau khi va chạm trong bước 320, mức độ phá hoại đối với mẫu thủy tinh 218 được xác định (bước 330). Như đã được mô tả trên đây, thuật ngữ “nứt” có nghĩa là sự rạn nứt lan truyền qua toàn bộ độ dày và/hoặc toàn bộ bề mặt của vật nền khi vật nền này bị rơi hoặc bị va chạm với một đối tượng.

Trong thử nghiệm 300, tấm 218 với bề mặt nhám có thể được thay thế sau mỗi lần rơi để tránh các hiệu ứng "lão hóa" mà đã được quan sát trong việc sử dụng lặp lại các loại bề mặt thử nghiệm rơi khác (ví dụ, bê tông hoặc nhựa đường).

Các độ cao rơi đã định h và các gia số khác điển hình được sử dụng trong thử nghiệm 300. Thử nghiệm này có thể, ví dụ, sử dụng độ cao rơi tối thiểu để bắt đầu (ví dụ, khoảng 10-20 cm). Sau đó độ cao này có thể được gia tăng trong các lần rơi tiếp theo bằng số gia cố định hoặc các số gia thay đổi. Thử nghiệm 300 được dừng lại khi mẫu thủy tinh 218 vỡ (331 trên Fig.15c). Cách khác, nếu độ cao rơi h đạt đến độ cao rơi tối đa (ví dụ, khoảng 220 cm) mà không có sự nứt thủy tinh, thì thử nghiệm rơi 300 cũng có thể được dừng lại, hoặc mẫu thủy tinh 218 có thể được làm rơi lặp lại từ độ cao tối đa đó cho đến khi sự nứt xảy ra.

Theo một số phương án, thử nghiệm IBoS 300 được thực hiện chỉ một lần trên mỗi mẫu thủy tinh 218 ở mỗi độ cao đã định h . Tuy nhiên, theo các phương án khác, mỗi mẫu có thể được đem thực hiện nhiều thử nghiệm ở mỗi độ cao.

Nếu sự nứt mẫu thủy tinh 218 đã diễn ra (331 trên Fig.13c), thử nghiệm IBoS 300 được kết thúc (bước 340). Nếu không quan sát thấy có sự nứt do rơi bi ở độ cao rơi đã định (332 trên Fig.2), thì độ cao rơi được gia tăng bằng số gia đã định (bước 334) – như, ví dụ 5, 10, hoặc 20 cm – và các bước 320 và 330 được lặp lại cho đến khi hoặc quan sát thấy sự nứt mẫu (331) hoặc đạt đến độ cao thử nghiệm tối đa (336) mà không có sự nứt mẫu. Nếu đạt đến bước 331 hoặc bước 336 thì thử nghiệm 300 được kết thúc.

Các thủy tinh gia cường được mô tả trên đây có tỷ lệ bền nguyên ít nhất khoảng 60% khi được đem thực hiện thử nghiệm bi ngược trên giấy nhám (IBoS) được mô tả trên đây khi bi này được rơi lên bề mặt thủy tinh từ độ cao 100 cm. Ví dụ, vật phẩm thủy tinh gia cường được mô tả là có tỷ lệ bền nguyên 60% khi bị rơi từ độ cao nhất định khi ba trong số năm mẫu tương tự nhau (tức là, có thành phần gần như nhau và, khi được gia cường, có CS và DOC hoặc DOL gần như nhau) bền nguyên qua thử nghiệm rơi IBoS mà không nứt. Theo các phương án khác, tỷ lệ bền nguyên của các thủy tinh gia cường rơi 100 cm trong thử nghiệm IBoS là ít nhất khoảng 70%, theo các

phương án khác, ít nhất khoảng 80%, và, theo các phương án khác nữa, ít nhất khoảng 90%. Theo các phương án khác, tỷ lệ bền nguyên của các thủy tinh gia cường rơi 180 cm trong thử nghiệm IBoS là ít nhất khoảng 60%, theo các phương án khác, ít nhất khoảng 70%, theo các phương án khác nữa, ít nhất khoảng 80%, và, theo các phương án khác, ít nhất khoảng 90%.

Để xác định tỷ lệ bền nguyên của vật phẩm thủy tinh gia cường khi rơi từ độ cao đã định bằng cách sử dụng phương pháp thử nghiệm IBoS và thiết bị nêu trên, ít nhất năm mẫu tương tự nhau (tức là, thành phần và CS và DOC hoặc DOL gần như nhau) của thủy tinh gia cường được thử nghiệm, mặc dù số lượng lớn hơn (ví dụ, 10, 20, 30, v.v.) mẫu có thể được đem thử nghiệm. Mỗi mẫu được rơi một lần từ độ cao đã định (ví dụ, 100 cm) và được kiểm tra bằng thị giác (tức là, bằng mắt trần) dấu hiệu nứt (sự tạo thành vết rạn nứt và sự lan truyền qua toàn bộ độ dày và/hoặc toàn bộ bề mặt của mẫu. Mẫu được cho rằng đã “bền nguyên” qua thử nghiệm rơi nếu không quan sát thấy sự nứt sau khi bị rơi. Tỷ lệ bền nguyên được xác định là phần trăm của tập hợp mẫu mà bền nguyên sau thử nghiệm rơi. Ví dụ, nếu 7 mẫu trong nhóm 10 mẫu không nứt khi rơi thì tỷ lệ bền nguyên sẽ là 70%.

Các vật phẩm thủy tinh gia cường được mô tả ở đây chứng minh độ bền bề mặt được cải thiện, khi được đem thử nghiệm vòng mài mòn-trên-vòng (vòng mài mòn-trên-vòng: AROR). Độ bền của vật liệu được quy định là ứng suất tại đó sự nứt diễn ra. Vòng mài mòn-trên-vòng là phép đo độ bền bề mặt để thử nghiệm các mẫu thủy tinh phẳng, và tiêu chuẩn ASTM C1499-09(2013), có tiêu đề là “Phương pháp thử nghiệm chuẩn đối với độ bền uốn đẳng lưỡng trục đơn điệu của gốm tăng cường ở nhiệt độ môi trường: Standard Test Method for Monotonic Equibiaxial Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature”, đóng vai trò là cơ sở cho phương pháp thử nghiệm vòng mài mòn trên vòng ROR được mô tả ở đây. Toàn bộ nội dung của tiêu chuẩn ASTM C1499-09 được đính kèm theo đây bằng cách viện dẫn. Mẫu thủy tinh có ít nhất một bề mặt mài mòn được đặt giữa hai vòng đồng tâm có kích cỡ khác nhau để xác định độ bền uốn đẳng lưỡng trục (tức là, ứng suất tối đa mà vật liệu có thể trụ vững khi được đem đi uốn giữa hai vòng đồng tâm), như được thể hiện bằng sơ đồ trên Fig.19. Theo một phương án, mẫu thủy tinh được mài mòn bằng

các hạt silic cacbua (SiC) 90 grit mà được phân phát đến mẫu thủy tinh. Trong cấu hình vòng mài mòn-trên-vòng 400, mẫu thủy tinh mài mòn 410 được đỡ bằng vòng đỡ 420 có đường kính D_2 . Lực F được áp bằng hộp đo lực (không được thể hiện) lên bề mặt mẫu thủy tinh bằng vòng tải 430 có đường kính D_1 .

Tỷ lệ giữa đường kính của vòng tải và vòng đỡ D_1/D_2 có thể nằm trong khoảng từ 0,2 đến 0,5. Theo một số phương án, D_1/D_2 là khoảng 0,5. Vòng tải 430 và vòng đỡ 420 nên được sắp thẳng hàng đồng tâm với mức chính xác trong khoảng 0,5% đường kính vòng đỡ D_2 . Hộp đo lực được sử dụng để thử nghiệm nên chính xác trong khoảng $\pm 1\%$ tải lực bất kỳ trong khoảng được chọn. Theo một số phương án, thử nghiệm được thực hiện ở nhiệt độ $23 \pm 2^\circ\text{C}$ và độ ẩm tương đối $40 \pm 10\%$.

Đối với thiết kế gá lắp, bán kính r của bề mặt nhô ra của vòng tải 430 thỏa mãn $h/2 \leq r \leq 3h/2$, trong đó h là độ dày của mẫu 410. Vòng tải 430 và vòng đỡ 420 thường được làm từ thép cứng với độ cứng $HR_c > 40$. Các bộ gá lắp ROR là có bán trên thị trường.

Cơ chế hư hỏng dự tính đối với thử nghiệm ROR là quan sát sự nứt của mẫu 410 khởi đầu từ bề mặt 430a trong vòng tải 430. Các hư hỏng mà diễn ra ngoài vùng này – tức là, giữa các vòng tải 430 và các vòng đỡ 420 – được bỏ qua khỏi việc phân tích dữ liệu. Tuy nhiên, do tính mỏng và độ bền cao của mẫu thủy tinh 410, các độ lệch lớn mà vượt quá $\frac{1}{2}$ độ dày mẫu h đôi khi vẫn được quan sát. Do đó, sẽ hiếm gặp phần trăm hư hỏng cao khởi đầu từ bên dưới vòng tải 430. Ứng suất không thể tính được chính xác mà không có kiến thức về sự phát triển ứng suất cả bên trong và bên dưới vòng (được thu thập thông qua việc phân tích biến dạng kế) và nguồn gốc của hư hỏng trong mỗi mẫu. Do đó thử nghiệm AROR tập trung vào tải lực đỉnh tại điểm hư hỏng làm đáp ứng đo được.

Độ bền của thủy tinh tùy thuộc vào sự có mặt của các vết rạn trên bề mặt. Tuy nhiên, khả năng có mặt vết rạn với kích cỡ nhất định không thể dự báo được một cách chính xác, vì độ bền của thủy tinh bản chất là có tính thống kê. Do đó, hàm phân phối xác suất Weibull thường được sử dụng để biểu diễn dữ liệu về mặt thống kê.

Theo một số phương án, thủy tinh gia cường được mô tả ở đây có độ bền uốn đẳng lưỡng trục hoặc bề mặt ít nhất là 10 kgf (98 N) như được xác định bằng thử nghiệm vòng mài mòn-trên-vòng. Theo các phương án khác, độ bền bề mặt là ít nhất 20 kgf (196 N), và theo các phương án khác nữa, là ít nhất 30 kgf (194 N). Đồ thị dữ liệu AROR dưới dạng hàm số của độ dày mẫu đối với hai loại thủy tinh nhôm silicat kiềm được gia cường được thể hiện trên Fig.20. Thủy tinh gia cường A, mà được mô tả trong đơn yêu cầu cấp patent Mỹ số 13/305,271, biểu thị biên dạng ứng suất nén được thể hiện trên Fig.3 thu được từ quy trình trao đổi ion hai bước được mô tả ở đây, trong khi đó thủy tinh gia cường B, mà được mô tả trong đơn yêu cầu cấp patent Mỹ số 13/903,433, không biểu thị biên dạng ứng suất nén được thể hiện trên Fig.3. Như có thể thấy trên Fig.20, quy trình trao đổi ion hai bước dẫn đến độ bền bề mặt cao hơn như được xác định bằng các số đo AROR.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các ví dụ dưới đây minh họa các dấu hiệu và các ưu điểm được mô tả ở đây và không được dự tính là làm giới hạn phạm vi của phần mô tả và các yêu cầu bảo hộ kèm theo.

Các biên dạng ứng suất nén

Sử dụng các phương pháp được mô tả bởi Roussev I và Roussev II, được viện dẫn trên đây, các mẫu thủy tinh có độ dày khác nhau được trao đổi ion và các biên dạng ứng suất nén tương ứng của chúng được xác định. Các phổ của các phương thức quang học biên đối với sự phân cực TM và TE được thu thập thông qua các kỹ thuật kết hợp lăng kính, và toàn bộ các phổ này được sử dụng để thu được các biên dạng hệ số khúc xạ TM và TE chi tiết và chính xác $n_{TM}(z)$ và $n_{TE}(z)$, và các biên dạng hệ số chi tiết thu được bằng cách khớp các phổ phương thức đo được với các phổ tính được bằng số của các dạng hàm số đã được xác định trước mà mô tả các hình dạng của các biên dạng hệ số và thu nhận các thông số của các dạng hàm số này từ việc khớp tốt nhất. Các mẫu thủy tinh có thành phần được mô tả trong đơn yêu cầu cấp patent Mỹ số 13/678,013 của Timothy M. Gross. Các mẫu có độ dày 0,4 mm, 0,5 mm, 0,7 mm, 0,8

mm, và 1,0 mm được thử nghiệm. Kết quả của các thử nghiệm trao đổi ion này được tổng kết trên bảng 2.

Bảng 2. Kết quả của các thử nghiệm trao đổi ion. IOX₁ và IOX₂ lần lượt được dùng để chỉ bước trao đổi ion thứ nhất và bước trao đổi ion thứ hai.

Độ dày (mm)	0,4	0,4	0,4	0,5	0,5
Mẫu	a	B	C	d	e
IOX₁					
Thời gian (giờ)	9	10	11,25	5,8	8,3
T(°C)	440	440	440	440	440
% Trọng lượng NaNO ₃ /KNO ₃	52/48	52/48	52/48	37/63	52/48
DOC (µm)	63	65	67	57	66
CS (MPa)	232	232	227	255	243
Độ dốc A (MPa/µm)			-3,4		
IOX₂					
Thời gian (phút)		12			
T(°C)		390			
% Trọng lượng NaNO ₃ /KNO ₃		1/99			
DOC (µm)		61			
CS (MPa)		846			
Độ dốc A (MPa/µm)		-89			
Độ dốc B (MPa/µm)		-3,75			
Vùng chuyển tiếp (µm)		8-16			

Độ dày (mm)	0,55	0,7	0,8	0,8	0,8
Mẫu	k	F	g	h	l
IOX₁					
Thời gian (giờ)	7,75	8,5	8,8	8,8	48
T(°C)	450	450	440	440	450
% Trọng lượng NaNO ₃ /KNO ₃	40/60	45/55	37/63	37/63	69/31
DOC (µm)	73	75	72	72	142
CS (MPa)	268	281	358	358	146
Độ dốc A (MPa/µm)	-3,7	-3,75	-5,1	-5,1	-1,03

Độ dày (mm)	0,55	0,7	0,8	0,8	0,8
Mẫu	k	F	g	h	l
IOX₂					
Thời gian (phút)	12	12	12	24	
T(°C)	390	390	390	390	
% Trọng lượng NaNO ₃ /KNO ₃	0,5/99,5	1/99	1/99	1/99	
DOC (μm)	70	72	70	70	
CS (MPa)	896	842	861	877	
Độ dốc A (MPa/μm)	-86	-85	-78	-52	
Độ dốc B (MPa/μm)	-3,7	-3,75	-4,65	-5	
Vùng chuyển tiếp C (μm)	8-16	7-15	7-12	8-15	

Độ dày (mm)	0,8	0,9	1,0
Mẫu	M	i	j
IOX₁			
Thời gian (giờ)	65	7,5	11
T(°C)	450	450	440
% Trọng lượng NaNO ₃ /KNO ₃	69/31	38/62	37/63
DOC (μm)	153		82
CS (MPa)	140		359
Độ dốc A (MPa/μm)	-0,92		-5,3
IOX₂			
Thời gian (phút)		18	12
T(°C)		390	390
% Trọng lượng NaNO ₃ /KNO ₃		2/98	1/99
DOC (μm)		73	80
CS (MPa)		746	860
Độ dốc A (MPa/μm)		-52	-73
Độ dốc B (MPa/μm)		-4	-5,3
Vùng chuyển tiếp C (μm)			8-16

i) Độ dày 0,4 mm

Mẫu a được trao đổi ion ở 440°C trong 9 giờ trong bể muối nóng chảy chứa 52% NaNO_3 và 48% KNO_3 theo trọng lượng. Sau khi trao đổi ion, các phổ phương thức TE và TM được đo và biên dạng ứng suất nén được xác định từ đó. Fig.4a thể hiện các biên dạng hệ số TE (1) và TM (2) được xác định từ các phổ phương thức, và Fig.4b thể hiện biên dạng ứng suất nén. Biên dạng ứng suất nén có phần tuyến tính duy nhất tương tự như biên dạng được thể hiện trên Fig.2. Ứng suất nén CS trên bề mặt và độ sâu chịu nén của mẫu a được xác định lần lượt là 232 MPa và 63 μm .

Mẫu b được trao đổi ion ở 440°C trong 10 giờ trong bể muối nóng chảy chứa 52% NaNO_3 và 48% KNO_3 theo trọng lượng. Sau khi trao đổi ion, các phổ phương thức TE và TM được đo và biên dạng ứng suất nén được xác định từ đó. Fig.5a thể hiện các biên dạng hệ số TE (1) và TM (2) được xác định từ các phổ phương thức, và Fig.5b thể hiện biên dạng ứng suất nén được xác định từ các phổ phương thức. Biên dạng ứng suất nén có phần tuyến tính duy nhất tương tự như biên dạng được thể hiện trên Fig.2. Ứng suất nén CS trên bề mặt và độ sâu chịu nén của mẫu b được xác định lần lượt là 232 MPa và 65 μm .

Sau đó mẫu b được đem trao đổi ion lần thứ hai ở 390°C trong 12 phút trong bể muối nóng chảy chứa 1% NaNO_3 và 99% KNO_3 theo trọng lượng. Fig.5c thể hiện biên dạng ứng suất nén được xác định từ các phổ phương thức. Biên dạng ứng suất nén có đoạn tuyến tính thứ nhất A kéo dài từ bề mặt của thủy tinh (độ sâu 0 μm) đến phần bắt đầu của vùng chuyển tiếp C ở khoảng 8 μm và đoạn tuyến tính thứ hai B kéo dài từ phần cuối của vùng chuyển tiếp C ở khoảng 16 μm . Biên dạng ứng suất nén được thể hiện trên Fig.5c là tương tự như biên dạng ứng suất được thể hiện bằng sơ đồ trên Fig.3. Ứng suất nén CS trên bề mặt của mẫu và độ sâu chịu nén được xác định lần lượt là 846 MPa và 61 μm . Độ dốc của đoạn B của biên dạng ứng suất là khoảng -3,75 MPa/ μm , trong khi đó độ dốc của đoạn B là -89 MPa/ μm . Vùng chuyển tiếp C từ độ dốc A đến độ dốc B nằm trong khoảng độ sâu từ khoảng 8 μm đến khoảng 16 μm .

Mẫu c được trao đổi ion ở 440°C trong 11,25 giờ trong bể muối nóng chảy chứa 52% NaNO_3 và 48% KNO_3 theo trọng lượng. Sau khi trao đổi ion, các biên dạng hệ số

TE và TM được xác định từ các phổ phương thức được đo và biên dạng ứng suất nén được xác định từ đó. Fig.6a thể hiện phổ phương thức TE (1) và TM (2), và Fig.6b thể hiện biên dạng ứng suất nén được xác định từ các phổ phương thức. Biên dạng ứng suất nén có phần tuyến tính duy nhất tương tự như biên dạng được thể hiện trên Fig.2. Ứng suất nén CS trên bề mặt và độ sâu chịu nén của mẫu c được xác định lần lượt là 227 MPa và 67 μm .

ii) Độ dày 0,5 mm

Mẫu d được trao đổi ion ở 440°C trong 5,8 giờ trong bể muối nóng chảy chứa 37% NaNO_3 và 63% KNO_3 theo trọng lượng. Sau khi trao đổi ion, các biên dạng hệ số TE và TM được xác định từ các phổ phương thức được đo và biên dạng ứng suất nén được xác định từ đó. Fig.7a thể hiện phổ phương thức TE (1) và TM (2), và Fig.7b thể hiện biên dạng ứng suất nén được xác định từ các phổ phương thức. Biên dạng ứng suất nén có phần tuyến tính duy nhất tương tự như biên dạng được thể hiện trên Fig.2. Ứng suất nén CS trên bề mặt và độ sâu chịu nén của mẫu d được xác định lần lượt là 255 MPa và 57 μm .

Mẫu e được trao đổi ion ở 440°C trong 8,3 giờ trong bể muối nóng chảy chứa 52% NaNO_3 và 48% KNO_3 theo trọng lượng. Sau khi trao đổi ion, các biên dạng hệ số TE và TM được xác định từ các phổ phương thức được đo và biên dạng ứng suất nén được xác định từ đó. Fig.6a thể hiện phổ phương thức TE (1) và TM (2), và Fig.8b thể hiện biên dạng ứng suất nén được xác định từ các phổ phương thức. Biên dạng ứng suất nén có phần tuyến tính duy nhất tương tự như biên dạng được thể hiện trên Fig.2. Ứng suất nén CS trên bề mặt và độ sâu chịu nén của mẫu e được xác định lần lượt là 243 MPa và 66 μm .

iii) Độ dày 0,55 mm

Mẫu k được trao đổi ion ở 450°C trong 7,75 giờ trong bể muối nóng chảy chứa khoảng 40% NaNO_3 và 60% KNO_3 theo trọng lượng. Sau khi trao đổi ion, các phổ phương thức TE và TM được đo và biên dạng ứng suất nén được xác định từ đó. Fig.13a thể hiện biên dạng ứng suất nén được xác định từ các phổ phương thức. Biên

dạng ứng suất nén có phần tuyến tính duy nhất tương tự như biên dạng được thể hiện trên Fig.2. Ứng suất nén CS trên bề mặt và độ sâu chịu nén của mẫu k sau lần trao đổi ion thứ nhất được xác định lần lượt là 268 MPa và 73 μm . Độ dốc của biên dạng ứng suất nén tuyến tính là -3,7 MPa/ μm .

Sau đó mẫu k được đem trao đổi ion lần thứ hai ở 390°C trong 12 phút trong bể muối nóng chảy chứa khoảng 0,5% NaNO_3 và 99,5% KNO_3 theo trọng lượng. Fig.13b thể hiện biên dạng ứng suất nén được xác định từ các phổ phương thức. Sau bước trao đổi ion lần thứ hai, biên dạng ứng suất nén có đoạn tuyến tính thứ nhất A kéo dài từ bề mặt của thủy tinh đến vùng chuyển tiếp C ở khoảng 8 μm và đoạn tuyến tính thứ hai B kéo dài từ vùng chuyển tiếp C ở khoảng 16 μm đến độ sâu chịu nén DOC. Biên dạng ứng suất nén trong Fig.13b là tương tự như biên dạng ứng suất được thể hiện bằng sơ đồ trên Fig.3. Ứng suất nén CS trên bề mặt và độ sâu chịu nén của mẫu k sau lần trao đổi ion thứ hai được xác định lần lượt là 896 MPa và 70 μm . Độ dốc của phần B là khoảng -3,7 MPa/ μm , trong khi đó độ dốc của phần A là -86 MPa/ μm . Vùng chuyển tiếp C nằm trong khoảng độ sâu từ khoảng 8 μm đến khoảng 16 μm .

iv) Độ dày 0,7 mm

Mẫu f được trao đổi ion lần thứ nhất ở 450°C trong 8,5 giờ trong bể muối nóng chảy chứa 45% NaNO_3 và 55% KNO_3 theo trọng lượng. Sau khi trao đổi ion, các phổ phương thức TE và TM được đo và biên dạng ứng suất nén được xác định từ đó. Fig.9a thể hiện biên dạng ứng suất nén được xác định từ các phổ phương thức. Biên dạng ứng suất nén có phần tuyến tính duy nhất tương tự như biên dạng được thể hiện trên Fig.2. Ứng suất nén CS trên bề mặt và độ sâu chịu nén của mẫu f sau lần trao đổi ion thứ nhất được xác định lần lượt là 281 MPa và 75 μm . Độ dốc của biên dạng ứng suất nén tuyến tính là -3,75 MPa/ μm .

Sau đó mẫu f được đem trao đổi ion lần thứ hai ở 390°C trong 12 phút trong bể muối nóng chảy chứa 1% NaNO_3 và 99% KNO_3 theo trọng lượng. Fig.9b thể hiện biên dạng ứng suất nén được xác định từ các phổ phương thức. Sau bước trao đổi ion lần thứ hai, biên dạng ứng suất nén có đoạn tuyến tính thứ nhất A kéo dài từ bề mặt của thủy tinh đến vùng chuyển tiếp C ở khoảng 7 μm và đoạn tuyến tính thứ hai B kéo dài

từ vùng chuyển tiếp C ở khoảng 15 μm đến độ sâu chịu nén DOC, và là tương tự với biên dạng ứng suất được thể hiện bằng sơ đồ trên Fig.3. Ứng suất nén CS trên bề mặt và độ sâu chịu nén của mẫu f sau lần trao đổi ion thứ hai được xác định lần lượt là 842 MPa và 72 μm . Độ dốc của phần B là khoảng -3,75 MPa/ μm , trong khi đó độ dốc của phần A là -85 MPa/ μm . Vùng chuyển tiếp C nằm trong khoảng độ sâu từ khoảng 7 μm đến khoảng 15 μm .

iv) Độ dày 0,8 mm

Các mẫu g và h được trao đổi ion lần thứ nhất ở 440°C trong 8,8 giờ trong bể muối nóng chảy chứa 37% NaNO_3 và 63% KNO_3 theo trọng lượng. Sau khi trao đổi ion, các phổ phương thức TE và TM được đo và biên dạng ứng suất nén được xác định từ đó. Fig.10a thể hiện biên dạng ứng suất nén của mẫu g được xác định từ các phổ phương thức sau bước trao đổi ion thứ nhất. Biên dạng ứng suất nén có phần tuyến tính duy nhất tương tự như biên dạng được thể hiện trên Fig.2. Ứng suất nén CS trên bề mặt và độ sâu chịu nén của mẫu g sau lần trao đổi ion thứ nhất được xác định lần lượt là 358 MPa và 72 μm . Độ dốc của biên dạng ứng suất nén tuyến tính là -5,1 MPa/ μm .

Sau đó mẫu g được đem trao đổi ion lần thứ hai ở 390°C trong 12 phút trong bể muối nóng chảy chứa 1% NaNO_3 và 99% KNO_3 theo trọng lượng. Fig.10b thể hiện biên dạng ứng suất nén được xác định từ các phổ phương thức. Sau bước trao đổi ion lần thứ hai, biên dạng ứng suất nén có đoạn tuyến tính thứ nhất của phần A kéo dài từ bề mặt của thủy tinh đến vùng chuyển tiếp và đoạn tuyến tính thứ hai B kéo dài từ vùng chuyển tiếp C đến độ sâu chịu nén DOC. Biên dạng này là tương tự như biên dạng ứng suất được thể hiện bằng sơ đồ trên Fig.3. Ứng suất nén CS trên bề mặt và độ sâu chịu nén của mẫu g sau lần trao đổi ion thứ hai được xác định lần lượt là 861 MPa và 70 μm . Độ dốc của phần B là -4,65 MPa/ μm , trong khi đó độ dốc của phần A là -78 MPa/ μm . Vùng chuyển tiếp C từ độ dốc A đến độ dốc B xảy ra trong khoảng độ sâu từ khoảng 7 μm đến khoảng 12 μm .

Sau lần trao đổi ion thứ nhất, mẫu h được đem trao đổi ion lần thứ hai ở 390°C trong 24 phút trong bể muối nóng chảy chứa 1% NaNO_3 và 99% KNO_3 theo trọng

lượng. Sau bước trao đổi ion lần thứ hai, biên dạng ứng suất nén có đoạn tuyến tính thứ nhất A kéo dài từ bề mặt của thủy tinh đến độ sâu khoảng 5 μm và đoạn tuyến tính thứ hai B kéo dài từ biên trên của vùng chuyển tiếp C ở độ sâu khoảng 15 μm đến độ sâu 70 μm . Biên dạng hai đoạn này là tương tự như biên dạng ứng suất được thể hiện bằng sơ đồ trên Fig.3. Ứng suất nén CS trên bề mặt và độ sâu chịu nén của mẫu g sau lần trao đổi ion thứ hai được xác định lần lượt là 877 MPa và 70 μm . Độ dốc của đoạn B là khoảng -5 MPa/ μm , trong khi đó độ dốc của phần a là -52 MPa/ μm . Vùng chuyển tiếp C từ độ dốc A đến độ dốc B xảy ra trong khoảng độ sâu từ khoảng 8 μm đến khoảng 15 μm .

Mẫu l được trao đổi ion lần thứ nhất ở 450°C trong 48 giờ trong bể muối nóng chảy chứa 69% NaNO_3 và 31% KNO_3 theo trọng lượng. Sau khi trao đổi ion, các phổ phương thức TE và TM được đo và biên dạng ứng suất nén được xác định từ đó. Fig.16 thể hiện biên dạng ứng suất nén được xác định từ các phổ phương thức. Biên dạng ứng suất nén có phần tuyến tính duy nhất tương tự như biên dạng được thể hiện trên Fig.2. Ứng suất nén CS trên bề mặt và độ sâu chịu nén của mẫu l sau lần trao đổi ion thứ nhất được xác định lần lượt là 146 MPa và 142 μm . Độ dốc của biên dạng ứng suất nén tuyến tính là -1,03 MPa/ μm .

Mẫu m được trao đổi ion lần thứ nhất ở 450°C trong 65 giờ trong bể muối nóng chảy chứa 69% NaNO_3 và 31% KNO_3 theo trọng lượng. Sau khi trao đổi ion, các phổ phương thức TE và TM được đo và biên dạng ứng suất nén được xác định từ đó. Fig.17 thể hiện biên dạng ứng suất nén được xác định từ các phổ phương thức. Biên dạng ứng suất nén có phần tuyến tính duy nhất tương tự như biên dạng được thể hiện trên Fig.2. Ứng suất nén CS trên bề mặt và độ sâu chịu nén của mẫu m sau lần trao đổi ion thứ nhất được xác định lần lượt là 140 MPa và 153 μm . Độ dốc của biên dạng ứng suất nén tuyến tính là -0,92 MPa/ μm .

Độ dày 0,9 mm

Mẫu i được trao đổi ion lần thứ nhất ở khoảng 450°C trong khoảng 7,5 giờ trong bể muối nóng chảy chứa 38% NaNO_3 và 62% KNO_3 theo trọng lượng. Sau khi

trao đổi ion, các phổ phương thức TE và TM được đo và biên dạng ứng suất nén được xác định từ đó.

Sau đó mẫu i được đem trao đổi ion lần thứ hai ở 390°C trong 18 phút trong bể muối nóng chảy chứa 2% NaNO₃ và 98% KNO₃ theo trọng lượng. Fig.11b thể hiện biên dạng ứng suất nén được xác định từ các phổ phương thức. Sau bước trao đổi ion lần thứ hai, biên dạng ứng suất nén có phần tuyến tính thứ nhất A và phần tuyến tính thứ hai B, tương tự với biên dạng ứng suất được thể hiện bằng sơ đồ trên Fig.3. Ứng suất nén CS trên bề mặt và độ sâu chịu nén của mẫu h sau lần trao đổi ion thứ hai được xác định lần lượt là 746 MPa và 73 μ m. Độ dốc của phần A là khoảng -52 MPa/ μ m, trong khi đó độ dốc của phần B là khoảng -4 MPa/ μ m.

Độ dày 1,0 mm

Mẫu j được trao đổi ion lần thứ nhất ở 440°C trong 11 giờ trong bể muối nóng chảy chứa 37% NaNO₃ và 63% KNO₃ theo trọng lượng. Sau khi trao đổi ion, các phổ phương thức TE và TM được đo và biên dạng ứng suất nén được xác định từ đó. Fig.12a thể hiện biên dạng ứng suất nén của mẫu j được xác định từ các phổ phương thức sau bước trao đổi ion thứ nhất. Biên dạng ứng suất nén có đoạn tuyến tính duy nhất tương tự như biên dạng ứng suất được thể hiện trên Fig.2. Ứng suất nén CS trên bề mặt và độ sâu chịu nén của mẫu j sau lần trao đổi ion thứ nhất được xác định lần lượt là 359 MPa và 82 μ m. Độ dốc của biên dạng ứng suất nén tuyến tính là -5,3 MPa/ μ m.

Sau đó mẫu j được đem trao đổi ion lần thứ hai ở 390°C trong 12 phút trong bể muối nóng chảy chứa 1% NaNO₃ và 99% KNO₃ theo trọng lượng. Fig.12b thể hiện biên dạng ứng suất nén được xác định từ các phổ phương thức. Sau bước trao đổi ion lần thứ hai, biên dạng ứng suất nén có đoạn tuyến tính thứ nhất A kéo dài từ bề mặt của thủy tinh đến phần bắt đầu của vùng chuyển tiếp C ở khoảng 8 μ m và đoạn tuyến tính thứ hai B kéo dài từ phần cuối của vùng chuyển tiếp C ở khoảng 16 μ m đến độ sâu chịu nén DOC. Biên dạng này là tương tự như biên dạng ứng suất được thể hiện bằng sơ đồ trên Fig.3. Ứng suất nén CS trên bề mặt và độ sâu chịu nén của mẫu j sau lần trao đổi ion thứ hai được xác định lần lượt là 860 MPa và 80 μ m. Độ dốc của phần

B là khoảng -5,3 MPa/um, trong khi đó độ dốc của phần A là -73 MPa/um. Vùng chuyển tiếp C từ độ dốc A đến độ dốc B xảy ra trong khoảng độ sâu từ khoảng 8 μm đến khoảng 16 μm .

Thử nghiệm bi ngược trên giấy nhám (INVERTED BALL ON SANDPAPER: IBoS)

Bốn loại thủy tinh khác nhau được đem thử nghiệm rơi bi ngược trên giấy nhám (IBoS) theo quy trình được mô tả ở đây. Các thử nghiệm được thực hiện bằng cách sử dụng giấy nhám 30 grit và bi thép không gỉ có trọng lượng 4,2 g, đường kính 10 mm.

Các mẫu A và E là các thủy tinh nhôm silicat kiềm có thành phần giống nhau, được mô tả trong đơn yêu cầu cấp patent Mỹ số 13/305,271, nêu trên. Các mẫu B và F là các thủy tinh nhôm silicat kiềm có bán trên thị trường (thủy tinh Dragontrail®, được sản xuất bởi Asahi Glass Company) có thành phần giống nhau. Mẫu B được trao đổi ion, và có độ sâu của lớp là 26,1 μm và ứng suất nén bề mặt là 795 MP, trong khi đó mẫu F không được trao đổi ion. Mẫu C là thủy tinh vôi natri cacbonat (soda lime glass: SLG) được trao đổi ion. Các mẫu D và G là các thủy tinh nhôm silicat kiềm có thành phần giống nhau, được mô tả trong đơn yêu cầu cấp patent Mỹ số 13/903,433, nêu trên. Mẫu D được trao đổi ion, và có độ sâu của lớp là 42,1 μm và ứng suất nén bề mặt là 871 MP, trong khi đó mẫu G không được trao đổi ion.

Độ dày mẫu, độ sâu của lớp (DOL) và ứng suất nén bề mặt (CS), và độ cao rơi trung bình ước tính tại đó sự nứt diễn ra được liệt kê trên bảng 3 và các độ cao riêng rẽ tại đó sự nứt diễn ra được vẽ biểu đồ trên Fig.18.

Bảng 3. Độ dày mẫu, độ sâu của lớp (DOL), ứng suất nén bề mặt (CS), và độ cao nứt trung bình ước tính của các mẫu được đem thử nghiệm IBoS.

Mẫu	Độ dày (mm)	CS (MPa)	DOL (μm)	Độ cao nứt trung bình (mm)
A	0,8	865	97	~97
B	0,8	795	26,1	~48
C	0,7	514	13	~47
D	0,7	871	42,1	~69
E	0,8	885	47	~55
F	0,8	—	—	~30
G	0,7	—	—	~42

Mặc dù các phương án điển hình đã được trình bày nhằm mục đích minh họa nhưng phần mô tả trên đây sẽ không được xem như là sự giới hạn đối với phạm vi của phần mô tả hay các yêu cầu bảo hộ kèm theo. Do đó, các cải biến, sửa đổi, và các phương án khác có thể xảy ra đối với người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực này mà không trệch khỏi tinh thần và phạm vi của phần mô tả hay các yêu cầu bảo hộ kèm theo.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Vật phẩm thủy tinh, trong đó vật phẩm thủy tinh này có độ dày t và lớp chịu nén có ứng suất nén CS_s nằm trong khoảng từ khoảng 700 MPa lên đến khoảng 1200 MPa trên bề mặt của vật phẩm thủy tinh, trong đó:

a. lớp chịu nén kéo dài từ bề mặt đến độ sâu chịu nén DOC là ít nhất khoảng 45 μm và có biên dạng ứng suất nén; và

b. biên dạng ứng suất nén gồm:

i. phần thứ nhất a kéo dài từ bề mặt đến độ sâu d_a và có độ dốc m_a , trong đó $3\mu\text{m} \leq d_a \leq 12\mu\text{m}$ và $-40\text{ MPa}/\mu\text{m} \geq m_a \geq -200\text{ MPa}/\mu\text{m}$;

ii. phần thứ hai b kéo dài từ d_b lên đến độ sâu chịu nén DOC và có độ dốc m_b , trong đó $-2\text{ MPa}/\mu\text{m} \geq m_b \geq -8\text{ MPa}/\mu\text{m}$; và

iii. vùng chuyển tiếp kéo dài từ d_a đến d_b , vùng chuyển tiếp này có độ dốc mà chuyển tiếp từ độ dốc m_a sang độ dốc m_b .

2. Vật phẩm thủy tinh theo điểm 1, trong đó $-40\text{ MPa}/\mu\text{m} \geq m_a \geq -120\text{ MPa}/\mu\text{m}$.

3. Vật phẩm thủy tinh theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó vật phẩm thủy tinh này có độ dày nằm trong khoảng từ khoảng 0,1 mm lên đến khoảng 1,5 mm.

4. Vật phẩm thủy tinh theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó vật phẩm thủy tinh này chứa thủy tinh nhôm silicat kiềm.

5. Vật phẩm thủy tinh theo điểm 4, trong đó thủy tinh nhôm silicat kiềm còn chứa Li_2O với lượng lên đến khoảng 10% mol.

1/33

FIG. 1

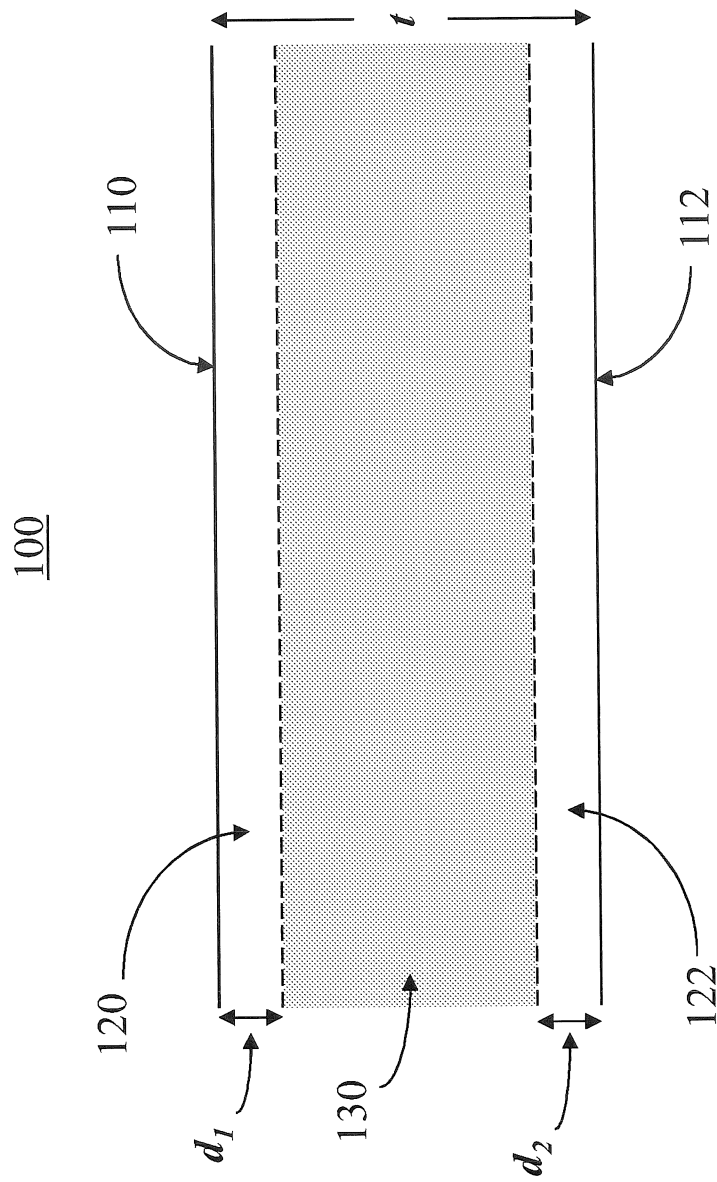


FIG. 2

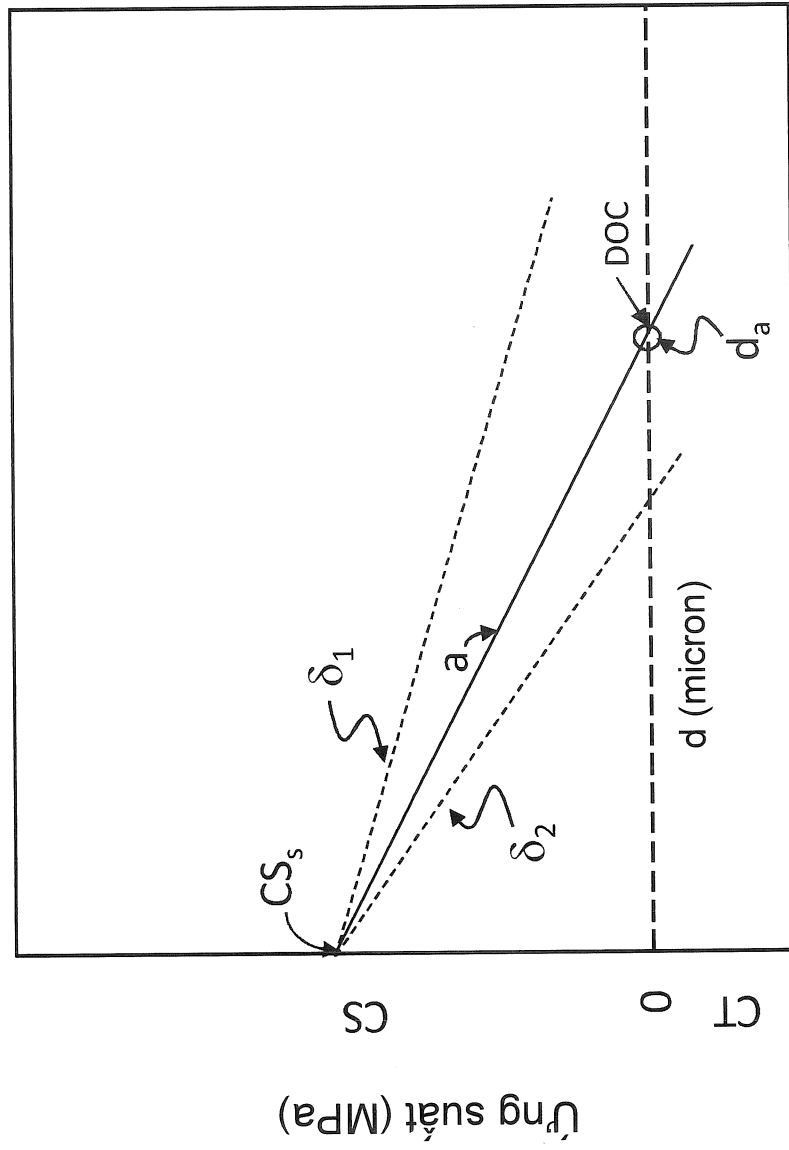
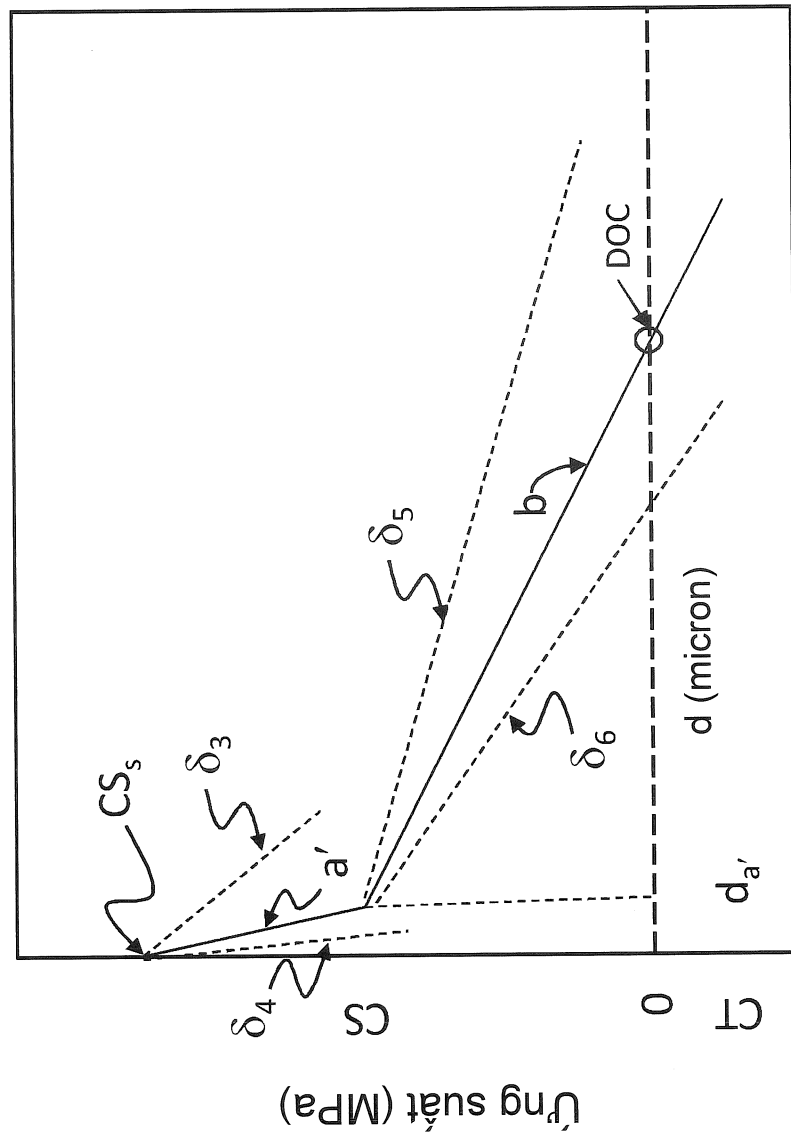
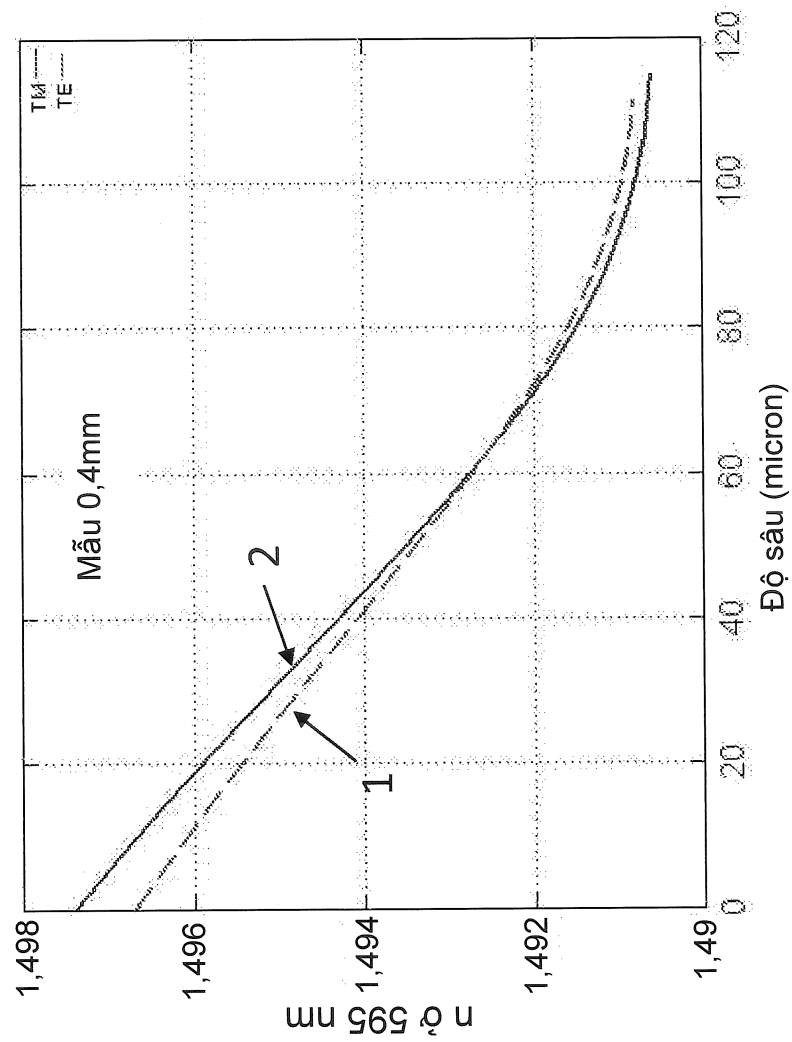


FIG. 3



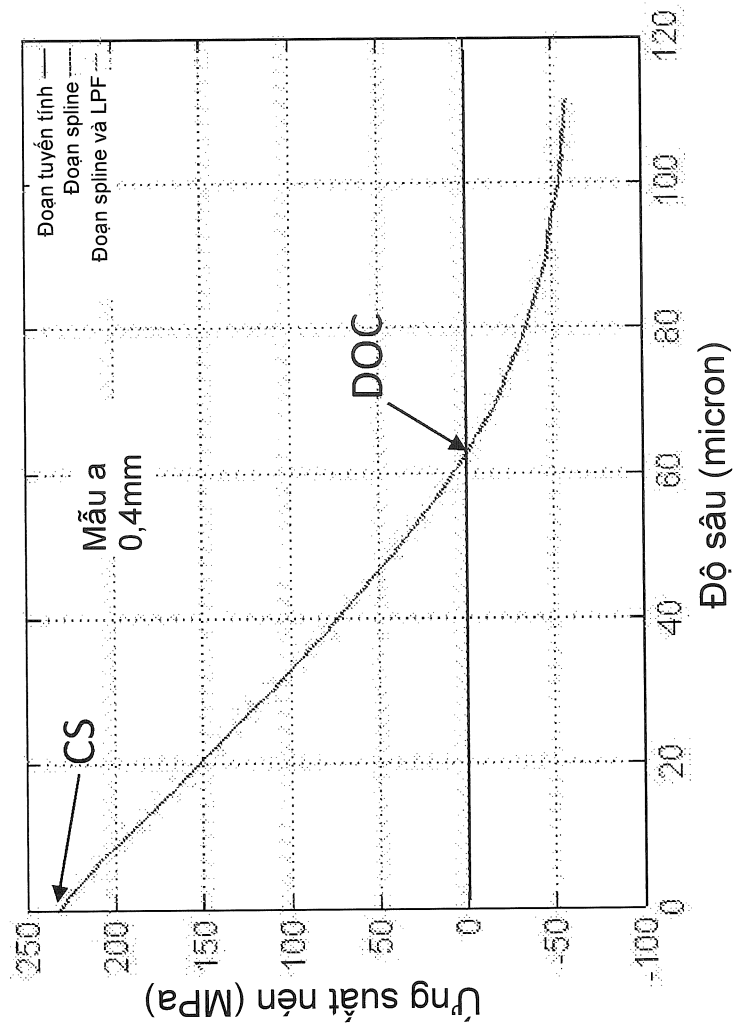
4/33

FIG. 4a



5/33

FIG. 4b



6/33

FIG. 5a

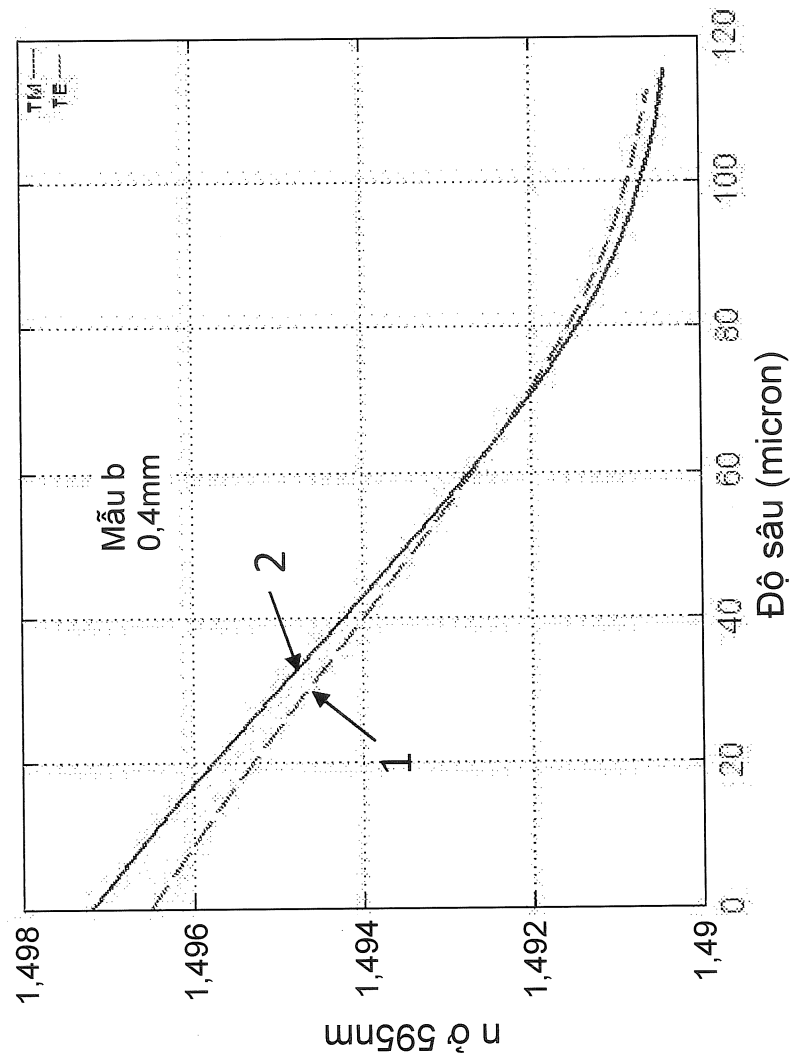


FIG. 5b

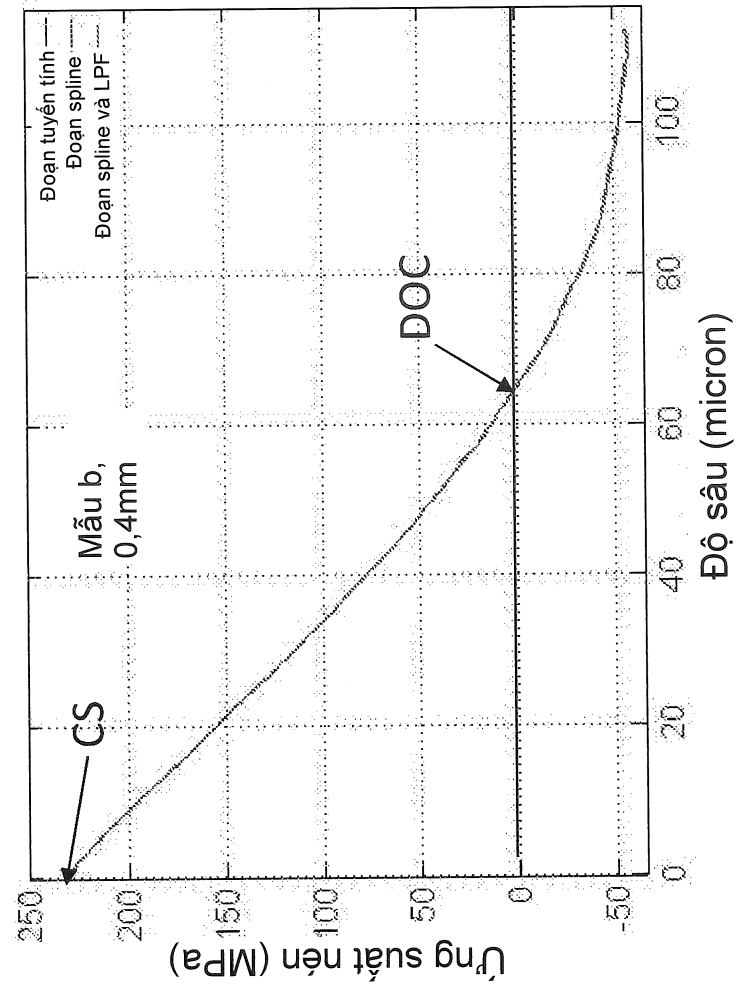
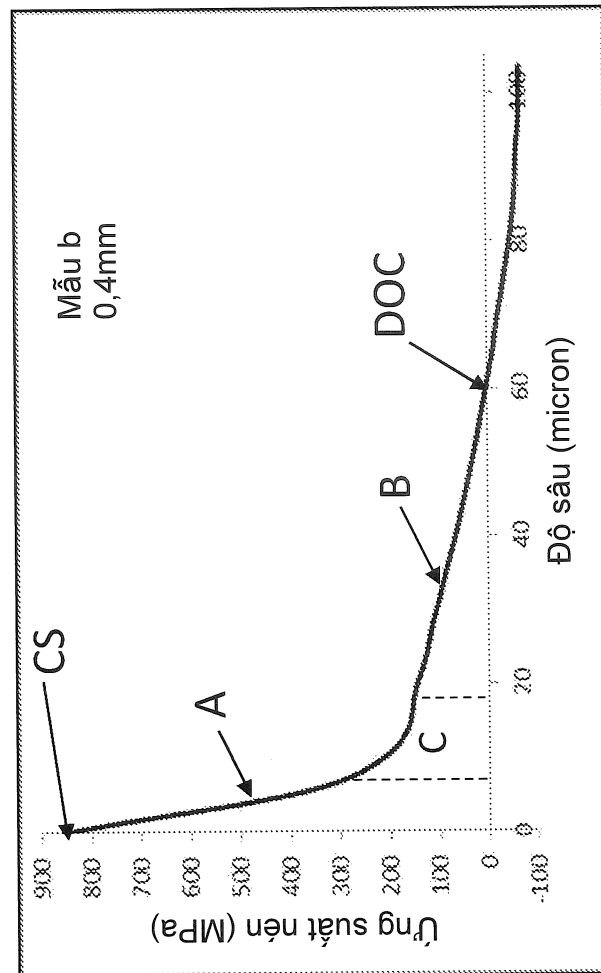
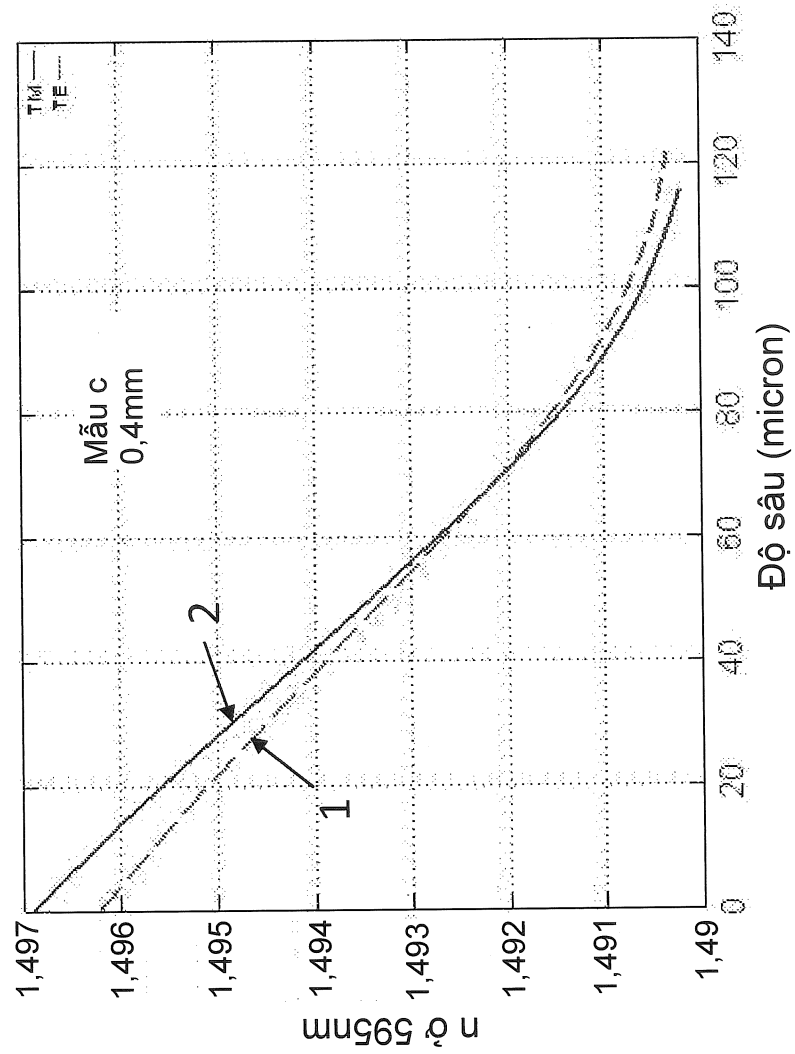


FIG. 5c



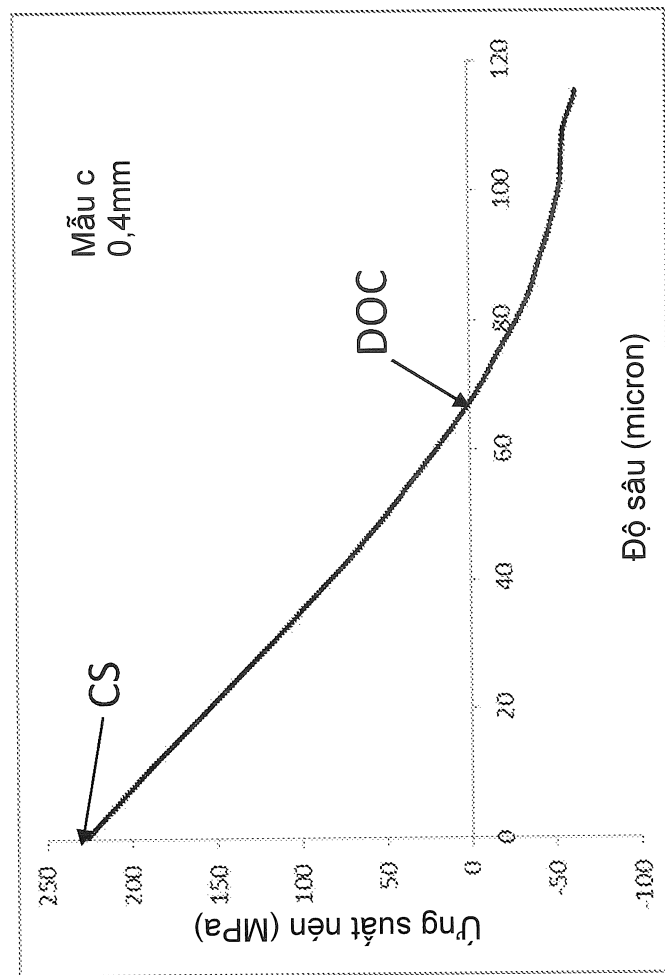
9/33

FIG. 6a



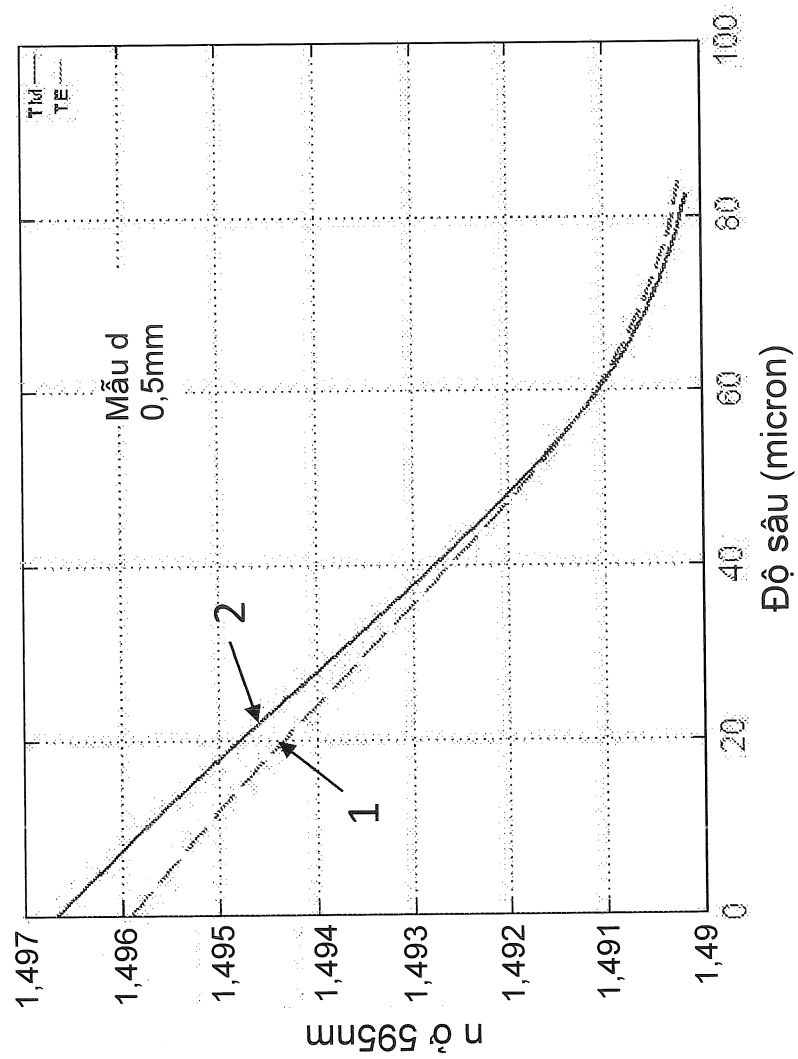
10/33

FIG. 6b



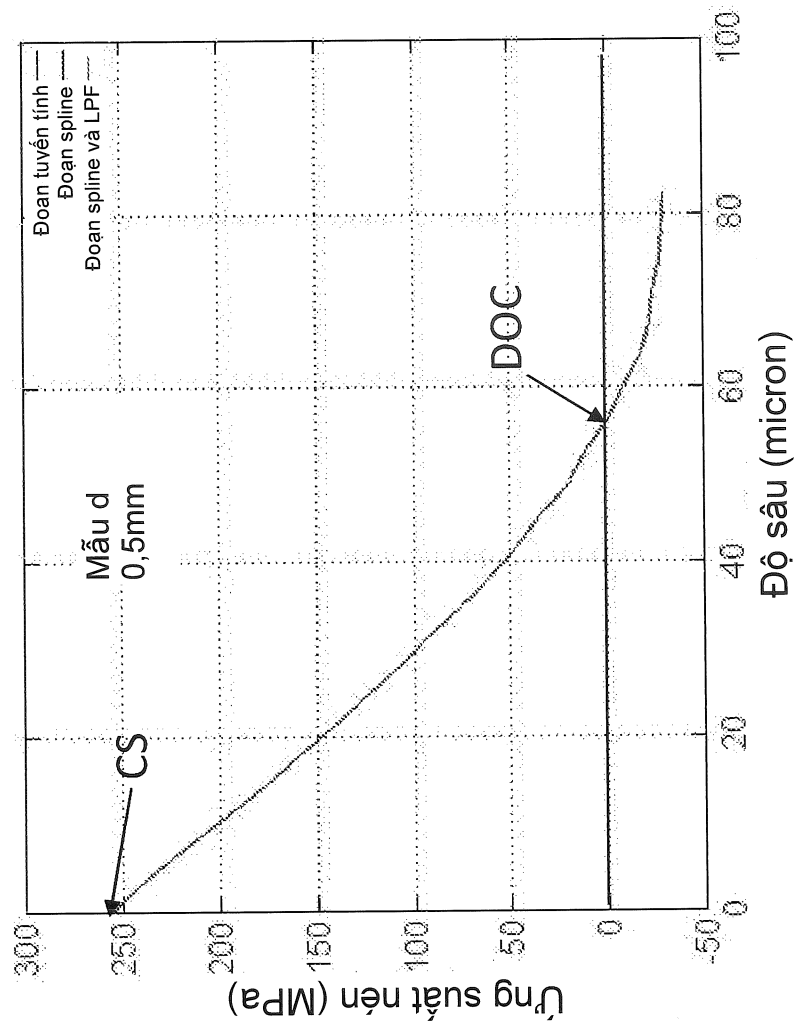
11/33

FIG. 7a



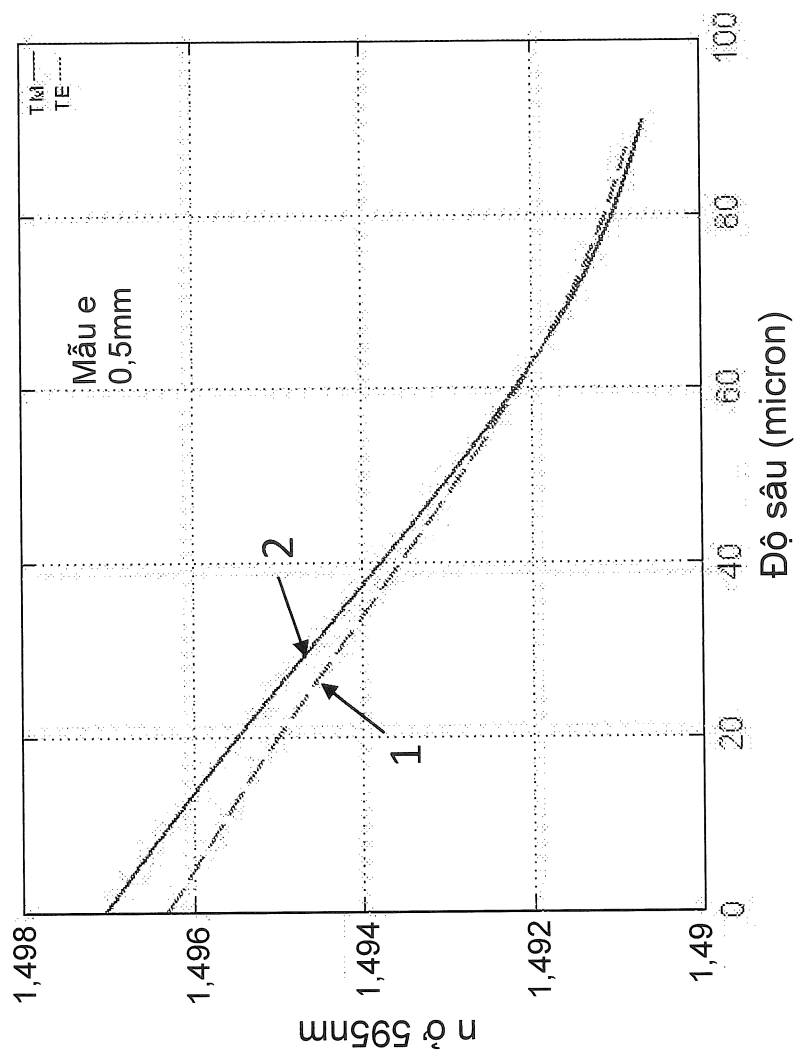
12/33

FIG. 7b



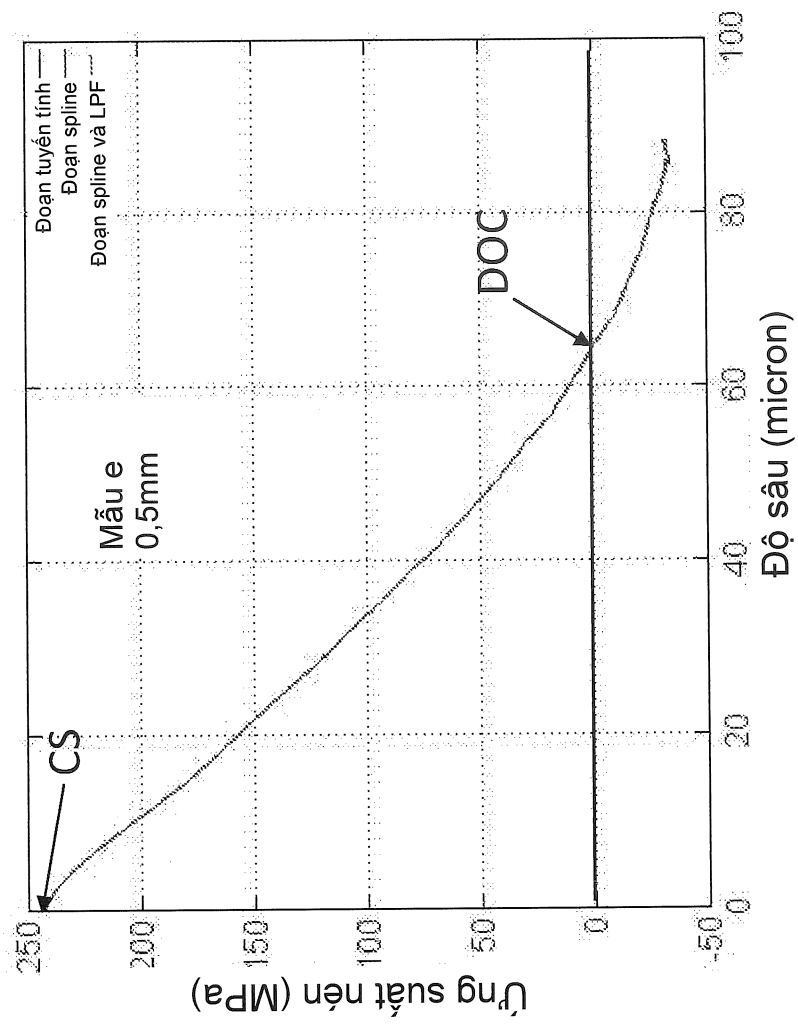
13/33

FIG. 8a



14/33

FIG. 8b



15/33

FIG. 9a

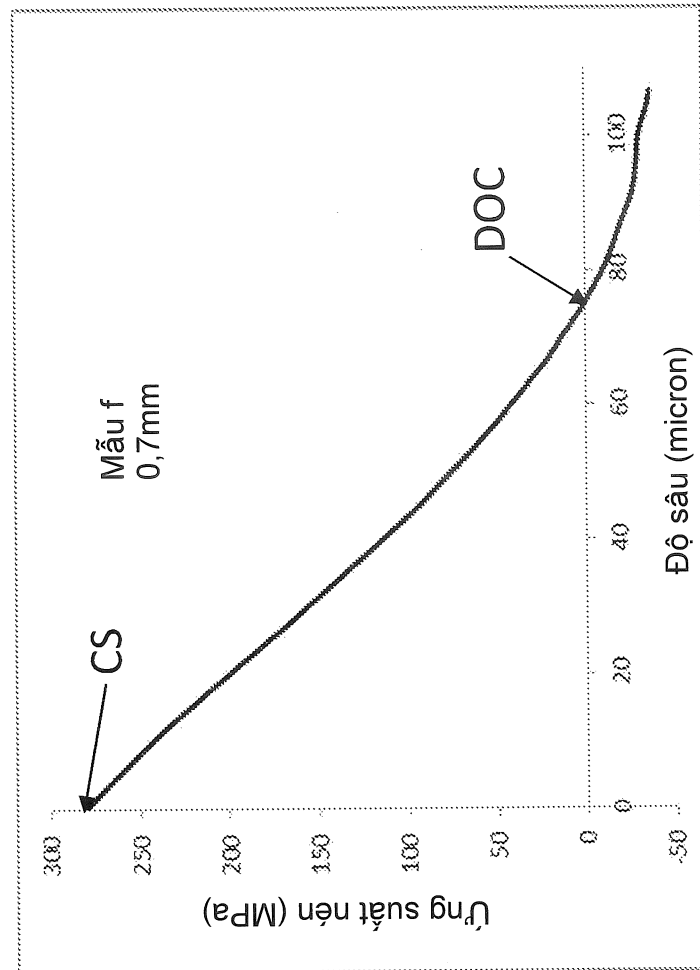
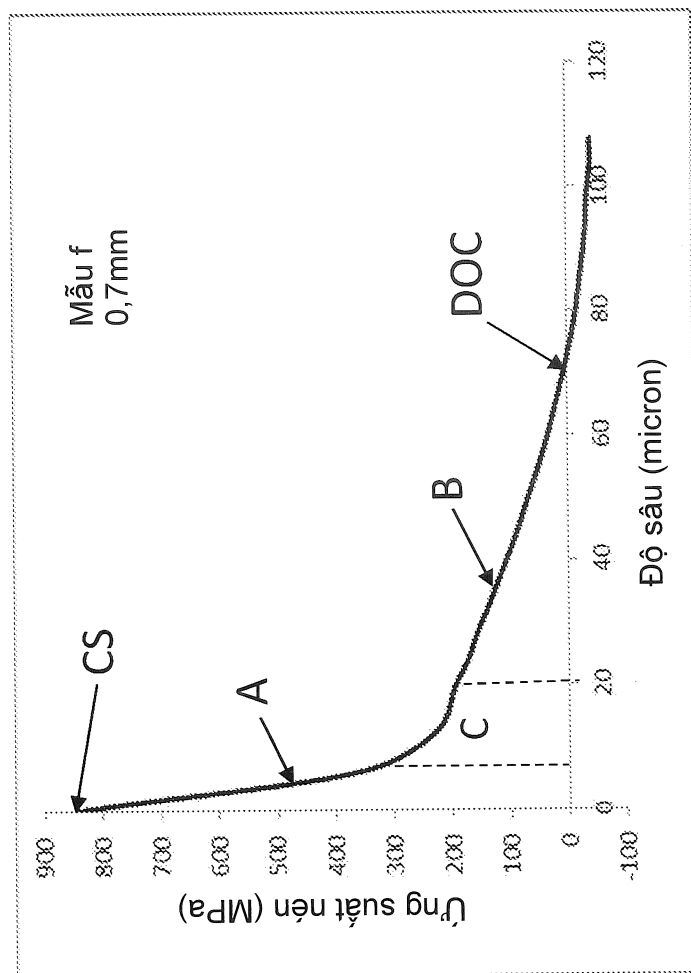


FIG. 9b



17/33

FIG. 10a

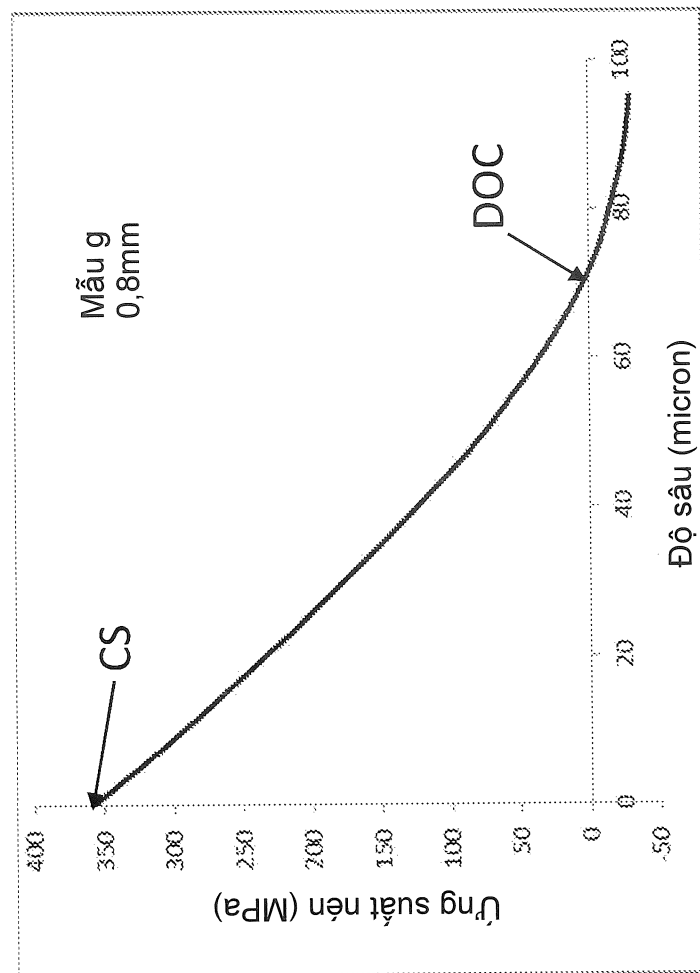


FIG. 10b

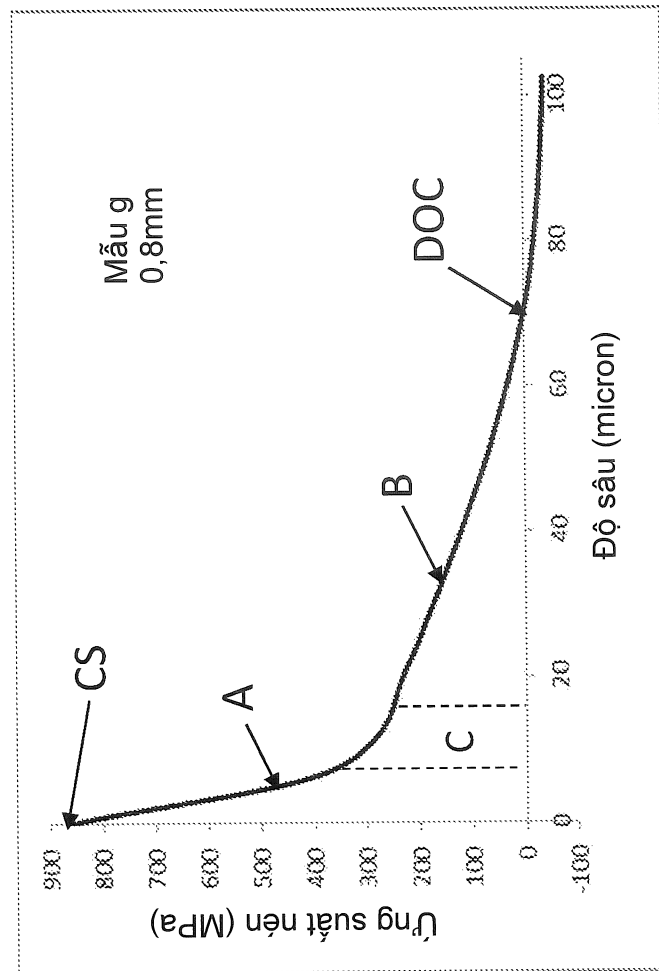
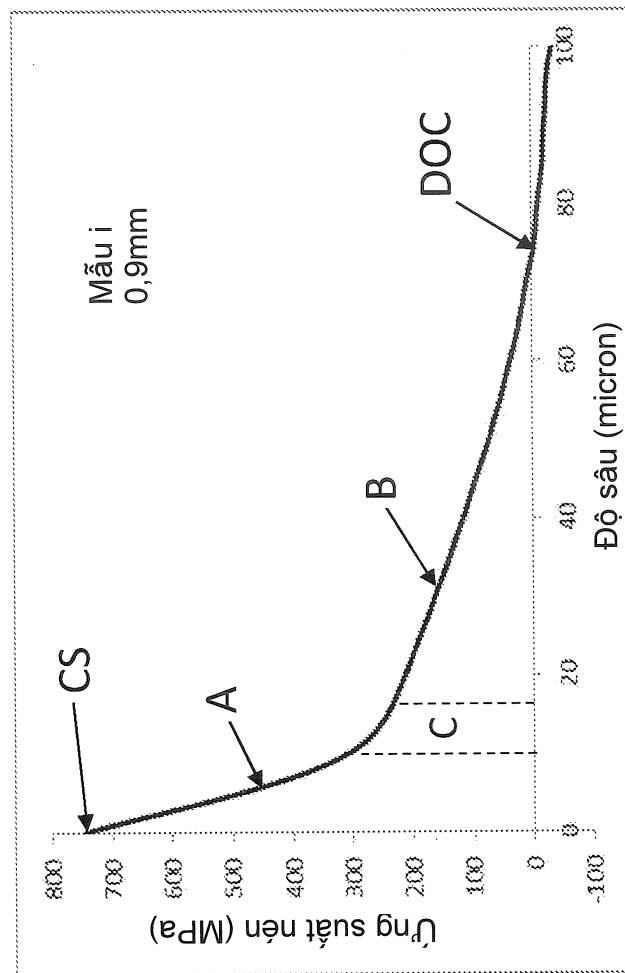


FIG. 11



20/33

FIG. 12a

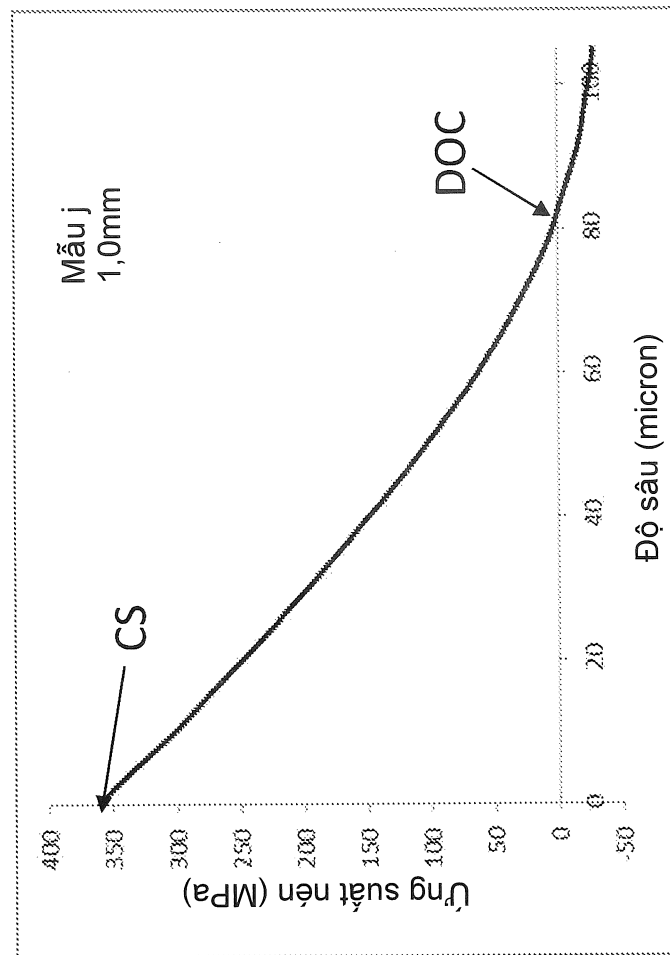
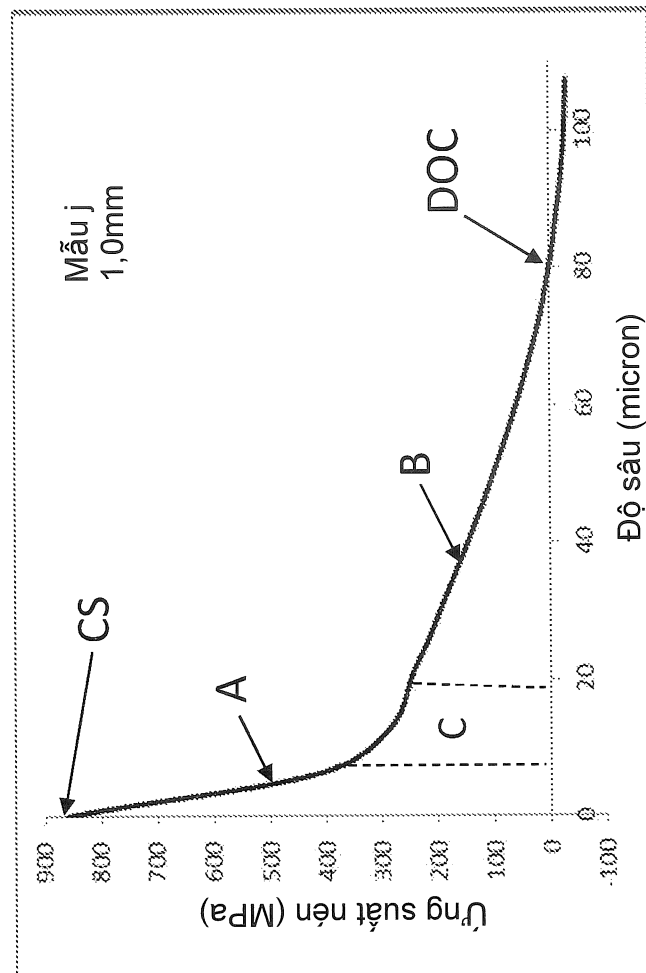


FIG. 12b



22/33

FIG. 13a

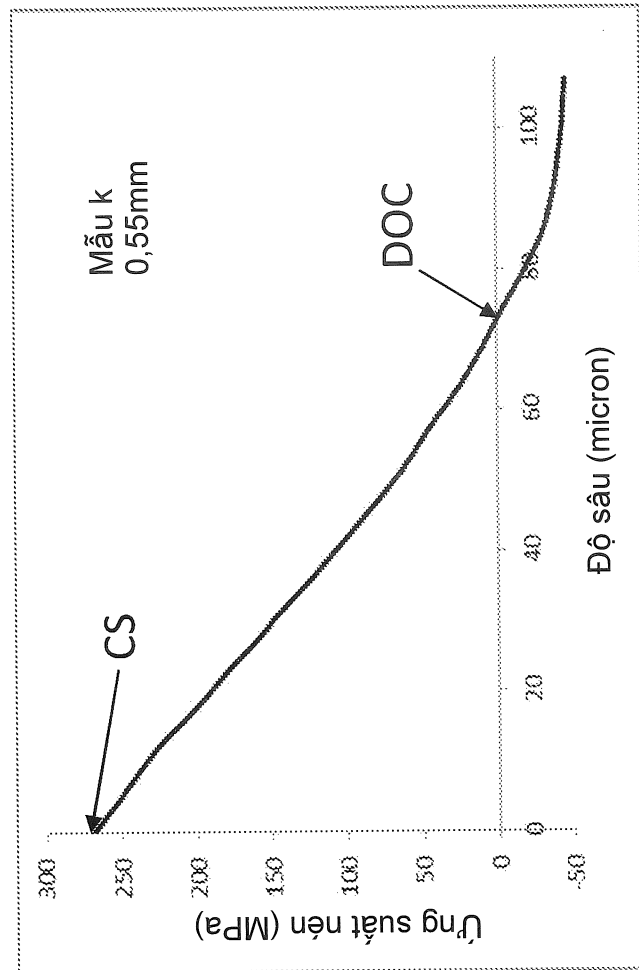
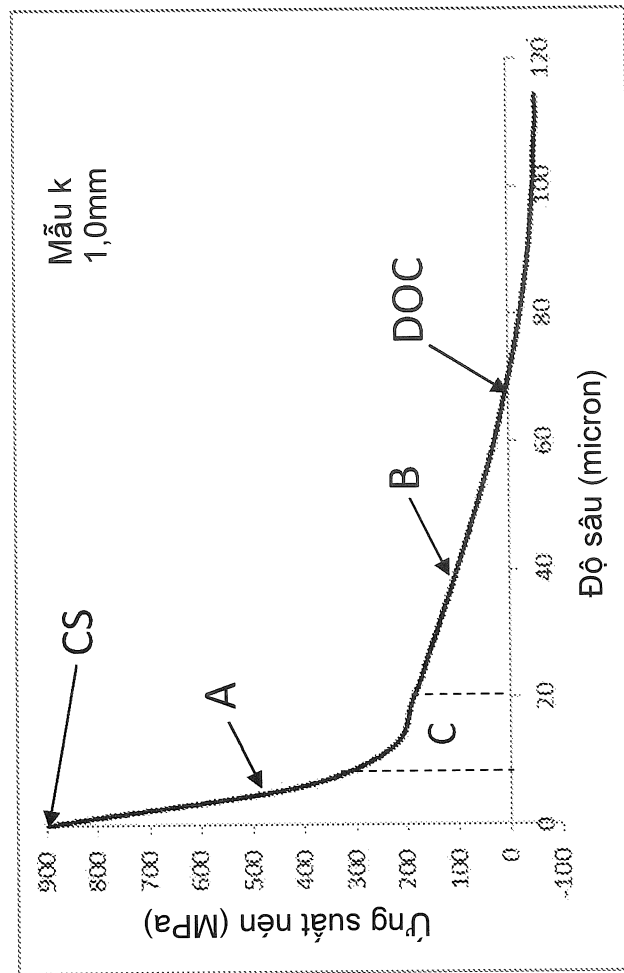
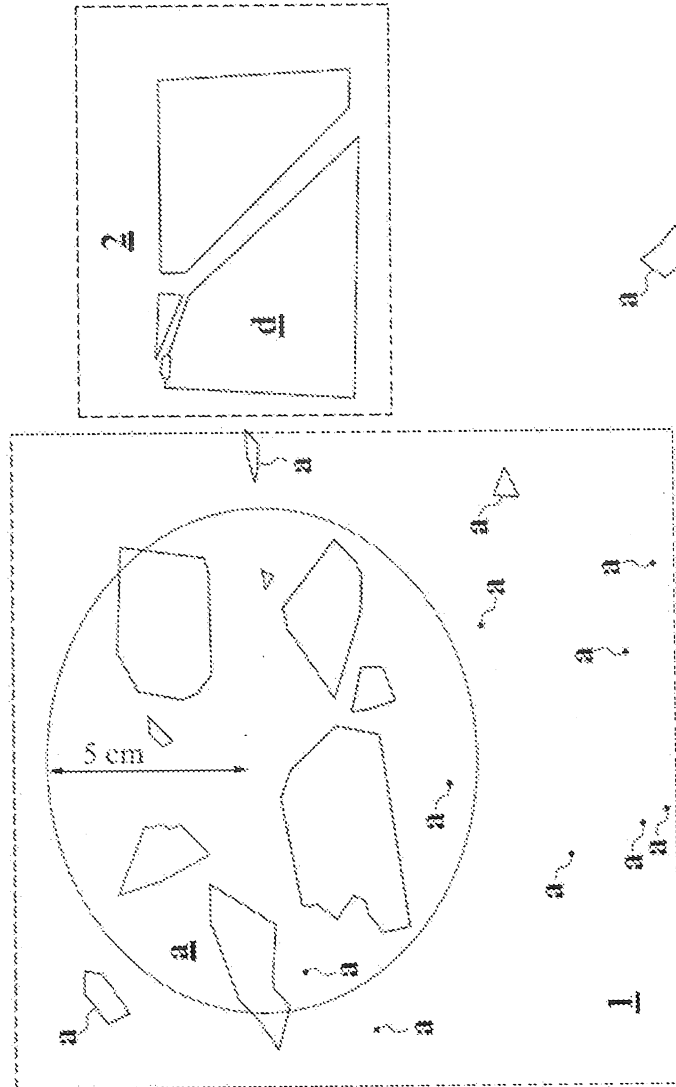


FIG. 13b



24/33

FIG. 14a



25/33

FIG. 14b

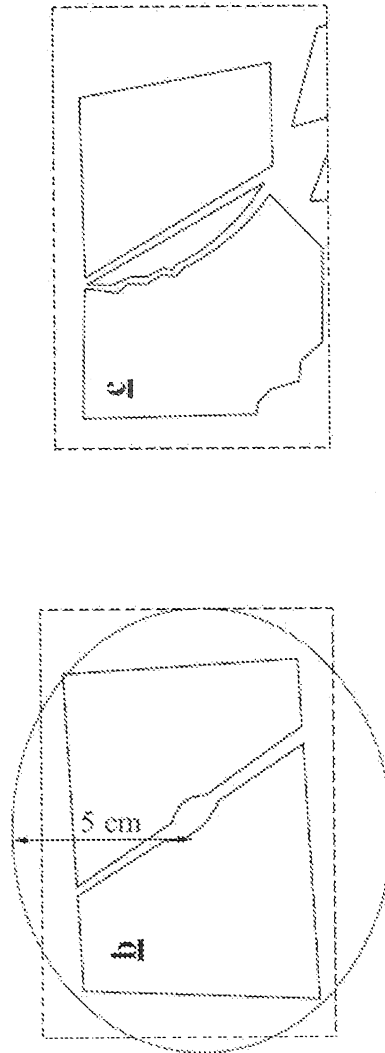
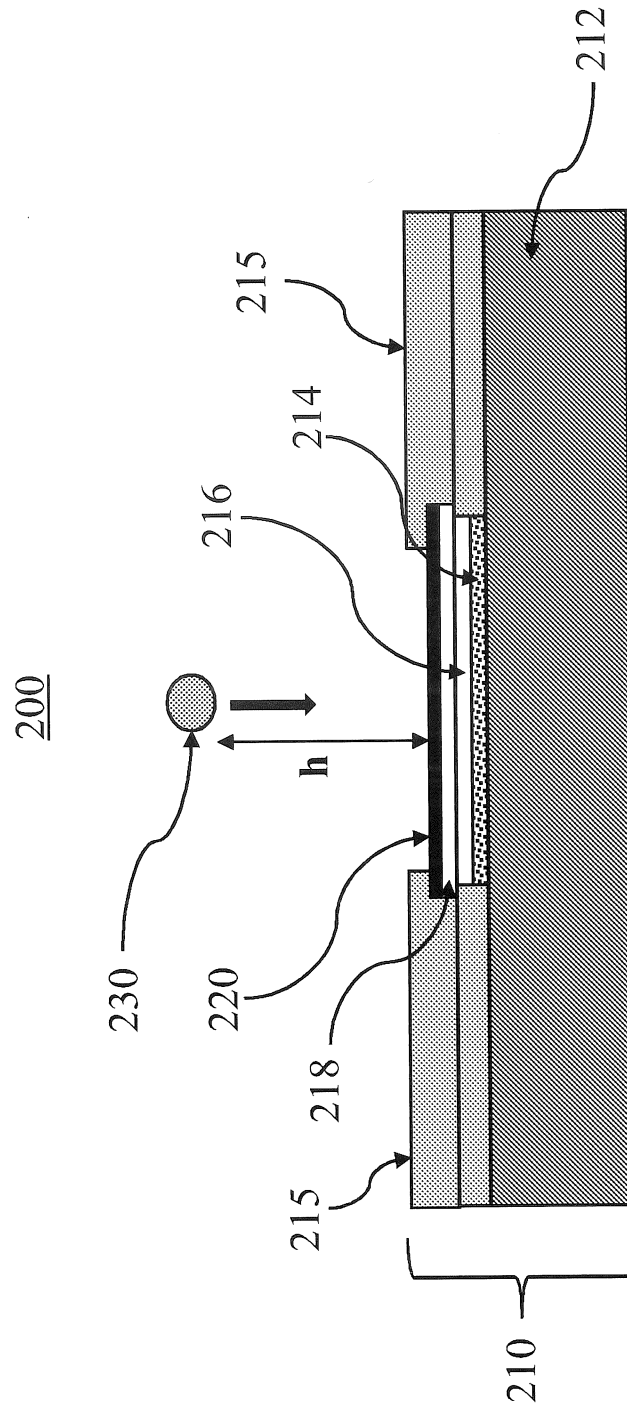


FIG. 15a



27/33

FIG. 15b

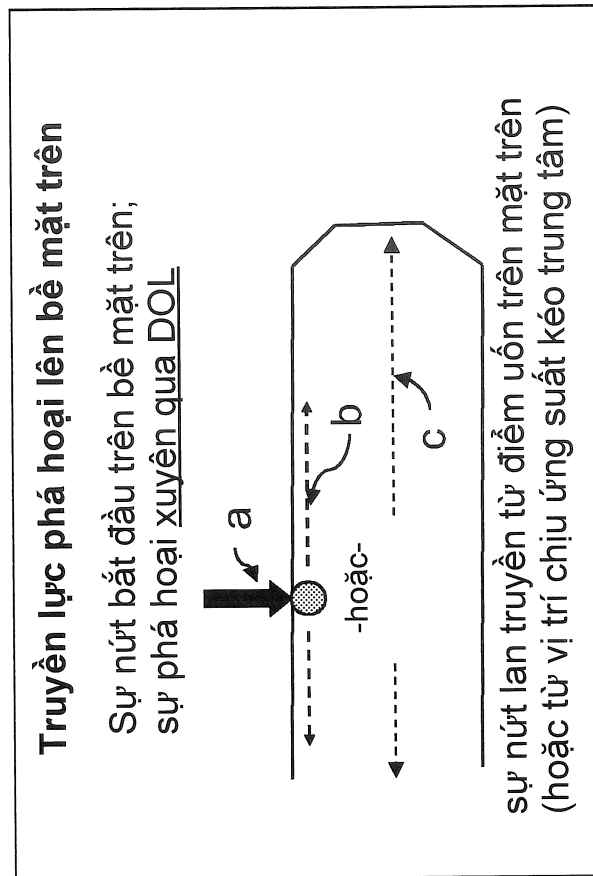
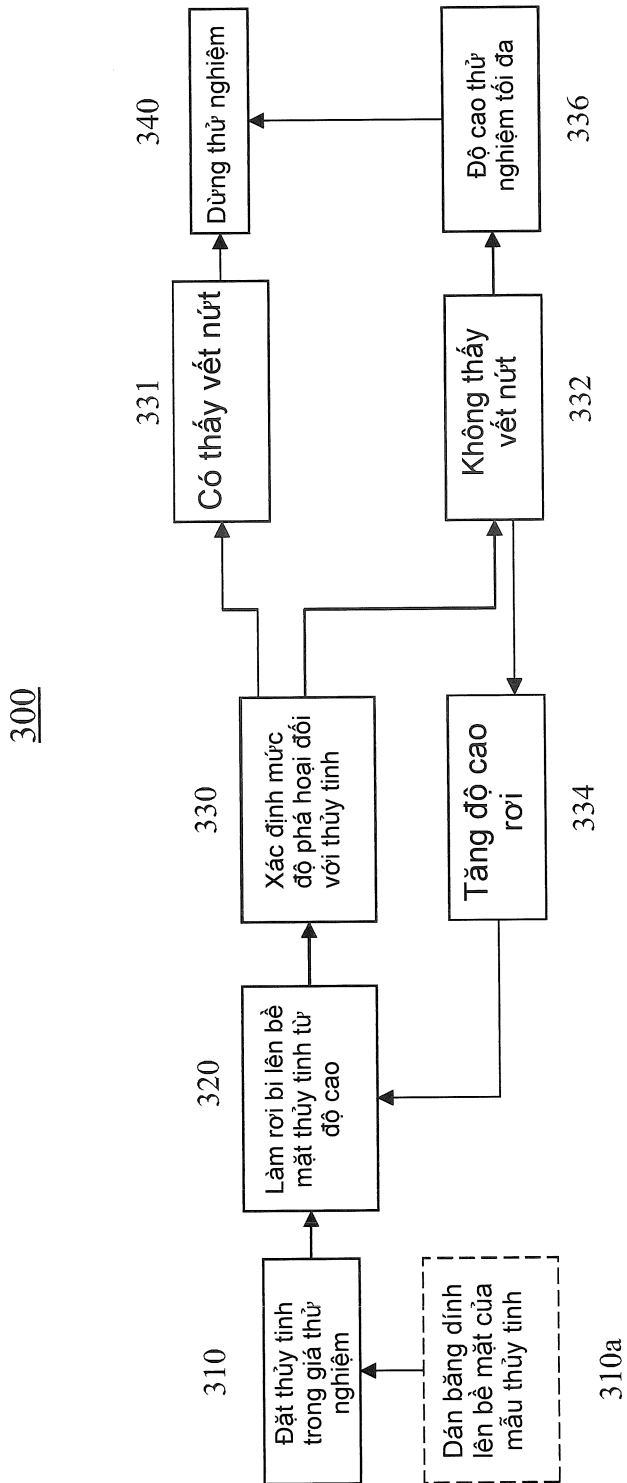
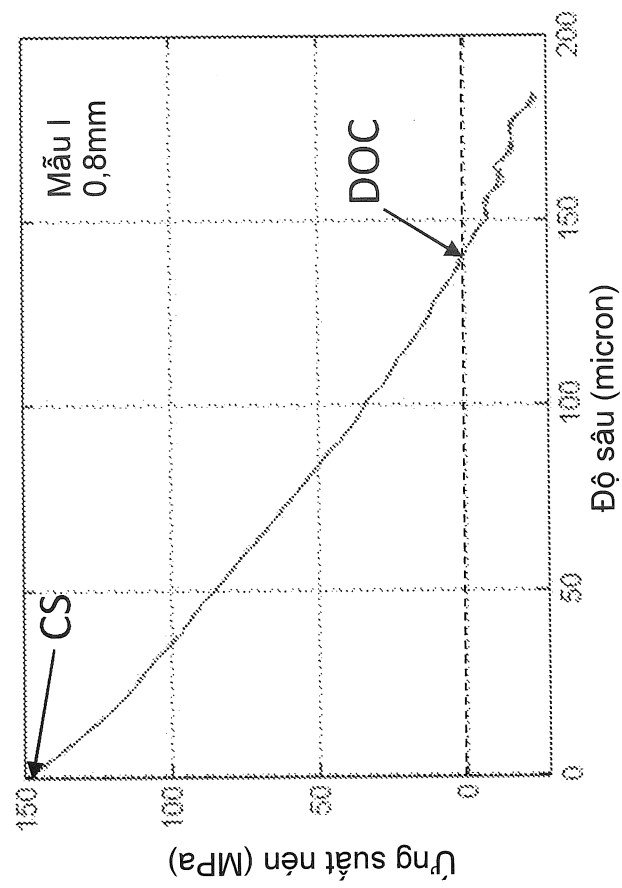


FIG. 15c



29/33

FIG. 16



30/33

FIG. 17

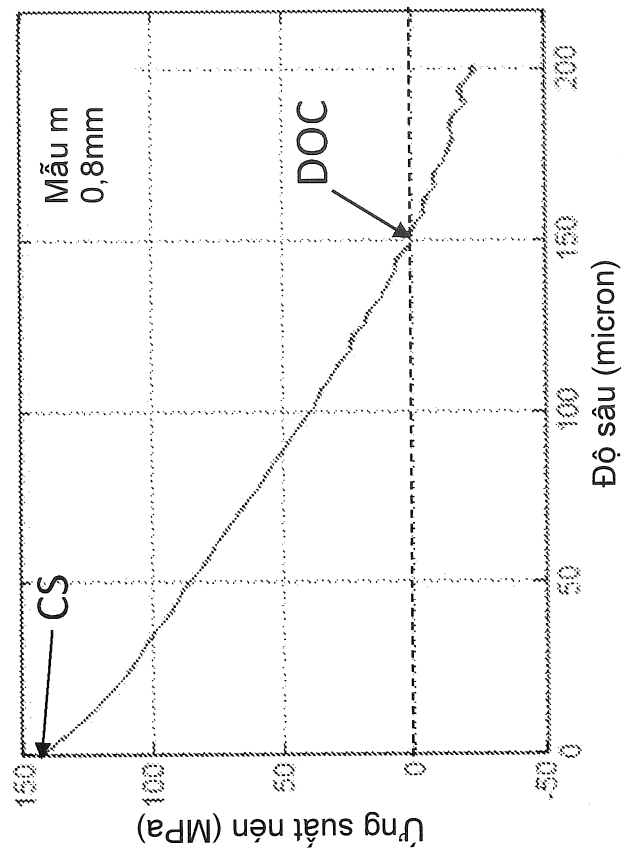
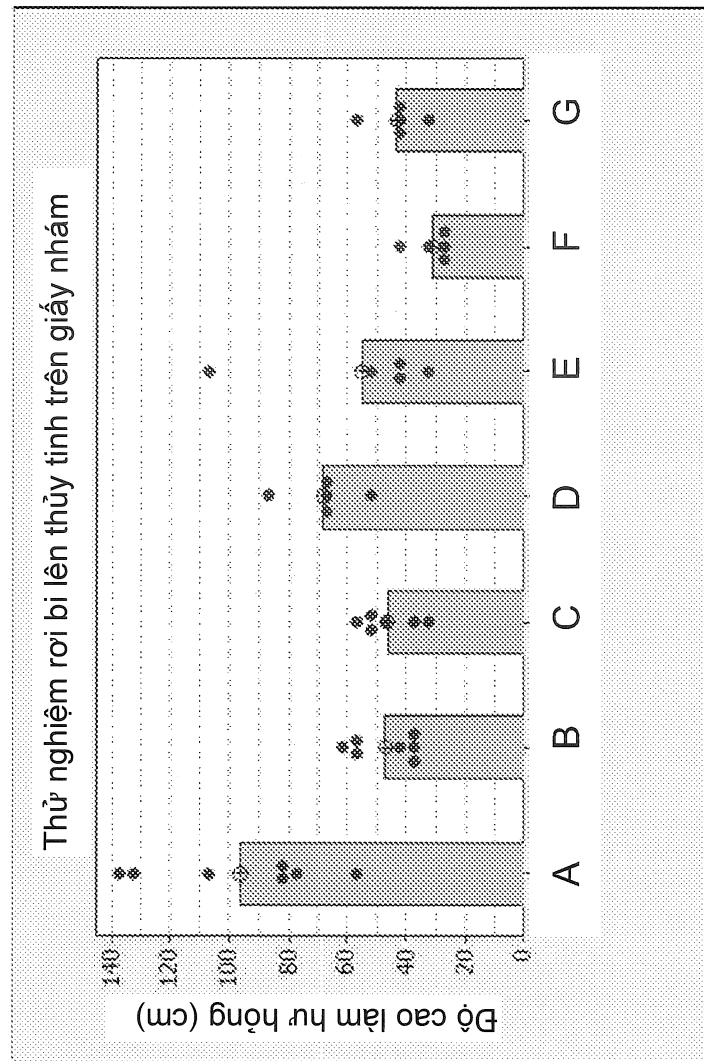


FIG. 18



32/33

FIG. 19

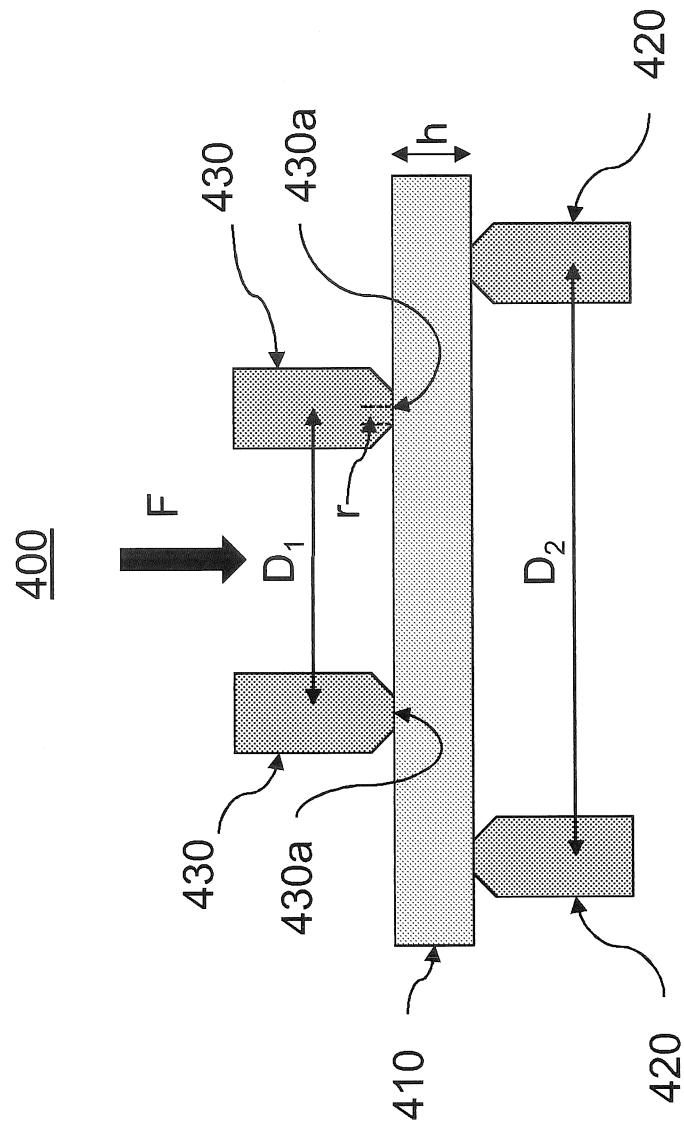


FIG. 20

