

氧化锆对锂铝硅酸盐玻璃化学强化性能的影响

何 进¹, 王明忠¹, 陈志鸿¹, 李书志¹, 许银生², 陆 平²

(1. 咸宁南玻光电玻璃有限公司, 湖北 咸宁 437100; 2. 硅酸盐建筑材料国家重点实验室, 武汉理工大学, 武汉 430070)

摘 要: 采用熔融淬冷法制备了含不同摩尔分数 ZrO_2 的锂铝硅酸盐玻璃, 通过两步化学强化法对玻璃样片进行了化学强化, 研究了 ZrO_2 对玻璃的稳定性、硬度和化学强化效果的影响。结果表明: 随着 ZrO_2 的摩尔分数从 0 增加至 5%, 玻璃化转变温度随之升高, 玻璃稳定无析晶现象。引入适量的 ZrO_2 会促进 $\text{Li}^+ - \text{Na}^+$ 离子交换, 提高应力层深度, 表面压应力随着 ZrO_2 浓度的增加而增加, 并在摩尔分数为 4% 时达到最大值, 为 1 055.6 MPa。中心张应力随着 ZrO_2 浓度的增加先增加后缓慢减小, 表明该系列样品具有较好的抗冲击能力。 ZrO_2 的浓度变化对强化后玻璃的硬度影响较小, 在引入 ZrO_2 后其抗裂性有所降低, 但仍具有较好的抗裂能力。

关键词: 化学强化; 盖板玻璃; 碱铝硅酸盐玻璃; 氧化锆

中图分类号: TQ171 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)02-0372-06

网络出版时间: 2022-01-20



Effect of Zirconia on Mechanical Properties of Chemically Strengthened Lithium Aluminosilicate Glasses

HE Jin¹, WANG Mingzhong¹, CHEN Zhihong¹, LI Shuzhi¹, XU Yinsheng², LU Ping²

(1. Xianning CSG Photovoltaic Glass Co., Ltd., Xianning 437100, Hubei, China; 2. State Key Laboratory of Silicate Materials for Architecture, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: Lithium-aluminosilicate glasses with different zirconia (ZrO_2) concentrations were prepared by a melting-quenching method. Glass slices were treated using a two-step chemical strengthening method below glass transition temperature (T_g). The effect of ZrO_2 addition on the glass stability, hardness and chemical strengthening performance was investigated. The results show that the T_g increases with the increase of ZrO_2 concentration in the range of 0–5% (in mole fraction). The absence of crystallization peaks indicates these glasses are rather stable. An appropriate addition of ZrO_2 can promote the $\text{Li}^+ - \text{Na}^+$ ions exchange and increase the layer depth. The surface compression stress (σ_c) increases with the increase of the ZrO_2 concentration and reaches a maximum value of 1 055.6 MPa at 4% ZrO_2 concentration. The center tension firstly increases and then decreases slightly with the increase of the ZrO_2 concentration, indicating that these glass samples have a good shock resistance. The addition of ZrO_2 has little effect on the hardness of glasses after chemical strengthening. Although the addition of ZrO_2 decreases the crack resistance, these glasses still have a good crack resistance performance after chemical strengthening.

Keywords: chemical strengthening; cover glass; lithium aluminosilicate glass; zirconia

随着信息技术的不断发展, 触屏设备向着大尺寸屏幕、轻薄便携的发展趋势, 玻璃因其在透光性、硬度、化学性能等多方面的优越性能, 成为显示设备必不可少的一部分^[1]。最新的 Corning Gorilla Glass Victus 玻璃的硬度达到 6 380 MPa, 从 2 m 高

处水平跌落在 180 目砂纸上完好无损, 相比第 6 代大猩猩玻璃的抗跌落性能提升了 25%, 抗刮擦性能提升至原来的 2 倍(比其他竞品铝硅玻璃高 4 倍)。与其他玻璃强化方法相比, 化学强化方法处理的超薄玻璃具有更优异的机械性能^[2-5]。化学强化工艺实

收稿日期: 2021-03-15。 修订日期: 2021-06-25。

基金项目: 国家自然科学基金项目(61975156); 咸宁南玻光电玻璃有限公司项目(XNGDJS202007001)。

第一作者: 何 进(1972—), 男, 硕士, 高级工程师。

通信作者: 陆 平(1977—), 男, 博士, 副研究员。

Received date: 2021-03-15. Revised date: 2021-06-25.

First author: HE Jin (1972—), male, Master, Senior Engineer.

E-mail: hej@csholding.com

Correspondent author: LU Ping (1977—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: lupingwh@whut.edu.cn

质是一个热活化互扩散过程。将玻璃沉浸在熔盐中, 在低于玻璃转变温度下玻璃表面半径较小的离子被熔盐中半径较大的离子所置换。由于交换的 2 种离子存在体积差而在玻璃表面产生压应力, 以抑制微裂纹向玻璃内部扩展达到强化玻璃的目的^[6]。表面压应力(σ_c)和应力层深度是评估化学强化玻璃的 2 个重要指标。研究表明只有 σ_c 和应力层深度均较大时, 才能有效地提升机械性能^[7]。传统的一步化学强化工艺存在无法同时提高 σ_c 与应力层深度的矛盾, 因此两步化学强化法得到广泛关注^[8]。

同时, 两步化学强化法的关键是残余压应力需在玻璃表面以下某个深度达到最大值, 同时表面和该最大值之间的残余应力分布梯度应足够大^[9]。美国康宁公司及中国深圳东丽华科技公司研制出更适合两步化学强化法的锂铝硅酸盐($\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$)玻璃体系, 其力学性能较高铝硅酸盐玻璃明显增强^[10]。目前通过改进离子交换过程来提高玻璃性能的方式相对成熟, 通过优化玻璃组成提高玻璃本征力学强度或可进一步提升玻璃机械性能^[11]。 ZrO_2 是一种良好的成核剂, 常用做硅酸盐玻璃的晶核剂, 但在铝硅酸盐玻璃体系中, ZrO_2 含量较低时玻璃结晶的可能性较小^[12-13]。同时, Zr^{4+} 的引入可以提高玻璃的机械强度^[12-15], 但组分中 ZrO_2 的含量过高会导致玻璃黏度增大, 提高了熔制温度。因此, 优化 ZrO_2 浓度对研究高强玻璃具有重要意义。

采用熔融淬冷法制备了不同 ZrO_2 浓度的锂铝硅酸盐玻璃(ZA 玻璃), 通过 DSC 曲线确定 ZA 系列玻璃的玻璃化转变温度 T_g , 并在低于玻璃 T_g 温度下对其进行两步离子交换增强处理。通过分析强化处理后玻璃的 σ_c 、Vickers 硬度(H_V)、 Li^+-Na^+ 交换深度(d_c)和 Na^+-K^+ 交换深度(d_l)等参数, 研究了 ZrO_2 对锂铝硅酸盐玻璃的增强效果, 最后通过 Weibull 函数拟合开裂概率评估了其抗裂性。

1 实验

1.1 玻璃制备

通过熔融淬冷法制备碱铝硅酸盐玻璃, 摩尔组成为 $64.15\text{SiO}_2-(13.33-x)\text{Al}_2\text{O}_3-x\text{ZrO}_2-0.6\text{B}_2\text{O}_3-10\text{Li}_2\text{O}-10\text{Na}_2\text{O}-0.43\text{K}_2\text{O}-1.49\text{MgO}$ ($x=0, 1, 2, 3, 4, 5$), 按照 ZrO_2 的含量, 依次编号为 ZA- x ($x=0, 1, 2, 3, 4, 5$)。所用原料均采购自国药集团化学试剂有限公司, 分析纯。其中 B_2O_3 、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 分别通过 H_3BO_3 、 Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 引

入。根据设计的玻璃化学组成, 按照原料配比进行称料, 用玛瑙研钵充分研磨, 后转移至铂铑合金坩埚置于 $1620\text{ }^\circ\text{C}$ 高温炉熔制 4 h 。首先制备直接淬冷样品, 用于测试各组分的 DSC 曲线, 确定其玻璃化转变温度 T_g 。而后在提前预热的模具上浇铸成型, 再送入 $T_g-10\text{ }^\circ\text{C}$ 马弗炉内保温 2 h , 随后以 $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 缓慢冷却至室温进行退火, 从而获得大块退火玻璃。退火后的玻璃经切割、研磨和抛光制成 $40\text{ mm}\times 25\text{ mm}\times 2\text{ mm}$ 的玻璃薄片用于化学强化。

1.2 样品化学强化

采用两步化学强化法对玻璃样品进行强化。第 1 步: Li^+-Na^+ 交换。将样品与 NaNO_3 和 KNO_3 熔盐(质量比为 1:1)一起放入中温炉中升温, 至 $395\text{ }^\circ\text{C}$ 时迅速将样品玻璃放入熔盐中进行化学强化, 强化时间 4 h 。第 2 步: Na^+-K^+ 交换。过程与第 1 步基本相同, 熔盐为 KNO_3 , 在 $385\text{ }^\circ\text{C}$ 强化温度下强化 3.5 h 后将样品冷却至室温, 用去离子水将样品清洗, 烘干以备测试。

1.3 样品表征

采用耐驰 STA449F3 综合热分析仪测试各组分的热力学数据, 升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 测试范围为 $40\sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$, 气氛选择为氩气, 采用铂金坩埚测试。所用样品为直接淬冷样中挑选出合适大小的样品, 抛光成 40 mg 左右的玻璃小圆片。

采用散乱光弹性应力仪 SLP-2000 和表面应力仪 FSM-6000LE 表征其 d_c 、 d_l 、 σ_c 等化学强化特征参数, 应力值的测量精度为 $\pm 20\text{ MPa}$, 深度的精确度为 $\pm 5\text{ }\mu\text{m}$ 。

使用显微硬度测试仪(Q10A+, QNESS, 奥地利)测量化学强化后的玻璃样品的维氏硬度 H_V 。为了确定 ZA 系列的 H_V , 在 ZA 系列样品上, 按照载荷从小到大, 0.98 、 1.96 、 2.94 、 4.98 、 9.80 、 19.60 、 29.40 、 49.00 、 98.00 N , 分别停留 10 s , 在每个压痕载荷下分别测试 10 次, 最后根据公式 $H_V=2P\sin(\alpha/2)/d^2$ (P 和 d 分别表示载荷和凹入对角线长度, α 为压头相对面夹角)计算出 10 个压痕的统计平均值。

为了衡量对径向裂纹的抗裂性(C_R), 即压痕开裂阻力, 定义为产生两个径向(中间)裂纹所需的平均载荷或与 50% 的开裂概率相关。将压痕的裂纹数之和除以压痕的总角数(每个压痕有 4 个角), 根据各种特定载荷下产生裂痕的概率, 通过在最大误差 $\pm 0.5\text{ N}$ 内使用一定的 Weibull 函数拟合开裂概率来获得开裂概率曲线^[16-18]。

2 结果与讨论

2.1 差热分析

图 1 为 ZA-x 系列的 DSC 曲线。发现随着 ZrO_2 含量的增加, T_g 从 502.1°C 增加到 539.4°C , 各种组成玻璃的 DSC 曲线上均未观察到析晶放热峰, 表明各组成玻璃具有良好的稳定性。 T_g 为与黏度相关的一个参数, 引入 ZrO_2 后, 在玻璃中主要以阴离子团形式积聚, 增加了网络结构的聚合程度, 从而使内部结构开始运动所需要的热能更高, 即运动所需的温度随之增加^[13, 19–21]。

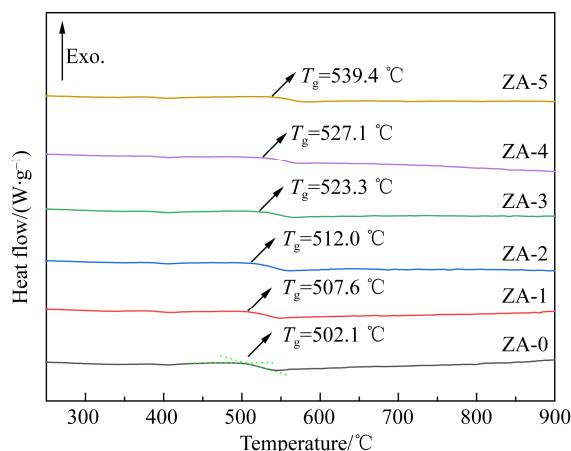


图 1 ZA 系列玻璃样品的 DSC 曲线
Fig. 1 DSC curves of ZA glass samples

2.2 ZrO_2 浓度对表面应力及应力层深度的影响

如图 2 和表 1 所示, 初始组分 ZA-0 玻璃样品经一步强化后, 其 Li^+-Na^+ 交换后 d_c 高达 $182.5\ \mu\text{m}$, σ_c 为 $883\ \text{MPa}$ 。随着 ZrO_2 逐渐取代 Al_2O_3 , d_c 先上升后下降, 在 ZrO_2 摩尔分数为 1% 时达到极值, 为 $189.6\ \mu\text{m}$, 与康宁专利采用的钠铝硅酸盐玻璃的 d_1 相当($195\ \mu\text{m}$)^[20]。表明 ZrO_2 的引入对 Li^+-Na^+ 的交换影响较大, 适量的 ZrO_2 会促进其交换, 提高 d_c , 但随着引入的 ZrO_2 增多, 一方面形成的玻璃结构对 Li^+-Na^+ 的交换起到了抑制作用, 另一方面 Al_2O_3 含量降低, Li^+ 与 Si^{4+} 通过非桥氧连接限制了 Li^+ 的扩散导致 d_c 降低^[19]。同时, 从表 1 可知, 经两步强化后 Na^+-K^+ 交换后的 d_1 随着 ZrO_2 的引入无明显变化, 这主要是因为含 Li^+ 玻璃的第 2 步化学强化集中在玻璃表面。

随着 ZrO_2 浓度的增加, 经一步强化后, σ_c 值先增加后减小, 在引入 ZrO_2 的摩尔分数为 1% 时, 达到最高值为 $402.7\ \text{MPa}$ 。经两步强化后, σ_c 在 ZrO_2 摩尔分数为 4% 时达到最大值, 为 $1\ 055.6\ \text{MPa}$, 高

于 GG6 ($800\ \text{MPa}$), Xsensation ($850\ \text{MPa}$), 与 DT-Pro ($1\ 100\ \text{MPa}$) 相当^[22], 表明该组分玻璃是优秀的盖板玻璃候选材料。 ZrO_2 的引入明显提高了 σ_c , 说明引入 ZrO_2 后促进了表层 Na^+-K^+ 的交换, 但并没有促使 K^+ 将内部的 Na^+ 的交换出来。含有 ZrO_2 的玻璃网络结构对半径较大的 K^+ 起到了一定的阻碍作用。从表 1 可见: 该系列玻璃的中心张应力(σ_t)较小, 尽管引入 ZrO_2 后, σ_t 有所增加, 但增加的幅度较小; 当进一步增加掺入 ZrO_2 的浓度, 发现 σ_t 的值有所减小, 表明该系列样品具有较好的抗冲击能力^[23]。

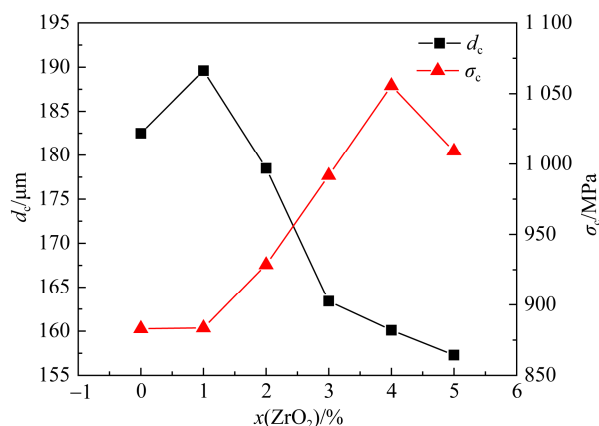


图 2 不同 ZrO_2 浓度的 ZA 玻璃样品化学强化后的 d_c 和 σ_c
Fig. 2 Depth of compression (d_c) and compression stress (σ_c) of ZA glass samples with different ZrO_2 concentration after chemical strengthening

表 1 ZA 玻璃样品化学强化后的 d_c , σ_c 和 σ_t
Table 1 d_c , σ_c , and center tension (σ_t) values of ZA glass samples after chemical strengthening

Sample	$d_c/\mu\text{m}$	$d_c(50)/\mu\text{m}$	$\sigma_c(\text{Na})/\text{MPa}$	$d_1/\mu\text{m}$	σ_c/MPa	σ_t/MPa
ZA-0	182.5	108.7	369.1	6.3	883.0	35.8
ZA-1	189.6	92.3	402.7	6.1	893.5	39.1
ZA-2	178.5	92.3	370.1	6.0	928.5	37.5
ZA-3	163.4	98.0	292.9	5.9	991.8	34.3
ZA-4	160.1	102.4	279.5	6.0	1 055.6	32.7
ZA-5	157.3	95.4	255.3	6.3	1 009.2	33.4

$\sigma_c(\text{Na})$ is the σ_c after the Li^+-Na^+ ion-exchange; $d_c(50)$ is d_c at the half value of $\sigma_c(\text{Na})$; ZA-x is $64.15\text{SiO}_2-(13.33-x)\text{Al}_2\text{O}_3-x\text{ZrO}_2-0.6\text{B}_2\text{O}_3-10\text{Li}_2\text{O}-10\text{Na}_2\text{O}-0.43\text{K}_2\text{O}-1.49\text{MgO}$.

2.3 硬度分析

表 2 列出了离子强化后 ZA 系列样品在 8 个载荷下压痕的硬度平均值以及其标准误差值, 发现在同一载荷下, 随着 ZrO_2 逐步取代 Al_2O_3 , 化学强化后的各组分玻璃的硬度值变化幅度较小, 表明 ZrO_2 浓度变化对玻璃硬度影响较小。同时, 发现在使用小载荷 $2.94\ \text{N}$ 所测试的 H_V 值高于使用载荷为 $4.98\ \text{N}$ 的 H_V 值, 这可能是由于大的载荷造成应力层破损

引起的。

图 3 为样品 ZA-0 和 ZA-1 在化学强化前后硬度随载荷的变化。由图 3 可以看出, ZA-0 样品未强化时 H_V 从 6.75 GPa (载荷 0.98 N) 下降到 5.84 GPa (载荷 29.40 N), 化学强化后 H_V 从 7.56 GPa (载荷 0.98 N) 下降到 5.90 GPa (载荷 98.00 N)。ZA-1 样品未强化

时 H_V 从 6.49 GPa (载荷 0.98 N) 下降到 5.94 GPa (载荷 9.80 N), 强化后 H_V 从 7.54 GPa (载荷 0.98 N) 下降到 6.13 GPa (载荷 98.00 N)。从图 3 还可以看出, 强化后 ZA-0 (IO) 和 ZA-1 (IO) 在各载荷下的 H_V 值均高于未强化 ZA-0 和 ZA-1 的 H_V , 表明化学强化明显地提高了 ZA 玻璃体系的硬度。

表 2 ZA 系列玻璃化学强化后在不同载荷下的 H_V

Table 2 Vickers hardness (H_V) of ZA glass samples after chemical strengthening with different loads H_V /GPa							
Sample No.	0.98 N	1.96 N	2.94 N	4.98 N	9.80 N	19.60 N	29.40 N
ZA-0	7.56±0.04	7.16±0.09	6.95±0.05	6.79±0.02	6.46±0.04	6.04±0.02	5.90±0.02
ZA-1	7.54±0.02	7.26±0.03	6.97±0.01	6.67±0.02	6.54±0.00	6.30±0.02	6.13±0.01
ZA-2	7.55±0.04	7.25±0.05	6.96±0.04	6.85±0.03	6.59±0.01	6.34±0.02	6.30±0.02
ZA-3	7.38±0.02	7.27±0.02	7.11±0.02	6.84±0.05	6.66±0.01	6.48±0.02	6.30±0.01
ZA-4	7.55±0.03	7.18±0.03	7.08±0.01	6.81±0.03	6.60±0.02	6.49±0.02	6.34±0.01
ZA-5	7.50±0.04	7.14±0.01	7.07±0.03	6.78±0.02	6.64±0.03	6.5±0.03	6.32±0.03

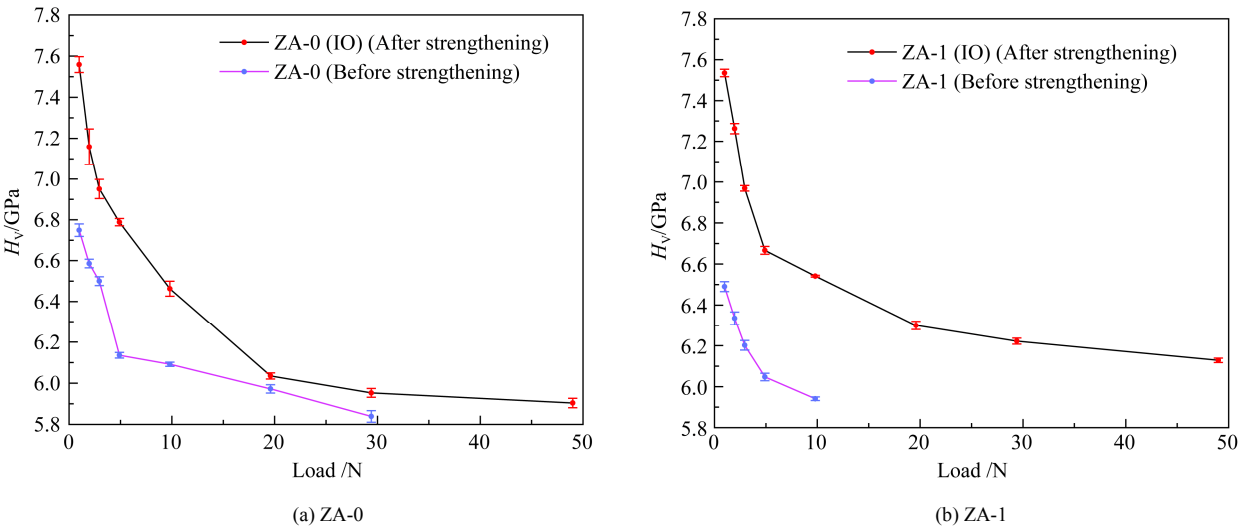
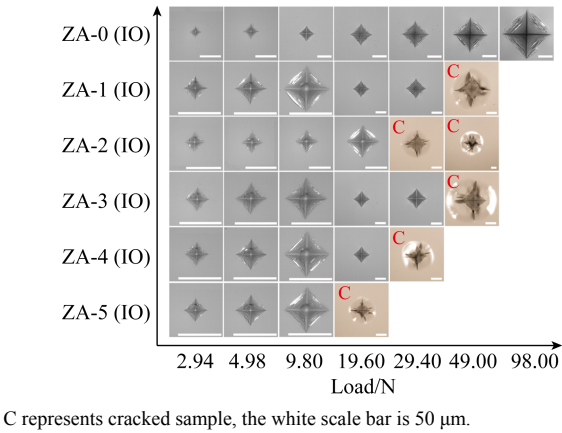


图 3 离子交换前后的 H_V 随载荷的变化
Fig. 3 H_V of samples before and after chemical strengthening

2.4 抗裂性分析

图 4 为在各种载荷下化学强化后 ZA 玻璃上的 Vickers 压痕。随着 ZrO_2 取代 Al_2O_3 的增加, 出现裂纹时对应的载荷减小, 表面玻璃抗裂性降低, 在掺入 ZrO_2 的摩尔分数为 1%、2%、3%、4%、5% 时都能观察到明显的径向裂纹行为。对于未掺入 ZrO_2 的玻璃, 当载荷达到 98 N, 超过 50% 的压痕未观察到明显的裂纹, 表明未掺入 ZrO_2 的 ZA-0(IO) 玻璃具有较强耐径向开裂的能力, 这主要是因为玻璃网络结构中 Al_2O_3 的减少增加了玻璃中非桥氧的数量, ZrO_2 以阴离子团积聚从而降低玻璃本征网络强度^[12-14, 19]。



C represents cracked sample, the white scale bar is 50 μm .

图 4 离子交换后的 ZA 玻璃的维氏压痕印记
Fig. 4 Microscope images of Vickers indentation after ion exchange

图 5 为化学强化后的 ZA 玻璃在不同载荷下的开裂概率。随着 ZrO_2 增加, 50%开裂概率对应的载荷 F_c , 即 F_c 逐渐减小。从图 6 可知, 当掺入 ZrO_2 的摩尔分数为 1% 时, F_c 急剧减小, 从 108.87 N ($x=0$) 减小到 47.87 N, 减小了约 56%。随着 ZrO_2 浓度继续增加, F_c 减小幅度变小, 当 ZrO_2 的摩尔分数为 5% 时, F_c 为 20.27 N。虽然随着 ZrO_2 浓度的逐渐增加, F_c 逐渐减小, 但是 F_c 仍保持较大的值, 表明 ZA-x 系列仍具有较好的耐径向开裂的能力。

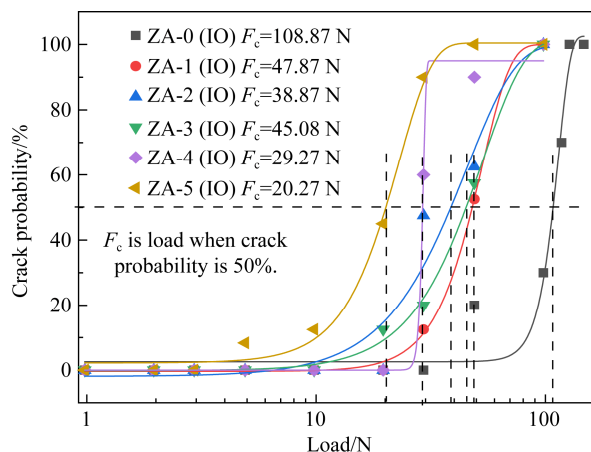


图 5 离子交换后的 ZA 玻璃在不同载荷的开裂概率
Fig. 5 Crack probability of ZA glasses after ion-exchange under different loads

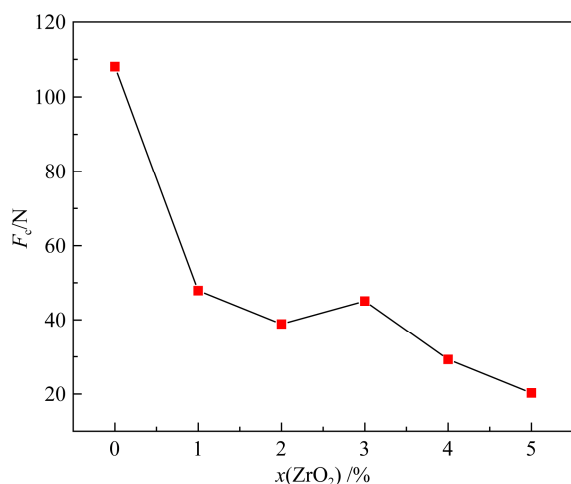
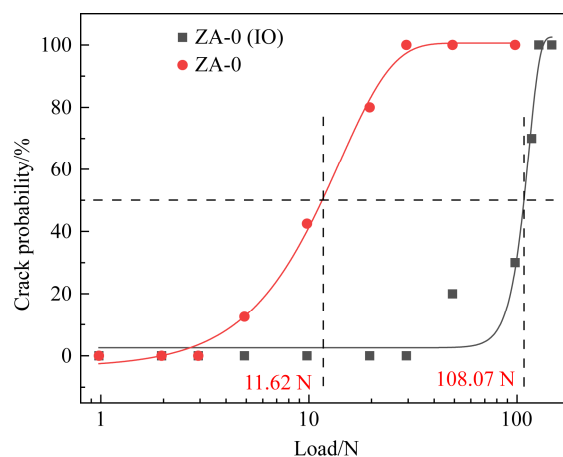
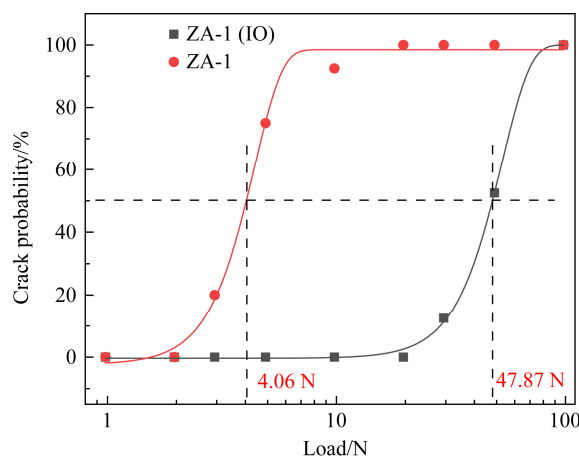


图 6 离子交换后的 ZA 玻璃 F_c 随 ZrO_2 浓度变化
Fig. 6 Dependence of F_c on ZrO_2 concentration of ZA glasses after ion-exchange

如图 7 所示, 经化学强化后, 出现开裂的载荷提高, ZA-0 样品的 F_c 值从 11.62 N 增加至 108.07 N, 增加了 9.3 倍, ZA-1 的 F_c 值从 4.06 N 增加至 47.87 N, 增加了 11.8 倍, 说明化学强化能大幅度提高 ZA-x 系列玻璃的耐径向开裂的能力。



(a) ZA-0



(b) ZA-1

图 7 ZA 系列样品离子强化前后的开裂概率

Fig. 7 Crack probability of ZA glass samples before and after ion-exchange

3 结论

随着 ZrO_2 的摩尔分数从 0 增加至 5%, 玻璃化转变温度从 502.1 °C 增加至 539.4 °C, 差热曲线上未观察到析晶峰, 说明该系列玻璃具有良好的稳定性。引入适量的 ZrO_2 会促进 Li^+ - Na^+ 交换, 提高应力层深度, 表面压应力随着引入的 ZrO_2 的增加并在摩尔分数为 4% 时达到极值, 为 1 055.6 MPa。引入 ZrO_2 的锂铝硅酸盐玻璃中心张应力较小, 表明该系列样品具有较好的抗冲击能力。 ZrO_2 的浓度变化对硬度影响较小, 而引入 ZrO_2 后抗裂性有所降低, 但仍具有较好的抗裂能力。该系列玻璃在盖板玻璃领域具有优秀的应用前景。

参考文献:

- [1] GAO J, KIM H, KIM J, et al. Enhancing cover glass fracture resistance for hand-held devices with PEALD-based Al_2O_3 coating[J]. Ceram Int,

- 2019, 45(15): 19496–19503.
- [2] GY R. Ion exchange for glass strengthening[J]. *Mater Sci Eng B*, 2008, 149(2): 159–165.
- [3] VARSHNEYA A K. Chemical strengthening of glass: lessons learned and yet to be learned[J]. *Int J Appl Glass Sci*, 2010, 1(2): 131–142.
- [4] KARLSSON S, JONSON B, STALHANDSKE C. The technology of chemical glass strengthening-a review[J]. *Glass Technol-Part A*, 2010, 51(2): 41–54.
- [5] VARSHNEYA A K, BIHUNIAK P P. Cover screens or personal electronic devices strengthened glass or sapphire?[J]. *Am Ceram Soc Bull*, 2017, 96(5): 20–25.
- [6] 胡伟, 覃文城, 谈宝权, 等. 单步法二元离子交换对锂铝硅酸盐玻璃化学强化的影响[J]. *硅酸盐通报*, 2018, 37(10): 3223–3227.
HU Wei, QIN Wencheng, TAN Baoquan, et al. *Bull Chin Ceram Soc* (in Chinese), 2018, 37(10): 3223–3227.
- [7] 邹世锋. 铝硅酸盐玻璃离子交换增强行为的研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2014.
ZOU Shifeng. The study on ion-exchange strengthened behavior of aluminosilicate glass (in Chinese, dissertation). Wuhan: Wuhan University of Technology, 2014.
- [8] 胡伟, 谈宝权, 覃文城, 等. 化学强化玻璃的发展现状及研究展望[J]. *玻璃与搪瓷*, 2018, 46(3): 44–50.
HU Wei, TAN Baoquan, QIN Wencheng, et al. *Glass Enamel* (in Chinese), 2018, 46(3): 44–50.
- [9] SGLAVO V M, LARENTIS L, GREEN D J. Flaw-insensitive ion-exchanged glass: I, theoretical aspects[J]. *J Am Ceram Soc*, 2001, 84: 1827–1831.
- [10] SUZDAL'TSEV E I, KHARITONOV D V, ANASHKINA A A, et al. Structure formation and phase composition of lithium aluminosilicate system modified with SiO₂ additions[J]. *Refract Ind Ceram*, 2012, 52(5): 335–339.
- [11] 王明忠, 梁新辉, 宋占财, 等. 锂铝硅酸盐玻璃的化学强化工艺参数研究[J]. *玻璃搪瓷与眼镜*, 2021, 49(2): 18–22.
WANG Mingzhong, LIANG Xinhui, SONG Zhancai, et al. *Glass Enamel Ophthalm Opt* (in Chinese), 2021, 49(2): 18–22.
- [12] 田英良, 孙诗兵, 张港, 等. 锆质铝硅酸盐玻璃[P]. CN patent, 101575167. 2009–11–11.
TIAN Yingliang, SUN Shibing, ZHANG Gang, et al. Zirconia aluminosilicate glass (in Chinese). CN Patent, 101575167, 2009–11–11.
- [13] 田英良, 杨宝瑛, 孙诗兵, 等. 一种含有氧化铝和氧化锆的碱硅玻璃[P]. CN Patent, 107540211A. 2018–01–05.
TIAN Yingliang, YANG Baoying, SUN Shibing, et al. R₂O–SiO₂ glass containing alumina and zirconia (in Chinese). CN Patent, 107540211A. 2018–01–05.
- [14] 朱钦堪, 王焕平, 高任, 等. ZrO₂ 掺杂对 CaO–Al₂O₃–SiO₂ 系玻璃结构和机械性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2017, 45(10): 1510–1515.
ZHU Qingong, WANG Huanping, GAO Ren, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2017, 45(10): 1510–1515.
- [15] 唐波, 李波. ZrO₂ 掺杂对钽硼硅系微晶玻璃性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2014(8): 1650–1655.
TANG Bo, LI Bo. *J Chin Ceram Soc*, 2014(8): 1650–1655.
- [16] DATSIU K C, OVEREND M. Weibull parameter estimation and goodness-of-fit for glass strength data[J]. *Struct Saf*, 2018, 73: 29–41.
- [17] KLEIN C A. Flexural strength of infrared-transmitting window materials: bimodal Weibull statistical analysis[J]. *Opt Eng*, 2011, 50(2): 023402.
- [18] LEI Weisheng, YU Zhishui, ZHANG Peilei, et al. Standardized Weibull statistics of ceramic strength[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(4): 4972–4993.
- [19] LIN C C, SHEN P, CHANG H M, et al. Composition dependent structure and elasticity of lithium silicate glasses: Effect of ZrO₂ additive and the combination of alkali silicate glasses[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2006, 26(16): 3613–3620.
- [20] FERNANDES H R, TULYAGANOV D U, FERREIRA J M F. The role of P₂O₅, TiO₂ and ZrO₂ as nucleating agents on microstructure and crystallization behaviour of lithium disilicate-based glass[J]. *J Mater Sci*, 2013, 48(2): 765–773.
- [21] APEL E, VAN'T HOEN C, RHEINBERGER V, et al. Influence of ZrO₂ on the crystallization and properties of lithium disilicate glass-ceramics derived from a multi-component system[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2007, 27(2): 1571–1577.
- [22] 陈志鸿, 刘建党, 戴斌. 国内高铝盖板玻璃行业现状浅析[J]. *玻璃*, 2019, 46(10): 21–26.
CHEN Zhihong, LIU Jiandang, DAI Bin. *Glass* (in Chinese), 2019, 46(10): 21–26.
- [23] 王承遇, 卢琪. 用二步法离子交换对手机玻璃面板进行强化和钢化[J]. *玻璃与搪瓷*, 2017, 45(2): 42–46.
WANG Chengyu, LU Qi. *Glass Enamel* (in Chinese), 2017, 45(2): 42–46.