



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104591538 A

(43) 申请公布日 2015. 05. 06

(21) 申请号 201410815759. 5

(22) 申请日 2014. 12. 23

(71) 申请人 中国南玻集团股份有限公司

地址 518047 广东省深圳市南山区蛇口工业
区工业六路口

(72) 发明人 戴斌 肖子凡

(74) 专利代理机构 广州华进联合专利商标代理
有限公司 44224

代理人 生启

(51) Int. Cl.

C03C 3/087(2006. 01)

C03C 3/076(2006. 01)

C03C 3/085(2006. 01)

C03B 27/03(2006. 01)

权利要求书2页 说明书11页

(54) 发明名称

铝硅酸盐玻璃、铝硅酸盐玻璃的强化方法及
强化玻璃

(57) 摘要

本发明提供一种铝硅酸盐玻璃、铝硅酸盐玻璃的强化方法及强化玻璃。一种铝硅酸盐玻璃,按照摩尔百分比含量包括如下组分:60%~70%的 SiO_2 ,13%~20%的 Al_2O_3 ,0~1%的 Li_2O ,8%~17%的 Na_2O ,0%~5%的 K_2O ,0~2%的 CaO ,0~7%的 MgO 及0~2%的 ZrO_2 ,所述 Li_2O 、 Na_2O 及 K_2O 的总摩尔含量为 $\Sigma\text{R}_2\text{O}$,所述 SiO_2 和 Al_2O_3 的总摩尔含量为 ΣXO ,其中, $\Sigma\text{R}_2\text{O}$ 为12%~17%, $\Sigma\text{XO}-\Sigma\text{R}_2\text{O}$ 为60%~74%。上述铝硅酸盐玻璃可以在较高温度下进行化学强化。

1. 一种铝硅酸盐玻璃,其特征在于,按照摩尔百分比含量包括如下组分:

60%~70%的 SiO_2 ,13%~20%的 Al_2O_3 ,0~1%的 Li_2O ,8%~17%的 Na_2O ,0%~5%的 K_2O ,0~2%的 CaO ,0~7%的 MgO 及0~2%的 ZrO_2 ,所述 Li_2O 、 Na_2O 及 K_2O 的总摩尔含量为 $\Sigma\text{R}_2\text{O}$,所述 SiO_2 和 Al_2O_3 的总摩尔含量为 ΣXO ,其中, $\Sigma\text{R}_2\text{O}$ 为12%~17%, $\Sigma\text{XO}-\Sigma\text{R}_2\text{O}$ 为60%~74%。

2. 根据权利要求1所述的铝硅酸盐玻璃,其特征在于,

$\varphi=(1.3643\text{Al}_2\text{O}_3-0.1199\text{Li}_2\text{O}-0.3911\text{Na}_2\text{O}-0.4082\text{K}_2\text{O}+0.3068\text{CaO}-0.1571\text{MgO}+1.3517\text{ZrO}_2)/\text{SiO}_2$, 式中每种组分均代表该组分的摩尔百分含量, $0.21 \leq \varphi \leq 0.43$ 。

3. 根据权利要求2所述的铝硅酸盐玻璃,其特征在于,所述铝硅酸盐玻璃的应力松弛系数 $\omega \geq 0.9$,其中 $\omega = \text{CS}_8/\text{CS}_4$, CS_4 与 CS_8 分别代表铝硅酸盐玻璃在相同的离子交换温度下进行4h与8h离子交换后的表面压应力。

4. 根据权利要求1所述的铝硅酸盐玻璃,其特征在于,按照摩尔百分比含量包括如下组分:62%~70%的 SiO_2 ,15%~20%的 Al_2O_3 ,0.2~1%的 Li_2O ,9%~17%的 Na_2O ,1%~5%的 K_2O ,1~2%的 CaO ,2~7%的 MgO 及1~2%的 ZrO_2 ,所述 Li_2O 、 Na_2O 及 K_2O 的总摩尔含量为 $\Sigma\text{R}_2\text{O}$,所述 SiO_2 和 Al_2O_3 的总摩尔含量为 ΣXO ,其中, $\Sigma\text{R}_2\text{O}$ 为12%~17%, $\Sigma\text{XO}-\Sigma\text{R}_2\text{O}$ 为63%~74%。

5. 根据权利要求1所述的铝硅酸盐玻璃,其特征在于,62%~65%的 SiO_2 ,13%~15%的 Al_2O_3 ,0.2~0.5%的 Li_2O ,9%~11.2%的 Na_2O ,1%~3%的 K_2O ,0.5~1.2%的 CaO ,2~5%的 MgO 及0.6~1.4%的 ZrO_2 ,所述 Li_2O 、 Na_2O 及 K_2O 的总摩尔含量为 $\Sigma\text{R}_2\text{O}$,所述 SiO_2 和 Al_2O_3 的总摩尔含量为 ΣXO ,其中, $\Sigma\text{R}_2\text{O}$ 为13.1%~15%, $\Sigma\text{XO}-\Sigma\text{R}_2\text{O}$ 为63%~69.4%。

6. 根据权利要求1所述的铝硅酸盐玻璃,其特征在于,按照摩尔百分比含量包括如下组分:

按照摩尔百分比含量包括如下组分:65%~68%的 SiO_2 ,15%~18%的 Al_2O_3 ,0.5~0.8%的 Li_2O ,10%~14%的 Na_2O ,2%~4%的 K_2O ,0.8~1.5%的 CaO ,2~5%的 MgO 及0.5~1.4%的 ZrO_2 ,所述 Li_2O 、 Na_2O 及 K_2O 的总摩尔含量为 $\Sigma\text{R}_2\text{O}$,所述 SiO_2 和 Al_2O_3 的总摩尔含量为 ΣXO ,其中, $\Sigma\text{R}_2\text{O}$ 为14%~16%, $\Sigma\text{XO}-\Sigma\text{R}_2\text{O}$ 为65%~70%。

7. 根据权利要求1所述的铝硅酸盐玻璃,其特征在于,按照摩尔百分比含量包括如下组分:

68%~70%的 SiO_2 ,17%~20%的 Al_2O_3 ,0.8~1%的 Li_2O ,13.6%~17%的 Na_2O ,3.5%~5%的 K_2O ,1.5~2%的 CaO ,5~7%的 MgO 及1.4~2%的 ZrO_2 ,所述 Li_2O 、 Na_2O 及 K_2O 的总摩尔含量为 $\Sigma\text{R}_2\text{O}$,所述 SiO_2 和 Al_2O_3 的总摩尔含量为 ΣXO ,其中, $\Sigma\text{R}_2\text{O}$ 为15%~17%, $\Sigma\text{XO}-\Sigma\text{R}_2\text{O}$ 为70.2%~74%。

8. 一种铝硅酸盐玻璃的强化方法,其特征在于,包括以下步骤:

对权利要求1~7任一项所述的铝硅酸盐玻璃进行预热,使所述铝硅酸盐玻璃的温度为415℃~530℃;

将所述铝硅酸盐玻璃浸入435℃~550℃的熔盐中进行离子交换得到强化玻璃;及
除去所述强化玻璃表面的熔盐。

9. 根据权利要求 3 所述的铝硅酸盐玻璃的强化方法,其特征在于,所述除去所述熔盐的操作具体为:将所述强化玻璃从所述熔盐中取出并放入温度为 $415^{\circ}\text{C} \sim 530^{\circ}\text{C}$ 的预热炉中随炉冷却到室温后进行超声清洗以除去所述铝硅酸盐玻璃表面残留的熔盐。

10. 一种采用权利要求 8~9 任一项所述的铝硅酸盐玻璃的强化方法制备的强化玻璃。

铝硅酸盐玻璃、铝硅酸盐玻璃的强化方法及强化玻璃

技术领域

[0001] 本发明涉及一种铝硅酸盐玻璃、铝硅酸盐玻璃的强化方法及强化玻璃。

背景技术

[0002] 近年来,智能手机、平板电脑等设备不断普及,而且呈现出薄型化和轻量化的发展趋势。薄型化会带来的一个问题是,玻璃的强度会随着厚度的减小而下降。为了能够满足使用的要求,必须使显示用的玻璃在小的厚度下仍具有高的强度。为了达到这一目的,需要对玻璃进行强化。

[0003] 目前,在所用铝硅酸盐玻璃的组成中,为了保证离子交换能力并考虑到玻璃的熔融性、成形性、耐失透性等因素,碱金属氧化物的含量较高。对铝硅酸盐玻璃进行强化时,由于玻璃较薄,采用物理强化的效果不显著,故一般选择化学强化法。

[0004] 用作盖板玻璃的主要为经化学强化的铝硅酸盐玻璃,其 Al_2O_3 的摩尔分数一般为 $8\% \sim 17\%$,常采用的离子交换温度为 $350^\circ\text{C} \sim 430^\circ\text{C}$,时间为 $4 \sim 10\text{h}$,表面压应力为 $400\text{MPa} \sim 800\text{MPa}$,离子交换深度为 $20\mu\text{m} \sim 80\mu\text{m}$ 。

[0005] 在不考虑其它因素的情况下,玻璃表层的离子浓度和扩散深度应该是随时间的增加而增加的,玻璃的表面压应力也应该随之增加。但是,由于玻璃是非晶态材料,在高温下存在应力松弛现象,这一现象在整个离子交换过程中一直存在。在离子交换初期,由于玻璃表面与熔盐的界面上的液相(熔盐)与固相(玻璃)的浓度差比较大,传质推动力大,离子扩散容易进行。随着时间的推移,这种传质速度将随着大半径离子在玻璃表面的聚集而下降,在恒温下应力松弛的速度是基本不变的,当扩散离子产生的应力小于应力松弛消耗的应力时,对玻璃的强化将产生不利影响。因此,在恒温条件下,在压应力-时间曲线上会出现极大值。这样就带来了以下问题。

[0006] 由于离子交换温度被限制在较低的范围内($350^\circ\text{C} \sim 430^\circ\text{C}$),一方面当需要取得较大的离子交换深度时,所需时间较长(典型的为 $4\text{h} \sim 10\text{h}$),效率不高;另一方面,离子交换时间长又易引起“应力松弛”效应,从而导致某些表面压应力与交换深度的组合可能无法达到(即其中一者达到指定值时另一者无法满足要求),其表面压应力-离子交换时间曲线上出现极值,对于现有铝硅酸盐玻璃,极值点对应的时间一般在 $3\text{h} \sim 5\text{h}$,随后表面压应力随时间延长降低,当继续延长离子交换时间 $2\text{h} \sim 3\text{h}$ 时,应力发生明显松弛,表面压应力降低 $20\% \sim 30\%$,对其应用范围造成影响。

[0007] 应力松弛主要与两个条件有关,一个是温度,另一个是玻璃的化学组成,应力松弛是不可避免的,但是可以通过调整玻璃的化学组成来减弱其影响。

发明内容

[0008] 基于此,有必要提供一种能在较高温度下进行化学强化的铝硅酸盐玻璃、铝硅酸盐玻璃的强化方法及得到的强化玻璃,该铝硅酸盐玻璃即使进行长时间离子交换,其表面压应力也不会显著松弛,而离子交换深度却能增加。

[0009] 一种铝硅酸盐玻璃,按照摩尔百分含量计包括如下组分:

[0010] 60%~70%的 SiO_2 ,13%~20%的 Al_2O_3 ,0~1%的 Li_2O ,8%~17%的 Na_2O ,0%~5%的 K_2O ,0~2%的 CaO ,0~7%的 MgO 及0~2%的 ZrO_2 ,所述 Li_2O 、 Na_2O 及 K_2O 的总摩尔含量为 $\Sigma R_2\text{O}$,所述 SiO_2 和 Al_2O_3 的总摩尔含量为 $\Sigma X\text{O}$,其中, $\Sigma R_2\text{O}$ 为12%~17%, $\Sigma X\text{O}-\Sigma R_2\text{O}$ 为60%~74%。

[0011] 在优选的实施例中, $\varphi=(1.3643\text{Al}_2\text{O}_3-0.1199\text{Li}_2\text{O}-0.3911\text{Na}_2\text{O}-0.4082\text{K}_2\text{O}+0.3068\text{CaO}-0.1571\text{MgO}+1.3517\text{ZrO}_2)/\text{SiO}_2$,式中每种组分均代表该组分的摩尔百分含量, $0.21 \leq \varphi \leq 0.43$ 。

[0012] 在优选的实施例中,所述铝硅酸盐玻璃的应力松弛系数 $\omega \geq 0.9$,其中 $\omega = \text{CS}_8/\text{CS}_4$, CS_4 与 CS_8 分别代表铝硅酸盐玻璃在相同的离子交换温度下进行4h与8h离子交换后的表面压应力。

[0013] 在优选的实施例中,按照摩尔百分比含量包括如下组分:62%~70%的 SiO_2 ,15%~20%的 Al_2O_3 ,0.2~1%的 Li_2O ,9%~17%的 Na_2O ,1%~5%的 K_2O ,1~2%的 CaO ,2~7%的 MgO 及1~2%的 ZrO_2 ,所述 Li_2O 、 Na_2O 及 K_2O 的总摩尔含量为 $\Sigma R_2\text{O}$,所述 SiO_2 和 Al_2O_3 的总摩尔含量为 $\Sigma X\text{O}$,其中, $\Sigma R_2\text{O}$ 为12%~17%, $\Sigma X\text{O}-\Sigma R_2\text{O}$ 为63%~74%。

[0014] 在优选的实施例中,62%~65%的 SiO_2 ,13%~15%的 Al_2O_3 ,0.2~0.5%的 Li_2O ,9%~11.2%的 Na_2O ,1%~3%的 K_2O ,0.5~1.2%的 CaO ,2~5%的 MgO 及0.6~1.4%的 ZrO_2 ,所述 Li_2O 、 Na_2O 及 K_2O 的总摩尔含量为 $\Sigma R_2\text{O}$,所述 SiO_2 和 Al_2O_3 的总摩尔含量为 $\Sigma X\text{O}$,其中, $\Sigma R_2\text{O}$ 为13.1%~15%, $\Sigma X\text{O}-\Sigma R_2\text{O}$ 为63%~69.4%。

[0015] 在优选的实施例中,按照摩尔百分比含量包括如下组分:

[0016] 按照摩尔百分比含量包括如下组分:65%~68%的 SiO_2 ,15%~18%的 Al_2O_3 ,0.5~0.8%的 Li_2O ,10%~14%的 Na_2O ,2%~4%的 K_2O ,0.8~1.5%的 CaO ,2~5%的 MgO 及0.5~1.4%的 ZrO_2 ,所述 Li_2O 、 Na_2O 及 K_2O 的总摩尔含量为 $\Sigma R_2\text{O}$,所述 SiO_2 和 Al_2O_3 的总摩尔含量为 $\Sigma X\text{O}$,其中, $\Sigma R_2\text{O}$ 为14%~16%, $\Sigma X\text{O}-\Sigma R_2\text{O}$ 为65%~70%。

[0017] 在优选的实施例中,按照摩尔百分比含量包括如下组分:

[0018] 68%~70%的 SiO_2 ,17%~20%的 Al_2O_3 ,0.8~1%的 Li_2O ,13.6%~17%的 Na_2O ,3.5%~5%的 K_2O ,1.5~2%的 CaO ,5~7%的 MgO 及1.4~2%的 ZrO_2 ,所述 Li_2O 、 Na_2O 及 K_2O 的总摩尔含量为 $\Sigma R_2\text{O}$,所述 SiO_2 和 Al_2O_3 的总摩尔含量为 $\Sigma X\text{O}$,其中, $\Sigma R_2\text{O}$ 为15%~17%, $\Sigma X\text{O}-\Sigma R_2\text{O}$ 为70.2%~74%。

[0019] 一种铝硅酸盐玻璃的强化方法,包括以下步骤:

[0020] 对上述任一项所述的铝硅酸盐玻璃进行预热,使所述铝硅酸盐玻璃的温度为415℃~530℃;

[0021] 将所述铝硅酸盐玻璃浸入435℃~550℃的熔盐中进行离子交换得到强化玻璃;

[0022] 除去所述强化玻璃表面的熔盐。

[0023] 在优选的实施例中,所述除去所述熔盐的操作具体为:将所述强化玻璃从所述熔盐中取出并放入温度为415℃~530℃的预热炉中随炉冷却到室温后进行超声清洗以除去所述铝硅酸盐玻璃表面残留的熔盐。

[0024] 一种上述任一项所述的铝硅酸盐玻璃的强化方法制备的强化玻璃。

[0025] 上述铝硅酸盐玻璃中,各组分含量较为合理,各组分配合使得铝硅酸盐玻璃可以在较高的温度下进行化学强化,经测试,该铝硅酸盐玻璃可以在 $435^{\circ}\text{C} \sim 550^{\circ}\text{C}$ 下进行化学强化,离子交换的温度较高,如果所需离子交换的深度较小,则在高温下进行离子交换的时间较短,即使离子交换时间达到 8 小时,也不会发生明显的应力松弛,应力松弛效应较弱,可以采用更长的离子交换时间,从而可以实现多种表面压应力与交换深度的组合,以满足多种应用。

具体实施方式

[0026] 为了便于理解本发明,下面将对本发明进行更全面的描述。但是,本发明可以以许多不同的形式来实现,并不限于本文所描述的实施例。相反地,提供这些实施例的目的是使对本发明的公开内容的理解更加透彻全面。

[0027] 一实施方式的铝硅酸盐玻璃,按照摩尔百分含量计包括如下组分:

[0028] $60\% \sim 70\%$ 的 SiO_2 , $13\% \sim 20\%$ 的 Al_2O_3 , $0 \sim 1\%$ 的 Li_2O , $8\% \sim 17\%$ 的 Na_2O , $0\% \sim 5\%$ 的 K_2O , $0 \sim 2\%$ 的 CaO , $0 \sim 7\%$ 的 MgO 及 $0 \sim 2\%$ 的 ZrO_2 , Li_2O 、 Na_2O 及 K_2O 的总摩尔含量为 $\Sigma \text{R}_2\text{O}$, SiO_2 和 Al_2O_3 的总摩尔含量为 ΣXO , 其中, $\Sigma \text{R}_2\text{O}$ 为 $12\% \sim 17\%$, $\Sigma \text{XO} - \Sigma \text{R}_2\text{O}$ 为 $60\% \sim 74\%$ 。

[0029] 二氧化硅 (SiO_2) 是形成铝硅酸盐玻璃骨架所必须的成分。 SiO_2 能提高玻璃的强度、化学稳定性等,二氧化硅摩尔百分含量优选为 $60\% \sim 70\%$ 。若 SiO_2 的摩尔分数不足 60% , 则铝硅酸盐玻璃的耐候性不够;若超过 70% 时,铝硅酸盐玻璃变得难熔。

[0030] 三氧化二铝 (Al_2O_3) 能提高铝硅酸盐玻璃的化学稳定性和离子交换性能,是促进离子交换所必需的成分,摩尔分数优选为 $13\% \sim 20\%$ 。如果 Al_2O_3 的摩尔百分含量不足 13% , 则铝硅酸盐玻璃的离子交换性能不够,而且适用较高温度的离子交换;若超过 20% , 则铝硅酸盐玻璃的黏度显著增大,同时也难以澄清。

[0031] 氧化锂 (Li_2O) 是离子交换成分,也是降低铝硅酸盐玻璃高温黏度、提高铝硅酸盐玻璃熔融性、成型性的成分, Li_2O 过多时,玻璃容易失透,且耐候性恶化,同时,会造成应力松弛, Li_2O 摩尔百分含量优选为 $0 \sim 1\%$ 。

[0032] 氧化钠 (Na_2O) 能显著降低铝硅酸盐玻璃的熔化温度,是进行化学强化所必需的成分,其摩尔百分含量为 $8\% \sim 17\%$, 如果其摩尔百分含量低于 8% , 则铝硅酸盐玻璃中能与熔盐中 K^+ 进行交换的 Na^+ 不足,难以达到所需离子交换程度,同时,铝硅酸盐玻璃也难熔;如果高于 17% , 则铝硅酸盐玻璃的耐候性变差。

[0033] 氧化钾 (K_2O) 能显著降低铝硅酸盐玻璃的熔化温度,同时提高铝硅酸盐玻璃的离子交换性能,而且其与 Na_2O 形成“混合碱效应”能在一定范围内调节铝硅酸盐玻璃的热膨胀系数, K_2O 的摩尔分数优选为 $0\% \sim 5\%$, 若超过 5% , 则玻璃的耐候性不足。

[0034] Li_2O 、 Na_2O 及 K_2O 是离子交换成分, Li_2O 、 Na_2O 及 K_2O 的总摩尔含量 $\Sigma \text{R}_2\text{O}$ 优选为 $12\% \sim 17\%$, 若低于 12% , 则铝硅酸盐玻璃的熔融性恶化,且离子交换性能不足;若高于 17% , 则铝硅酸盐玻璃的耐候性变差。

[0035] SiO_2 和 Al_2O_3 的总摩尔含量为 ΣXO , ΣXO 与 $\Sigma \text{R}_2\text{O}$ 的差 (即 $\Sigma \text{XO} - \Sigma \text{R}_2\text{O}$) 为 $60\% \sim 74\%$, 如果低于 60% , 则铝硅酸盐玻璃的耐候性恶化;如果高于 74% , 则铝硅酸盐玻璃的熔

融性变差,而且可供离子交换的离子不足。

[0036] 氧化钙 (CaO) 在高温时能降低铝硅酸盐玻璃的黏度,促进铝硅酸盐玻璃的熔化和澄清,如果 CaO 的含量过高,则铝硅酸盐玻璃的耐失透性恶化,同时离子交换性能降低,因此,其摩尔百分含量优选为 0 ~ 2%。

[0037] 氧化镁 (MgO) 是使铝硅酸盐玻璃的高温黏度降低而提高熔融性和成型性的成分,其含量过高时,铝硅酸盐玻璃易失透,摩尔百分含量优选为 0 ~ 7%。

[0038] 二氧化锆 (ZrO₂) 是提高铝硅酸盐玻璃离子交换性能和化学稳定性的成分,不是必需成分,在本发明中至多含有 2%;超过 2%时,铝硅酸盐玻璃的熔融性恶化,且铝硅酸盐玻璃易析晶。

[0039] 进一步优选的,组成因子

$$\varphi=(1.3643\text{Al}_2\text{O}_3-0.1199\text{Li}_2\text{O}-0.3911\text{Na}_2\text{O}-0.4082\text{K}_2\text{O}$$

+0.3068CaO-0.1571MgO+1.3517ZrO₂)/SiO₂,式中每种组分均代表该组分的摩尔百分含量, $0.21 \leq \varphi \leq 0.43$ 。若 $\varphi < 0.21$,则其抗应力松弛的性能不够;若 $\varphi > 0.43$,则 SiO₂ 的含量过低,或者 Al₂O₃ 的含量过高,这些都会与前述各氧化物及其组合的范围相冲突,即在满足本发明组成要求的情况下, φ 必定小于或等于 0.43。

[0040] 本发明采用应力松弛系数来评价玻璃的抗应力松弛能力。

[0041] 应力松弛系数 $\omega = \text{CS}_8/\text{CS}_4$ 。

[0042] 式中 CS₄与 CS₈分别为同一试样在相同的离子交换温度下进行 4h 与 8h 离子交换后的表面压应力。

[0043] 此处,离子交换温度为 435℃ ~ 550℃。

[0044] 这里离子交换时间选择 4h 和 8h 的理由是:现有铝硅酸盐玻璃一般在 3h ~ 5h 左右其表面压应力达到极大值,而后继续进行离子交换 2 ~ 3h,其应力明显松弛。对于现有铝硅酸盐玻璃,其 $\omega < 0.855$ 。

[0045] 经测试,上述铝硅酸盐玻璃在 435℃ ~ 550℃ 的温度下进行离子交换, $\varphi > 0.21$,则 $\omega > 0.9$,同时,在同一温度下, φ 大的试样其应力松弛效应较弱。

[0046] 上述铝硅酸盐玻璃中,各组分含量较为合理,各组分配合使得铝硅酸盐玻璃可以在较高的温度下进行化学强化,经测试,该铝硅酸盐玻璃可以在 435℃ ~ 550℃ 下进行化学强化,离子交换的温度较高,如果所需离子交换的深度较小,则在高温下进行离子交换的时间较短,即使离子交换时间达到 8 小时,也不会发生明显的应力松弛,应力松弛效应较弱,可以采用更长的离子交换时间,从而可以实现多种表面压应力与交换深度的组合,以满足多种应用。

[0047] 上述铝硅酸盐玻璃在制备时,称取各组分原料并转入研钵中充分研磨使其混合均匀,之后置于铂金坩埚中,将铂金坩埚放入硅钼炉中并加热至 1550℃ ~ 1650℃ 并保温 3 小时 ~ 5 小时进行澄清,之后将熔融的玻璃液浇入模具中进行成型,然后退火获得块状玻璃。

[0048] 一实施方式的铝硅酸盐玻璃的强化方法,包括以下步骤:

[0049] 步骤 S110、除去铝硅酸盐玻璃表面的污垢。

[0050] 铝硅酸盐玻璃为上述铝硅酸盐玻璃。

[0051] 铝硅酸盐玻璃,按照摩尔百分含量计包括如下组分:

[0052] 60%~70%的 SiO_2 , 13%~20%的 Al_2O_3 , 0~1%的 Li_2O , 8%~17%的 Na_2O , 0%~5%的 K_2O , 0~2%的 CaO , 0~7%的 MgO 及0~2%的 ZrO_2 , Li_2O 、 Na_2O 及 K_2O 的总摩尔含量为 $\Sigma\text{R}_2\text{O}$, SiO_2 和 Al_2O_3 的总摩尔含量为 ΣXO , 其中, $\Sigma\text{R}_2\text{O}$ 为12%~17%, $\Sigma\text{XO}-\Sigma\text{R}_2\text{O}$ 为60%~74%。

[0053] 具体在本实施方式中, 铝硅酸盐玻璃为板状, 厚度为0.5mm~2mm。

[0054] 本实施方式中, 除去铝硅酸盐玻璃表面的污垢时, 使用洗涤剂配合盘刷进行。洗涤剂为去离子水。当然, 洗涤不限于使用盘刷, 也可使用滚刷等清洗工具。

[0055] 需要说明的是, 如果铝硅酸盐玻璃表面较为干净, 则无需清洗, 步骤S110可以省略。

[0056] 步骤S120、对铝硅酸盐玻璃进行抛光处理。

[0057] 优选的, 抛光后的铝硅酸盐玻璃的表面平整度至少为0.01mm。

[0058] 本实施方式中, 使用盘刷配合氧化铈抛光粉对铝硅酸盐玻璃表面进行抛光处理。当然, 抛光不限于使用盘刷, 也可使用其他业内常用的抛光工具, 抛光粉也不限于为氧化铈, 还可为业内常用的其他抛光粉。

[0059] 需要说明的是, 如果铝硅酸盐玻璃表面平整光洁, 表面平整度达到0.01mm, 比如铝硅酸盐玻璃为浮法玻璃, 则表面无需抛光, 步骤S120可以省略。

[0060] 步骤S130、清洗铝硅酸盐玻璃。

[0061] 本实施方式中, 清洗铝硅酸盐玻璃时, 使用去离子水配合滚刷进行清洗。当然, 在其他实施方式中, 还可以采用其他清洗剂如乙醇、丙酮进行清洗, 也不限于使用滚刷进行清洗, 还可使用其他工具进行清洗。清洗后将铝硅酸盐玻璃烘干即可。

[0062] 需要说明的是, 如果铝硅酸盐玻璃表面较为干净, 则无需清洗, 步骤S130可以省略。

[0063] 步骤S140、对铝硅酸盐玻璃进行预热, 使铝硅酸盐玻璃的温度为415℃~530℃。

[0064] 对铝硅酸盐玻璃进行预热, 可以防止在后续强化处理过程中, 铝硅酸盐玻璃发生爆裂。

[0065] 步骤S150、将铝硅酸盐玻璃浸入435℃~550℃的熔盐中进行离子交换得到强化玻璃。

[0066] 熔盐按照质量百分含量计包括90%~100%的 KNO_3 及0%~10%的 NaNO_3 。需要说明的是, 熔盐也可以其他业内常用于离子交换的熔盐。

[0067] 优选的, 离子交换的时间为2小时~8小时。

[0068] 本实施方式中, 离子交换的时间为2小时~8小时的条件下离子交换的深度为30 μm ~86 μm 。

[0069] 步骤S160、除去强化玻璃表面的熔盐。

[0070] 具体的, 将强化玻璃从熔盐中取出并放入温度为415℃~530℃的预热炉中, 关闭预热炉电源, 随炉冷却到室温后放入水中进行超声清洗以除去所述铝硅酸盐玻璃表面残留的熔盐。本实施方式中, 超声清洗的时间为1小时。优选的, 超声清洗的水温为室温~100℃。

[0071] 上述铝硅酸盐玻璃的强化方法, 离子交换的温度为435℃~550℃, 离子交换的温度较高, 如果所需离子交换的深度较小, 则在高温下进行离子交换的时间较短, 从而可以缩

短制备时间,同时即使离子交换时间达到8小时,也不会发生明显的应力松弛,应力松弛效应较弱,可以采用更长的离子交换时间,从而可以实现多种表面压应力与交换深度的组合,以满足多种应用。

[0072] 一实施方式的强化玻璃,采用上述铝硅酸盐玻璃的强化方法制备。

[0073] 上述强化玻璃,能达到表面压应力与交换深度的优化组合,可以满足多种应用。

[0074] 以下结合具体实施例对上述铝硅酸盐玻璃、铝硅酸盐玻璃的强化方法及强化玻璃进行详细说明。

[0075] 实施例1~25

[0076] 实施例1~25中铝硅酸盐玻璃的组成如表1所示。表1中每种原料对应的数值为该原料的摩尔百分含量。

[0077] 表1

[0078]

实施例	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	ZrO ₂	R ₂ O	SiO ₂ +Al ₂ O ₃ -R ₂ O	φ
1	60	20	1	10	2	2	3	2	13	67	0.4214
2	70	14	0	10	4	0	0	2	14	70	0.2323
3	66	13	1	10	4	2	2	2	15	64	0.2284
4	62	15	0	17	0	1	3	2	17	60	0.2638
5	63	16	0	13	1	1	5	1	14	65	0.2732
6	60	16	1	9	3	2	7	2	13	63	0.3197
7	66	17	0	10	4	1	2	0	14	69	0.2673
8	68	15	0	9	5	2	0	1	14	69	0.2481
9	67	17	0	8	4	0	3	1	12	72	0.2882
10	70	16	0	10	2	2	0	0	12	74	0.2531
11	67	15.4	0.6	9.9	1.5	1.6	2	2	12	70.4	0.2812
12	67.5	18.8	0	9.9	3.2	0	0	0.6	13.1	73.2	0.3153

[0079]

13	64.8	17.9	0.5	10.4	1.6	1.3	2.4	1.1	12.5	70.2	0.3264
14	67.7	16.6	0.1	8.8	4.2	1	0.7	0.9	13.1	71.2	0.2791
15	65.3	14.4	0.0	17.0	0.0	1.2	1.6	0.5	17.0	62.7	0.2112
16	66.6	9.8	1.0	13.6	3.5	2.0	3.0	0.5	18.1	58.3	0.1099
17	70.5	10.1	1.4	10.2	4.6	0.8	1.2	1.2	16.2	64.4	0.1337
18	67.8	9.5	0.5	11.2	4.3	2.2	2.5	2.0	16.0	61.3	0.1438
19	69.7	10.9	0.8	8.9	4.9	1.2	2.2	1.4	14.6	66.0	0.1608
20	68.4	11.5	1.6	9.8	5.0	1.2	0.6	1.9	16.4	63.5	0.1823
21	67.6	15.3	0.3	8.5	4.8	0.3	1.7	1.5	13.6	69.3	0.2575
22	68.2	17.4	0.8	9.7	2.2	0.5	0.9	0.3	12.7	72.9	0.2840
23	63.4	16.8	0.5	10.4	3.3	1.7	2.1	1.8	14.2	66.0	0.3166
24	64.8	18.5	0.0	9.4	4.5	0.4	0.4	2.0	13.9	69.4	0.3471
25	65.3	18.9	0	8.7	3.3	1.8	2.6	1.2	12.0	74.0	0.3492

[0080] 实施例1~25的铝硅酸盐玻璃制备时,按照表1中各原料配比称取原料,将称得的原料转入研钵中进行充分研磨,使其混合均匀,之后将其置于铂金坩埚中。将铂金坩埚放入硅钼炉中并加热至1650℃并保温3小时进行澄清,之后将熔融的玻璃液浇入模具中进行成型,然后在650℃下退火获得块状玻璃。将所述块状玻璃切成6mm×6mm×50mm的条状以及150mm×100mm×1.1mm的片状。将条状试样的两个端面再次进行研磨使其充分平行且垂

直于侧面。

[0081] 其中,表 1 中 R_2O 表示的是 Li_2O 、 Na_2O 及 K_2O 的总摩尔含量;

$\varphi=(1.3643Al_2O_3-0.1199Li_2O-0.3911Na_2O-0.4082K_2O+0.3068CaO-0.1571MgO+1.3517ZrO_2)/SiO_2$,式中每种组分均代表该组分的摩尔百分含量。

[0082] 对实施例 1-25 中的试样的两个面进行抛光,清洗后干燥;对铝硅酸盐玻璃进行预热,之后将铝硅酸盐玻璃浸入熔盐中进行离子交换得到强化玻璃,之后将强化玻璃取出放入去离子水中超声清洗 1 小时后风干得到强化玻璃。其中,实施例 1 ~ 25 的铝硅酸盐玻璃预热温度、熔盐的组成、熔盐的温度、离子交换的时间见表 2。

[0083] 表 2

[0084]

实施例	预热温度 ($^{\circ}C$)	熔盐的组成	离子交 换温度 ($^{\circ}C$)	离子交 换时间 (h)
1	530	KNO_3	550	2
2	510	95% KNO_3 + 5% $NaNO_3$	530	3

[0085]

3	490	90%KNO ₃ + 10%NaNO ₃	510	4
4	465	85%KNO ₃ + 15%NaNO ₃	485	5
5	440	80%KNO ₃ + 20%NaNO ₃	460	6
6	415	KNO ₃	435	7
7	530	90%KNO ₃ + 10%KNO ₃	550	8
8	480	85%KNO ₃ + 15%NaNO ₃	515	6
9	430	90%KNO ₃ + 10%KNO ₃	475	4
10	380	95%KNO ₃ + 5%NaNO ₃	435	2
11	440	KNO ₃	460	4/8
12	505	95%KNO ₃ + 5%NaNO ₃	525	4/8
13	415	90%KNO ₃ + 10%NaNO ₃	435	4/8
14	530	85%KNO ₃ + 15%NaNO ₃	550	4/8
15	415	80%KNO ₃ + 20%NaNO ₃	435	4/8
16	530	KNO ₃	550	4/8
17	490	95%KNO ₃ + 5%NaNO ₃	520	4/8
18	470	90%KNO ₃ + 10%NaNO ₃	490	4/8
19	440	85%KNO ₃ + 15%NaNO ₃	460	4/8

[0086]

20	415	80%KNO ₃ + 20%NaNO ₃	435	4/8
21	470	90%KNO ₃ + 10%NaNO ₃	490	4/8
22	470	90%KNO ₃ + 10%NaNO ₃	490	4/8
23	470	90%KNO ₃ + 10%NaNO ₃	490	4/8
24	470	90%KNO ₃ + 10%NaNO ₃	490	4/8
25	470	90%KNO ₃ + 10%NaNO ₃	490	4/8

[0087] 表 2 中“4/8”代表分别进行 4 小时和 8 小时离子交换。

[0088] 对实施例 1-10 制备的强化玻璃测试密度 ρ , 杨氏模量 E、热膨胀系数 α 、表面压应力 (CS) 和离子交换深度 (DOL), 结果见表 3。

[0089] 密度 ρ 是利用公知的阿基米德法测定的。

[0090] 杨氏模量 E 是利用弯曲共振法测定的。

[0091] 热膨胀系数 α 是利用德国耐驰 DIL-402PC 卧式膨胀仪测定的, 升温速率为 5°C / min, 测试范围为 20 ~ 1000°C, 表中的数据为 25°C ~ 300°C 之间的平均热膨胀系数。

[0092] 表面压应力 (CS) 和离子交换深度 (DOL) 均采用 FSM-6000LE 表面应力仪观察干涉条纹的条数及其间隔来计算, 计算由计算机自动完成。

[0093] 表 3

[0094]

实施例	ρ (g/cm ³)	E (GPa)	α (10 ⁻⁷ K ⁻¹)	CS (MPa)	DOL (μm)
1	2.6626	102.99	70.81	797	42.35
2	2.5604	93.32	65.14	995	49.75
3	2.6385	91.71	77.27	1002	57.32
4	2.6586	82.56	96.05	873	63.89
5	2.6057	70.07	95.90	843	72.64
6	2.6968	71.51	96.33	859	70.85

[0095]

7	2.5185	95.09	67.55	953	85.68
8	2.5547	93.14	67.88	882	68.53
9	2.5417	96.38	57.98	906	52.41
10	2.4900	94.90	60.54	750	30.17

[0096] 从表 3 可以看出,本发明制备的强化玻璃,压应力与交换深度可以同时达到较大值。

[0097] 实施例 11 ~ 25 制备的强化玻璃分别进行 4h 与 8h 的离子交换,测试进行 4 小时及 8 小时离子交换后的表面压应力 CS_4 与 CS_8 , 计算 $\omega = CS_8/CS_4$, 结果见表 4。

[0098] 表 4

[0099]

实施例	CS_4 (MPa)	CS_8 (MPa)	ω
11	811	751	0.926
12	846	795	0.940
13	732	686	0.937
14	857	791	0.923
15	775	699	0.902
16	843	553	0.656
17	802	586	0.731
18	748	593	0.793
19	659	547	0.830
20	761	649	0.853
21	826	763	0.924
22	855	810	0.947
23	870	836	0.961
24	912	883	0.968
25	938	911	0.971

[0100] 从表 4 中可以看出, 实施例 11 ~ 15 制备的强化玻璃均满足 $\phi > 0.21$, 其 ω 也都在 0.9 以上。实施例 16 ~ 20 制备的强化玻璃不满足 $\phi > 0.21$, 其 ω 也都小于 0.9。实施例 21 ~ 25 的强化玻璃均在 490℃ 下进行离子交换, ϕ 大的试样其 ω 也大。

[0101] 以上所述实施例仅表达了本发明的一种或几种实施方式, 其描述较为具体和详细, 但并不能因此而理解为对本发明专利范围的限制。应当指出的是, 对于本领域的普通技术人员来说, 在不脱离本发明构思的前提下, 还可以做出若干变形和改进, 这些都属于本发明的保护范围。因此, 本发明的保护范围应以所附权利要求为准。