



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107216032 B

(45) 授权公告日 2020.12.25

(21) 申请号 201710343532.9

C03C 3/064 (2006.01)

(22) 申请日 2017.05.16

C03C 21/00 (2006.01)

H01L 31/048 (2014.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107216032 A

(56) 对比文件

CN 102417301 A, 2012.04.18

CN 101910079 A, 2010.12.08

(43) 申请公布日 2017.09.29

(73) 专利权人 东旭光电科技股份有限公司

地址 050035 河北省石家庄市高新区黄河大道9号

审查员 王公领

(72) 发明人 张广涛 李青 王俊峰 王肖义

闫冬成 王丽红 郑权

(74) 专利代理机构 北京润平知识产权代理有限公司

11283

代理人 刘依云 严政

(51) Int. Cl.

C03C 3/097 (2006.01)

权利要求书2页 说明书14页

(54) 发明名称

一种玻璃用组合物和铝硅酸盐玻璃及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明涉及玻璃领域,公开了一种玻璃用组合物和铝硅酸盐玻璃及其制备方法和应用。具体地,以各组分的总摩尔数为基准,以氧化物计,该玻璃用组合物含有60-85mol%的SiO₂+B₂O₃+P₂O₅+Ge₂O₃+Te₂O₃、1-20mol%的Al₂O₃+Ga₂O₃、10-25mol%的Li₂O+Na₂O+K₂O、0.01-15mol%的碱土金属氧化物,所述碱土金属氧化物为MgO、CaO、SrO和BaO中的一种或多种;其中,所述玻璃用组合物的脆性因子C值为-0.25-20。本发明制备得到的玻璃,钢化效果好,具有较高的应变点、较高的弹性模量、较低的熔化温度、较高的热膨胀系数,并同时兼具良好的韧性。

1. 一种玻璃用组合物,其特征在于,以各组分的总摩尔数为基准,以氧化物计,该玻璃用组合物含有60-85mol%的 $\text{SiO}_2+\text{B}_2\text{O}_3+\text{P}_2\text{O}_5+\text{Ge}_2\text{O}_3+\text{Te}_2\text{O}_3$ 、1-20mol%的 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、10-25mol%的 $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 、0.01-15mol%的碱土金属氧化物,所述碱土金属氧化物为 MgO 、 CaO 、 SrO 和 BaO 中的一种或多种;

其中,所述玻璃用组合物的脆性因子C值为0.25-0.82,所述脆性因子C值的计算公式如式(I)所示:

$$C = (p_1 \times (\text{Ge}_2\text{O}_3 + \text{Te}_2\text{O}_3) + p_2 \times (\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) + p_3 \times (\text{MgO} + \text{BaO}) + p_4 \times (\text{CaO} + \text{SrO}) + p_5 \times (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ga}_2\text{O}_3)) / (\text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 + p_6 \times \text{MgO}) \quad \text{式(I)}$$

式(I)中, B_2O_3 、 P_2O_5 、 Ge_2O_3 、 Te_2O_3 、 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 分别为各组分的摩尔百分比;

p_1 为1.5-3, p_2 为0.5-1, p_3 为2-4, p_4 为-0.5-0, p_5 为-2.0-0, p_6 为0-0.3;

其中,以各组分的总摩尔数为基准,以氧化物计,该组合物含有40-70mol%的 SiO_2 、0-25mol%的 B_2O_3 、0-16mol%的 P_2O_5 、0-10mol%的 Ge_2O_3 、0-5mol%的 Te_2O_3 、1-15mol%的 Al_2O_3 、0-4mol%的 Ga_2O_3 、0-2mol%的 Li_2O 、8-17mol%的 Na_2O 、0-5mol%的 K_2O 、0-10mol%的 MgO 、0-2mol%的 CaO 、0-0.2mol%的 SrO 和0-3mol%的 BaO ,且 $5\text{mol}\% \leq \text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 \leq 30\text{mol}\%$ 、 $0.2\text{mol}\% \leq \text{Ge}_2\text{O}_3 + \text{Te}_2\text{O}_3 \leq 15\text{mol}\%$;

在所述玻璃用组合物中,以氧化物的摩尔百分比计, $\text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ga}_2\text{O}_3)$ 为0.7-1。

2. 根据权利要求1所述的玻璃用组合物,其特征在于,当所述碱土金属氧化物为 MgO 、 CaO 、 SrO 和 BaO 时,以氧化物的摩尔百分比计, $(\text{MgO} + \text{BaO}) / (\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}) > 0.7$ 。

3. 根据权利要求1所述的玻璃用组合物,其特征在于,在所述玻璃用组合物中,以氧化物的摩尔百分比计, $\text{Na}_2\text{O} / (\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ 为0.6-1。

4. 根据权利要求1-3中任意一项所述的玻璃用组合物,其特征在于,所述玻璃用组合物还含有澄清剂,以该组合物中各组分的总摩尔数为基准,澄清剂的含量不大于1mol%。

5. 根据权利要求4所述的玻璃用组合物,其特征在于,所述澄清剂为硫酸盐、硝酸盐、氧化锡、氧化亚锡、氯化物和氟化物中的至少一种。

6. 一种制备铝硅酸盐玻璃的方法,其特征在于,该方法包括将权利要求1-5中任意一项所述的玻璃用组合物依次进行熔融处理、成型处理、退火处理和机械加工处理。

7. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于,该方法还包括对机械加工处理得到的产物进行一次或多次化学强化处理。

8. 根据权利要求7所述的方法,其特征在于,所述化学强化处理的方式为对玻璃板表面进行离子交换处理。

9. 根据权利要求7所述的方法,其特征在于,多次化学强化处理的次数至少为二次。

10. 根据权利要求7所述的方法,其特征在于,所述化学强化处理使用的化学强化液为硝酸锂熔融液、硝酸钠熔融液和硝酸钾熔融液中的至少一种。

11. 根据权利要求7所述的方法,其特征在于,所述化学强化处理的条件包括:温度为350-480°C,处理的时间至少为0.1h。

12. 根据权利要求7所述的方法,其特征在于,该方法还包括:在化学强化处理之前,对机械加工处理得到的产物进行二次熔融拉薄处理。

13. 根据权利要求12所述的方法,其特征在于,控制所述机械加工处理或者二次熔融拉

薄处理的条件以制备厚度小于0.1mm的玻璃。

14. 权利要求6-13中任意一项所述的方法制备得到的铝硅酸盐玻璃。

15. 根据权利要求14所述的铝硅酸盐玻璃,其特征在于,所述铝硅酸盐玻璃的密度低于 $3.2\text{g}/\text{cm}^3$, $50\text{-}350^\circ\text{C}$ 范围内的热膨胀系数低于 $85\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$,杨氏模量高于62GPa,表面张力低于270mN/m,40000P粘度对应的成型温度 T_w 与液相线温度 T_L 的差值大于 35°C ,应变点温度高于 420°C ;和/或

所述铝硅酸盐玻璃的表面形成的压缩应力在220MPa以上,压缩应力层深度在 $7\mu\text{m}$ 以上,化学强化后的维氏硬度在5.5GPa以上。

16. 根据权利要求15所述的铝硅酸盐玻璃,其特征在于,所述铝硅酸盐玻璃的脆性系数 B_c 大于等于-50,所述脆性系数 B_c 的计算公式如式(II)所示:

$$B_c = E / (H_v \times C) \quad \text{式(II)}$$

其中,E为铝硅酸盐玻璃的杨氏模量,单位为GPa; H_v 为铝硅酸盐玻璃的化学强化后的维氏硬度,单位为GPa;C为脆性因子。

17. 根据权利要求14-16中任意一项所述的铝硅酸盐玻璃,其特征在于,所述铝硅酸盐玻璃的密度为 $2.2\text{-}3.2\text{g}/\text{cm}^3$, $50\text{-}350^\circ\text{C}$ 范围内的热膨胀系数为 $58\text{-}85\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$,杨氏模量为62.6-75GPa,表面张力为200-270mN/m,40000P粘度对应的成型温度 T_w 与液相线温度 T_L 的差值为 $100\text{-}210^\circ\text{C}$,应变点温度为 $470\text{-}570^\circ\text{C}$;和/或

所述铝硅酸盐玻璃的表面形成的压缩应力为800-1110MPa,压缩应力层深度大于 $40\mu\text{m}$,化学强化后的维氏硬度为5.6-6.5GPa。

18. 根据权利要求17所述的铝硅酸盐玻璃,其特征在于,所述铝硅酸盐玻璃的脆性系数 B_c 大于0.1。

19. 根据权利要求18所述的铝硅酸盐玻璃,其特征在于,所述铝硅酸盐玻璃的脆性系数 B_c 大于0.5。

20. 根据权利要求19所述的铝硅酸盐玻璃,其特征在于,所述铝硅酸盐玻璃的脆性系数 B_c 为2-73。

21. 权利要求1-5中任意一项所述的玻璃用组合物或权利要求14-20中任意一项所述的铝硅酸盐玻璃在制备显示器件和/或太阳能电池中的应用。

一种玻璃用组合物和铝硅酸盐玻璃及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及玻璃领域,具体地,涉及一种玻璃用组合物和铝硅酸盐玻璃及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 在平面显示领域,最近几年触摸屏产品市场发展迅速,目前的主流产品是电容式触摸屏,其主要部件是表面起保护作用的玻璃基板。随着显示技术及触控技术的发展,市场对于玻璃基板的要求日益提高。由于触摸屏应用越来越广泛,大中小尺寸的设备几乎都具有触摸屏,所以触摸屏的最主要性能是要具备优秀的机械性能、抗刮和抗划伤能力,而此性能是由玻璃的强度体现出来的,所以提高玻璃自身的强度是关键。玻璃强度除了受钢化影响之外,本身的料方组成起到关键的决定作用。市面上主流的保护盖板玻璃采用普通钠钙硅酸盐体系或高碱高铝硅酸盐体系进行化学钢化达到增强的目的,较新型的盖板玻璃采用无色蓝宝石切片作为保护盖板。然而上述体系均存在较大缺陷。

[0003] 普通钠钙玻璃进行离子交换后,无法达到足够的应力层深度和较高的表面压缩应力,抵抗机械变形的能力(硬度)较弱,抗刮擦能力较差;高碱高铝硅酸盐玻璃引入高含量 Al_2O_3 之后加速了离子交换的进程和深度,抗刮擦能力得以提高,但是 Al_2O_3 替代 SiO_2 之后降低了玻璃结构的开放程度,具有刚性结构,可抵抗形变,导致断裂韧性减小、脆性增加、手机等手持显示装置碎屏事件时有发生。另一方面,高含量 Al_2O_3 的引入快速增加了玻璃的熔化难度,粘度为200泊时的温度往往超过 $1550^{\circ}C$,甚至 $1600^{\circ}C$,甚至 $1650^{\circ}C$ 以及更高,工业制造难度较大;蓝宝石是硬度仅次于钻石的物质,其莫氏硬度为9,抗刮擦能力优于强化玻璃,但是脆性过大,遇到冲击容易破碎,目前只是在摄像头保护玻璃等小尺寸器件表面使用,智能手机屏幕等大尺寸保护表面存在易碎的风险,尚无推广应用。

[0004] 在柔性显示领域,柔性显示器件主要由基板、中间显示介质、封装三层组成。基板衬底材料可由玻璃、有机聚合物、金属等材料制得,目前来说各有优劣,尚无完美解决强度与韧性统一的方案。与柔性材料如聚合物与金属箔相比,厚度 $<0.1mm$ 的超薄玻璃是一种配方高度优化的玻璃材料,其阻隔水汽和氧气的性能优异,具有优良的耐化性和机械性能,还具有较低的热膨胀和较高的热稳定性。它最大的优势是在于镀膜技术的成熟性和兼容性。目前主流AMLCD、AMOLED均在玻璃基板上制作TFT,相关技术、设备和产业链已非常成熟,兼容性非常理想,必将大大降低生产成本,但是作为脆性材料的超薄玻璃,降低其脆性、提高抗冲击性能是料方层面需要突破的问题之一。在柔性封装盖板材料、衬底材料、衬底复合材料等方面,可化学钢化的低脆性超薄柔性玻璃在强度、气密性等方面远胜聚合物材料,但是同样存在玻璃材料无法避免的脆性问题,跌落时的破碎损伤仍然需要避免。因此,在料方层面提高韧性仍是重要课题之一。

发明内容

[0005] 本发明的目的是为了克服现有技术中的上述缺陷,提供一种玻璃用组合物和铝硅

酸盐玻璃及其制备方法和应用,本发明的铝硅酸盐玻璃具有较低的脆性。

[0006] 为了实现上述目的,第一方面,本发明提供了一种玻璃用组合物,其中,以各组分的总摩尔数为基准,以氧化物计,该组合物含有60-85mol%的 $\text{SiO}_2+\text{B}_2\text{O}_3+\text{P}_2\text{O}_5+\text{Ge}_2\text{O}_3+\text{Te}_2\text{O}_3$ 、1-20mol%的 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、10-25mol%的 $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 、0.01-15mol%的碱土金属氧化物,所述碱土金属氧化物为 MgO 、 CaO 、 SrO 和 BaO 中的一种或多种;其中,所述玻璃用组合物的脆性因子C值为-0.25-20,所述脆性因子C值的计算公式如式(I)所示:

[0007]
$$C = (p_1 \times (\text{Ge}_2\text{O}_3 + \text{Te}_2\text{O}_3) + p_2 \times (\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) + p_3 \times (\text{MgO} + \text{BaO}) + p_4 \times (\text{CaO} + \text{SrO}) + p_5 \times (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ga}_2\text{O}_3)) / (\text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 + p_6 \times \text{MgO})$$
 式(I)

[0008] 式(I)中, B_2O_3 、 P_2O_5 、 Ge_2O_3 、 Te_2O_3 、 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 分别为各组分的摩尔百分比;

[0009] p_1 为1.5-3, p_2 为0.5-1, p_3 为2-4, p_4 为-0.5-0, p_5 为-2.0-0, p_6 为0-0.3。

[0010] 优选地,所述玻璃用组合物的脆性因子C值为0-20,优选为0.1-18,更优选为0.15-16,进一步优选为0.25-15.5。

[0011] 优选地,当所述碱土金属氧化物为 MgO 、 CaO 、 SrO 和 BaO 时,以氧化物的摩尔百分比计, $(\text{MgO} + \text{BaO}) / (\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}) > 0.7$;

[0012] 优选地,所述玻璃用组合物含有40mol%以上的 SiO_2 。

[0013] 优选地,在所述玻璃用组合物中,以氧化物的摩尔百分比计, $\text{Na}_2\text{O} / (\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ 为0.6-1.0;

[0014] 优选地,在所述玻璃用组合物中,以氧化物的摩尔百分比计, $\text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ga}_2\text{O}_3)$ 为0.7-1.0。

[0015] 优选地,以各组分的总摩尔数为基准,以氧化物计,该组合物含有35-70mol%的 SiO_2 、0-25mol%的 B_2O_3 、0-16mol%的 P_2O_5 、0-10mol%的 Ge_2O_3 、0-5mol%的 Te_2O_3 、1-15mol%的 Al_2O_3 、0-14mol%的 Ga_2O_3 、0-2mol%的 Li_2O 、3-17mol%的 Na_2O 、0-13mol%的 K_2O 、0-10mol%的 MgO 、0-7mol%的 CaO 、0-0.2mol%的 SrO 和0-3mol%的 BaO ,且 $0\text{mol}\% \leq \text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 \leq 31\text{mol}\%$ 、 $0.01\text{mol}\% \leq \text{Ge}_2\text{O}_3 + \text{Te}_2\text{O}_3 \leq 15\text{mol}\%$;

[0016] 优选地,以各组分的总摩尔数为基准,以氧化物计,该组合物含有40-70mol%的 SiO_2 、0-25mol%的 B_2O_3 、0-16mol%的 P_2O_5 、0-10mol%的 Ge_2O_3 、0-5mol%的 Te_2O_3 、1-15mol%的 Al_2O_3 、0-4mol%的 Ga_2O_3 、0-2mol%的 Li_2O 、8-17mol%的 Na_2O 、0-5mol%的 K_2O 、0-10mol%的 MgO 、0-2mol%的 CaO 、0-0.2mol%的 SrO 和0-3mol%的 BaO ,且 $5\text{mol}\% \leq \text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 \leq 30\text{mol}\%$ 、 $0.05\text{mol}\% \leq \text{Ge}_2\text{O}_3 + \text{Te}_2\text{O}_3 \leq 15\text{mol}\%$ 。

[0017] 优选地,所述玻璃用组合物还含有澄清剂,所述澄清剂优选为硫酸盐、硝酸盐、氧化锡、氧化亚锡、氯化物和氟化物中的至少一种;以该组合物中各组分的总摩尔数为基准,澄清剂的含量不大于1mol%。

[0018] 第二方面,本发明还提供了一种制备铝硅酸盐玻璃的方法,该方法包括将上述玻璃用组合物依次进行熔融处理、成型处理、退火处理和机械加工处理,优选地,该方法还包括对机械加工处理得到的产物进行一次或多次化学强化处理。

[0019] 优选地,所述化学强化处理的方式为对玻璃板表面进行离子交换处理;

[0020] 优选地,多次化学强化处理的次数至少为二次。

[0021] 优选地,所述化学强化处理使用的化学强化液为硝酸锂熔融液、硝酸钠熔融液和

硝酸钾熔融液中的至少一种；

[0022] 优选地,所述化学强化处理的条件包括:温度为350-480℃,处理的时间至少为0.1h;

[0023] 优选地,该方法还包括:在化学强化处理之前,对机械加工处理得到的产物进行二次熔融拉薄处理;

[0024] 优选地,控制所述机械加工处理或者二次熔融拉薄处理的条件以制备厚度小于0.1mm的玻璃。

[0025] 第三方面,本发明还提供了上述方法制备得到的铝硅酸盐玻璃。

[0026] 优选地,所述铝硅酸盐玻璃的密度低于 $3.2\text{g}/\text{cm}^3$,50-350℃范围内的热膨胀系数低于 $85\times 10^{-7}/\text{℃}$,杨氏模量高于62GPa,表面张力低于270mN/m,40000P粘度对应的成型温度 T_w 与液相线温度 T_L 的差值大于35℃,应变点温度高于420℃;和/或

[0027] 所述铝硅酸盐玻璃的表面形成的压缩应力在220MPa以上,压缩应力层深度在7 μm 以上,化学强化后的维氏硬度在5.5GPa以上;

[0028] 优选地,所述铝硅酸盐玻璃的脆性系数 B_c 大于等于-50,所述脆性系数 B_c 的计算公式如式(II)所示:

[0029] $B_c = E / (H_v \times C)$ 式(II)

[0030] 其中,E为铝硅酸盐玻璃的杨氏模量,单位为GPa; H_v 为铝硅酸盐玻璃的化学强化后的维氏硬度,单位为GPa;C为脆性因子。

[0031] 优选地,所述铝硅酸盐玻璃的密度为2.2-3.2 g/cm^3 ,50-350℃范围内的热膨胀系数为 $58-85\times 10^{-7}/\text{℃}$,杨氏模量为60-75GPa,表面张力为200-270mN/m,40000P粘度对应的成型温度 T_w 与液相线温度 T_L 的差值为100-210℃,应变点温度为470-570℃;和/或

[0032] 所述铝硅酸盐玻璃的表面形成的压缩应力为800-1110MPa,压缩应力层深度大于40 μm ,化学强化后的维氏硬度为5.6-6.5GPa;

[0033] 优选地,所述铝硅酸盐玻璃的脆性系数 B_c 大于0.1,优选大于0.5,更优选为2-73。

[0034] 第四方面,本发明还提供了上述玻璃用组合物或上述铝硅酸盐玻璃在制备显示器件和/或太阳能电池中的应用。

[0035] 本发明的玻璃用组合物,为一种具有良好化学强化效果的玻璃料方,属于铝硅酸盐玻璃体系,适用于浮法、溢流法、压延法、下拉法等各种常规玻璃制造方法用于生产厚度 $>0.1\text{mm}$ 的平板玻璃或厚度 $<0.1\text{mm}$ 的柔性玻璃(即一次成型法得到厚度 $<0.1\text{mm}$ 的柔性玻璃),或者适用于二次熔融拉薄的方法用于生产厚度 $<0.1\text{mm}$ 的柔性玻璃。本发明制备得到的玻璃,钢化效果好,具有较高的应变点、较高的弹性模量、较低的熔化温度、较高的热膨胀系数,并同时兼具良好的韧性,适合进行大规模工业生产。

[0036] 在本发明的一种优选的实施方式中,以各组分的总摩尔数为基准,以氧化物计,玻璃用组合物中含有特定含量的 SiO_2 、 B_2O_3 、 P_2O_5 、 Ge_2O_3 、 Te_2O_3 、 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 和碱土金属氧化物,利用此玻璃用组合物制备得到的玻璃,其物理特性可以稳定的达到:脆性系数 B_c 大于0.1,50-350℃范围内的热膨胀系数低于 $85\times 10^{-7}/\text{℃}$,应变点温度高于470℃,1000-1250℃范围内的表面张力小于270mN/m,粘度为40000泊时对应的成型温度 T_w 与液相线温度 T_L 间差值大于100℃,玻璃表面形成的压缩应力在800MPa以上,这说明本发明的优选方案能够进一步提高制备得到的铝硅酸盐玻璃材料的综合性能,并降低其脆性。

[0037] 可见,本发明的玻璃用组合物或铝硅酸盐玻璃可用于制备显示器件和/或太阳能电池中的应用。尤其适用于制备平板显示产品的衬底玻璃基板材料和/或屏幕表面保护用玻璃膜层材料、柔性显示产品的衬底玻璃基板材料和/或表面封装玻璃材料和/或屏幕表面保护用玻璃膜层材料、柔性太阳能电池的衬底玻璃基板材料、安全玻璃、防弹玻璃、智能汽车玻璃、智能交通显示屏、智能橱窗和智能车票以及用于其他需要低脆性玻璃材料的应用领域。

[0038] 本发明的其它特征和优点将在随后的具体实施方式部分予以详细说明。

具体实施方式

[0039] 以下对本发明的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是,此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本发明,并不用于限制本发明。

[0040] 在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值,这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说,各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间,以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围,这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

[0041] 第一方面,本发明提供了一种玻璃用组合物,其中,以各组分的总摩尔数为基准,以氧化物计,该组合物含有60-85mol%的 $\text{SiO}_2+\text{B}_2\text{O}_3+\text{P}_2\text{O}_5+\text{Ge}_2\text{O}_3+\text{Te}_2\text{O}_3$ 、1-20mol%的 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、10-25mol%的 $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 、0.01-15mol%的碱土金属氧化物,所述碱土金属氧化物为 MgO 、 CaO 、 SrO 和 BaO 中的一种或多种;其中,所述玻璃用组合物的脆性因子C值为-0.25-20,所述脆性因子C值的计算公式如式(I)所示:

[0042]
$$C = (p_1 \times (\text{Ge}_2\text{O}_3 + \text{Te}_2\text{O}_3) + p_2 \times (\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) + p_3 \times (\text{MgO} + \text{BaO}) + p_4 \times (\text{CaO} + \text{SrO}) + p_5 \times (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ga}_2\text{O}_3)) / (\text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 + p_6 \times \text{MgO})$$
 式(I)

[0043] 式(I)中, B_2O_3 、 P_2O_5 、 Ge_2O_3 、 Te_2O_3 、 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 分别为各组分的摩尔百分比; p_1 为1.5-3, p_2 为0.5-1, p_3 为2-4, p_4 为-0.5-0, p_5 为-2.0-0, p_6 为0-0.3。

[0044] 在优选的情况下,所述玻璃用组合物的脆性因子C值为0-20,优选为0.1-18,更优选为0.15-16,进一步优选为0.25-15.5。

[0045] 在本发明中, $\text{SiO}_2+\text{B}_2\text{O}_3+\text{P}_2\text{O}_5+\text{Ge}_2\text{O}_3+\text{Te}_2\text{O}_3$ 表示 SiO_2 、 B_2O_3 、 P_2O_5 、 Ge_2O_3 和 Te_2O_3 占总氧化物的摩尔百分比之和,依此类推。

[0046] 在本发明中,当所述碱土金属氧化物可以为 MgO 、 CaO 、 SrO 和 BaO 时,以氧化物的摩尔百分比计, $(\text{MgO}+\text{BaO}) / (\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}) > 0.7$;优选地,所述玻璃用组合物含有40mol%以上的 SiO_2 。

[0047] 根据本发明,在所述玻璃用组合物中,以氧化物的摩尔百分比计, $\text{Na}_2\text{O} / (\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ 为0.6-1。

[0048] 根据本发明,在所述玻璃用组合物中,以氧化物的摩尔百分比计, $\text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Ga}_2\text{O}_3)$ 为0.7-1。

[0049] 根据本发明,以各组分的总摩尔数为基准,以氧化物计,该组合物含有35-70mol%的 SiO_2 、0-25mol%的 B_2O_3 、0-16mol%的 P_2O_5 、0-10mol%的 Ge_2O_3 、0-5mol%的 Te_2O_3 、1-15mol%的 Al_2O_3 、0-14mol%的 Ga_2O_3 、0-2mol%的 Li_2O 、3-17mol%的 Na_2O 、0-13mol%的 K_2O 、

0-10mol%的MgO、0-7mol%的CaO、0-0.2mol%的SrO和0-3mol%的BaO,且 $0\text{mol}\% \leq \text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 \leq 31\text{mol}\%$ 、 $0.01\text{mol}\% \leq \text{Ge}_2\text{O}_3 + \text{Te}_2\text{O}_3 \leq 15\text{mol}\%$;

[0050] 在本发明的一种优选的实施方式中,以各组分的总摩尔数为基准,以氧化物计,该组合物含有40-70mol%的SiO₂、0-25mol%的B₂O₃、0-16mol%的P₂O₅、0-10mol%的Ge₂O₃、0-5mol%的Te₂O₃、1-15mol%的Al₂O₃、0-4mol%的Ga₂O₃、0-2mol%的Li₂O、8-17mol%的Na₂O、0-5mol%的K₂O、0-10mol%的MgO、0-2mol%的CaO、0-0.2mol%的SrO和0-3mol%的BaO,且 $5\text{mol}\% \leq \text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 \leq 30\text{mol}\%$ 、 $0.05\text{mol}\% \leq \text{Ge}_2\text{O}_3 + \text{Te}_2\text{O}_3 \leq 15\text{mol}\%$ 。

[0051] 根据本发明,所述玻璃用组合物还可以含有澄清剂。所述澄清剂优选为硫酸盐、硝酸盐、氧化锡、氧化亚锡、氯化物和氟化物中的至少一种。以该组合物中各组分的总摩尔数为基准,澄清剂的含量通常不大于1mol%,优选为0.05-0.8mol%。

[0052] 在本发明的玻璃用组合物中, SiO₂作为构成网络结构的基质,其加入可提高玻璃的耐热性与化学耐久性,并使玻璃不易失透,对于玻璃化过程也有助益。然而过多的SiO₂会使得熔融温度升高,脆性增加,对生产工艺提出过高要求。本发明的玻璃用组合物中, B₂O₃、P₂O₅、Ge₂O₃、Te₂O₃作为构成铝硅酸盐玻璃的基质,能单独生成玻璃,其加入可降低玻璃的脆性,同时B₂O₃、P₂O₅、Ge₂O₃、Te₂O₃也是良好的助溶剂,能大幅降低玻璃熔化温度,对于玻璃化过程也有助益。然而过多的B₂O₃、P₂O₅、Ge₂O₃、Te₂O₃会使得玻璃低温粘度降低。本发明的发明人在研究中进一步发现,以各组分的总摩尔数为基准,以氧化物计, SiO₂的含量 $\geq 40\text{mol}\%$ 时,能够进一步提高制备得到的玻璃的机械性能、耐化学腐蚀性能。因此,为了进一步提高制备得到的玻璃的综合性能并降低脆性,综合考虑,所述组合物含有40mol%以上的SiO₂。优选地, $60\text{mol}\% \leq \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{Ge}_2\text{O}_3 + \text{Te}_2\text{O}_3 \leq 85\text{mol}\%$ 。

[0053] 在本发明的玻璃用组合物中, Al₂O₃的加入可加速离子交换的进程及深度,但是其争夺游离氧的能力很强,大量引入Al₂O₃会降低玻璃结构的开放程度,使玻璃趋于刚性,增加玻璃的脆性,同时会导致玻璃易失透、热膨胀系数减小而难以与周边材料匹配、高温表面张力及高温粘度过大,加大玻璃生产工艺难度等。Ga₂O₃与Al₂O₃的作用相似,能够大幅提高化学强化过程中离子交换速率,能够有效的提高玻璃应变点而使熔化温度较慢升高,同时可有效改善玻璃抗冲击强度和韧性。但由于半径比效应,过多的Ga₂O₃会导致其作为网络形成体的比例下降、作为网络外体的比例上升,减弱上述优点,同时会导致液相线温度过高提升。故Al₂O₃和Ga₂O₃的添加含量及添加比例受到了特殊的限定。综合考虑,以各组分的总摩尔数为基准,以氧化物计, Al₂O₃+Ga₂O₃的含量在1-20mol%范围内,优选为3-17mol%;进一步优选地,以氧化物的摩尔百分比计, Al₂O₃ / (Al₂O₃+Ga₂O₃) 为0.7-1。

[0054] 在本发明的玻璃用组合物中, Li⁺、Na⁺与K⁺都是离子交换的成分,适量的增加其含量可有效地降低玻璃的高温粘度,从而提高熔融性与成形性,并可改善失透。然而,其含量过高会增加玻璃的热膨胀并降低玻璃的化学耐久性,且含量过高反而有失透性恶化的倾向。因此,综合考虑,以各组分的总摩尔数为基准,以氧化物计,含有10-25mol%的Li₂O+Na₂O+K₂O。优选地,以氧化物的摩尔百分比计, Na₂O / (Li₂O+Na₂O+K₂O) 为0.6-1。

[0055] 在本发明的玻璃用组合物中, MgO、CaO、SrO、BaO均属于碱土金属氧化物,它们的加入可有效降低玻璃的高温粘度从而提高玻璃的熔融性及成形性,并可提高玻璃的应变点与杨氏模量,且MgO、BaO具有降低玻璃脆性的特点。其含量过多会使密度增加,裂纹、失透、分相的发生率均提高。因此,综合考虑,以各组分的总摩尔数为基准,含有0.01-15mol%的碱

土金属氧化物,其中,所述碱土金属氧化物为MgO、CaO、SrO、BaO中的任意一种或多种。优选地,所述碱土金属氧化物为MgO、CaO、SrO和BaO;更优选地,以氧化物的摩尔百分比计, $(\text{MgO} + \text{BaO}) / (\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}) > 0.7$;进一步优选地, $0.7 < (\text{MgO} + \text{BaO}) / (\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}) < 1$ 。

[0056] 在本发明的玻璃用组合中,根据玻璃制备工艺的不同,组合还可以含有作为玻璃熔融时的澄清剂,所述澄清剂优选为硫酸盐、硝酸盐、氧化锡、氧化亚锡、氯化物和氟化物中的至少一种;以该组合物的重量为基准,澄清剂的含量不大于1wt%,优选为0.05-0.8mol%。对于澄清剂的具体选择没有特别的限定,可以为本领域常用的各种选择,例如硫酸盐可以为硫酸钠,硝酸盐可以为硝酸钠和/或硝酸钾,氯化物可以为氯化钠和/或氯化铯,氟化物可以为氟化钙。

[0057] 本领域技术人员应该理解的是,本发明的玻璃用组合中,组合含有SiO₂、B₂O₃、P₂O₅、Ge₂O₃、Te₂O₃、Al₂O₃、Ga₂O₃、Li₂O、Na₂O、K₂O、MgO、CaO、SrO和BaO是指该组合含有含Si化合物、含B化合物、含P化合物、含Ge化合物、含Te化合物、含Al化合物、含Ga化合物、含Li化合物、含Na化合物、含K化合物、含Mg化合物、含Ca化合物、含Sr化合物和含Ba化合物,如含前述各元素的碳酸盐、硝酸盐、硫酸盐、磷酸盐、碱式碳酸盐、氧化物等,且前述提及的各组分的含量均以各元素的氧化物计,具体的各元素的碳酸盐、硝酸盐、硫酸盐、磷酸盐、碱式碳酸盐、氧化物的选择为本领域技术人员所熟知,在此不再赘述。

[0058] 本发明的玻璃用组合中,利用其制备铝硅酸盐玻璃时,之所以能够使得玻璃具有优良的综合性能,主要归功于组合中各组分之间的相互配合,尤其是SiO₂、B₂O₃、P₂O₅、Ge₂O₃、Te₂O₃、Al₂O₃、Ga₂O₃、Li₂O、Na₂O、K₂O、MgO、CaO、SrO和BaO之间的配合作用,尤其是前述特定含量的各组分之间的相互配合,可以有效的改善玻璃的脆性。

[0059] 第二方面,本发明还提供了一种制备铝硅酸盐玻璃的方法,该方法包括将上述玻璃用组合依次进行熔融处理、成型处理、退火处理和机械加工处理,优选地,该方法还包括对机械加工处理得到的产物进行一次或多次化学强化处理。

[0060] 在本发明的方法中,对于玻璃用组合物的具体限定请参见前述相应内容描述,在此不再赘述。

[0061] 在本发明的方法中,所述熔融处理的条件可以包括:温度为低于1450℃,优选为1300-1400℃;时间大于1h,优选为2-12h。本领域技术人员可以根据实际情况确定具体的熔融温度和熔融时间,此为本领域技术人员所熟知,在此不再赘述。

[0062] 在本发明的方法中,所述退火处理的可以条件包括:温度为500-700℃,时间大于0.1h,优选为1-4h。本领域技术人员可以根据实际情况确定具体的退火温度和退火时间,此为本领域技术人员所熟知,在此不再赘述。

[0063] 在本发明的方法中,对于机械加工处理没有特别的限定,可以为本领域常见的各种机械加工方式,例如可以为将退火处理得到的产物进行切割、研磨、抛光等。

[0064] 在本发明中,所述化学强化处理使用的化学强化液为硝酸锂熔融液、硝酸钠熔融液和硝酸钾熔融液中的至少一种;更优选地,所述化学强化处理的条件包括:温度为350-480℃,处理的时间至少为0.1h;进一步优选地,该方法还包括:在化学强化处理之前,对机械加工处理得到的产物进行二次熔融拉薄处理;最优选地,控制所述机械加工处理或者二次熔融拉薄处理的条件以制备厚度小于0.1mm的玻璃。

[0065] 为了进一步提高玻璃的综合性能,在优选情况下,所述多次化学强化处理的次数

至少为二次,优选为二次。

[0066] 在本发明的一种优选的实施方式中,当所述多次化学强化处理的次数为二次时,所述多次化学强化处理包括第一化学强化处理和第二化学强化处理,其中,第一化学强化处理使用的化学强化液为 NaNO_3 熔融液和 KNO_3 熔融液的混合液,优选地,在所述混合液中, NaNO_3 熔融液和 KNO_3 熔融液的摩尔比为0.5-2:1;和/或

[0067] 所述第二化学强化处理使用的化学强化液为 NaNO_3 熔融液和 KNO_3 熔融液的混合液,优选地,在所述混合液中, NaNO_3 熔融液和 KNO_3 熔融液的摩尔比为0-0.1:1。

[0068] 在优选的情况下,在第一次化学强化处理之后,在第二次化学强化处理之前,将第一次化学强化处理得到的物料进行退火冷却后,再使用去离子水洗净烘干。

[0069] 在本发明的方法中,可以通过浮法、溢流法、下拉法等各种常规玻璃制造方法生产厚度大于0.1mm的平板玻璃或厚度 $<0.1\text{mm}$ 的柔性玻璃(对应于一次成型法),也可以通过二次熔融拉薄的方法生产厚度小于0.1mm的柔性玻璃。其中,可以直接对厚度大于0.1mm的平板玻璃进行化学强化处理,也可以对厚度 $<0.1\text{mm}$ 的柔性玻璃进行化学强化处理。具体地,对于厚度 $<0.1\text{mm}$ 的柔性玻璃的化学强化处理,若通过一次成型即可得到厚度 $<0.1\text{mm}$ 的柔性玻璃时,可直接进行化学强化处理。若通过一次成型得到的玻璃厚度不小于0.1mm,则该方法还可以包括在化学强化处理之前,对机械加工处理得到的产物进行二次熔融拉薄处理,将玻璃厚度拉薄至小于0.1mm,然后进行化学强化处理。优选情况下,控制所述机械加工处理或者二次熔融拉薄处理的条件以制备厚度小于0.1mm的玻璃,即,机械加工处理或者二次熔融拉薄处理(即化学强化处理前)得到的玻璃的厚度小于0.1mm。对于二次熔融拉薄处理的具体方法没有特别的限定,可以为本领域常用的各种方法,例如,二次熔融拉薄处理的条件可以包括:通过浮法、溢流法、下拉法等玻璃制造方法生产厚度小于0.1mm的平板玻璃,将平板玻璃输送到二次拉伸成型装置供料口,以恰当的速率 $V_0\text{mm}/\text{min}$ 向内送入拉伸成型炉内,控制拉伸成型区域粘度约为 $10^{5.5}-10^7$ 泊范围内、通过拉伸机及滚筒以恰当的速率 $V_1\text{mm}/\text{min}$ 进行卷对卷缠绕,从而得到厚度小于0.1mm的超薄柔性玻璃板材,所述拉引速率 V_1 大于 V_0 。

[0070] 第三方面,本发明还提供了由上述方法制备得到的铝硅酸盐玻璃。

[0071] 根据本发明,所述铝硅酸盐玻璃的密度低于 $3.2\text{g}/\text{cm}^3$,50-350°C范围内的热膨胀系数低于 $85\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$,杨氏模量高于62GPa,表面张力低于270mN/m,40000P粘度对应的成型温度 T_w 与液相线温度 T_L 的差值大于35°C,应变点温度高于420°C;和/或

[0072] 所述铝硅酸盐玻璃的表面形成的压缩应力在220MPa以上,压缩应力层深度在7 μm 以上,化学强化后的维氏硬度在5.5GPa以上;

[0073] 优选地,所述铝硅酸盐玻璃的脆性系数 B_c 大于等于-50,所述脆性系数 B_c 的计算公式如式(II)所示:

[0074] $B_c = E / (H_v \times C)$ 式(II)

[0075] 其中,E为铝硅酸盐玻璃的杨氏模量,单位为GPa; H_v 为铝硅酸盐玻璃的化学强化后的维氏硬度,单位为GPa;C为脆性因子。

[0076] 在优选的情况下,所述铝硅酸盐玻璃的密度为2.2-3.2 g/cm^3 ,50-350°C范围内的热膨胀系数为58-85 $\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$,杨氏模量为60-75GPa,表面张力为200-270mN/m,40000P粘度对应的成型温度 T_w 与液相线温度 T_L 的差值为100-210°C,应变点温度为470-570°C;和/或

[0077] 所述铝硅酸盐玻璃的表面形成的压缩应力为800-1110MPa,压缩应力层深度大于

40 μ m,化学强化后的维氏硬度为5.6-6.5GPa;

[0078] 优选地,所述铝硅酸盐玻璃的脆性系数 B_c 大于0.1,优选大于0.5,更优选为2-73。

[0079] 如前所述,不同的工艺可以制备不同厚度的玻璃,通过浮法、溢流法、下拉法等各种常规玻璃制造方法可以生产厚度大于0.1mm的平板玻璃或厚度<0.1mm的柔性玻璃,通过二次熔融拉薄的方法也可以生产厚度小于0.1mm的柔性玻璃。优选地,机械加工处理或者二次熔融拉薄处理得到的玻璃的厚度小于0.1mm。

[0080] 第四方面,本发明还提供了上述玻璃用组合物或上述铝硅酸盐玻璃在制备显示器件和/或太阳能电池中的应用,优选为在制备平板显示产品的衬底玻璃基板材料和/或屏幕表面保护用玻璃膜层材料、柔性显示产品的衬底玻璃基板材料和/或表面封装玻璃材料和/或屏幕表面保护用玻璃膜层材料、柔性太阳能电池的衬底玻璃基板材料、安全玻璃、防弹玻璃、智能汽车玻璃、智能交通显示屏、智能橱窗和智能车票以及用于其他需要低脆性玻璃材料中应用。

[0081] 以下将通过实施例对本发明进行详细描述。

[0082] 在以下实施例和对比例中,如无特别说明,所用的各材料均可通过商购获得,如无特别说明,所用的方法为本领域的常规方法。

[0083] 在以下实施例和对比例中,

[0084] 参照ASTM C-693测定玻璃密度,单位为 g/cm^3 。

[0085] 参照ASTM E-228使用卧式膨胀仪测定50-350 $^{\circ}C$ 的玻璃热膨胀系数,单位为 $10^{-7}/^{\circ}C$ 。

[0086] 参照ASTM C-623使用材料力学试验机测定玻璃杨氏模量,单位为GPa。

[0087] 参照ASTM E-384使用维氏硬度计测定玻璃维氏硬度,单位为GPa。

[0088] 根据下式计算得到玻璃的脆性因子C和脆性系数 B_c :

[0089]
$$C = (p_1 \times (Ge_2O_3 + Te_2O_3) + p_2 \times (Li_2O + Na_2O + K_2O) + p_3 \times (MgO + BaO) + p_4 \times (CaO + SrO) + p_5 \times (Al_2O_3 + Ga_2O_3)) / (B_2O_3 + P_2O_5 + P_6 \times MgO)$$

[0090] 其中, B_2O_3 、 P_2O_5 、 Ge_2O_3 、 Te_2O_3 、 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 分别为各组分的摩尔百分比; p_1 为2.0, p_2 为0.75, p_3 为3.0, p_4 为-0.25, p_5 为-1.0, p_6 为0.25;

[0091] $B_c = E / (H_v \times C)$

[0092] 其中,E为铝硅酸盐玻璃的杨氏模量,单位为GPa; H_v 表示铝硅酸盐玻璃的化学强化后的维氏硬度,单位为GPa;C为脆性因子(分别参照ASTM C-623和ASTM E-384使用万能实验机和维氏硬度计测定杨氏模量和维氏硬度)。

[0093] 参照ASTM C-336使用退火点应变点测试仪测定玻璃应变点,单位为 $^{\circ}C$,其值越大,玻璃热稳定性越强。

[0094] 参照ASTM C-965使用旋转高温粘度计测定玻璃高温粘温曲线,其中,40000P粘度对应的成型温度 T_4 ,单位为 $^{\circ}C$ 。

[0095] 参照ASTM C-829使用梯温炉法测定玻璃析晶上限温度,其中,液相线温度 T_L ,单位为 $^{\circ}C$, T_w 与 T_L 的差值越大,表明成型工艺匹配性越强。

[0096] 使用高温表面张力仪测定1000-1250 $^{\circ}C$ 的高温表面张力,单位为 mN/m ,其值越小,玻璃澄清脱泡性能越强。

[0097] 使用FSM-6000LE表面应力计测定玻璃表面压缩应力(单位为MPa)和压缩应力层深

度(单位为 μm)。

[0098] 使用曲半径测试仪测试厚度小于0.1mm玻璃的最小弯曲半径。

[0099] 实施例1-20

[0100] 按照表1-3所示称量各组分,混匀,将混合料倒入铂金坩锅中,然后在1450 $^{\circ}\text{C}$ 电阻炉中加热4小时,并使用铂金棒搅拌以排出气泡。将熔制好的玻璃液浇注入不锈钢铸铁磨具内,成形为规定的块状玻璃制品,然后将玻璃制品在退火炉中,退火2小时,关闭电源随炉冷却到25 $^{\circ}\text{C}$ 。将玻璃制品进行切割、研磨、抛光,然后用去离子水清洗干净并烘干,制得厚度为0.5mm的玻璃成品。分别对各玻璃成品的各种性能进行测定,结果如表1-3所示,其中,R0表示碱土金属氧化物,R₂O表示Li₂O+Na₂O+K₂O。

[0101] 其中,实施例3和实施例7采用二次强化工艺处理(其中,本领域技术人员应该理解的是,所述二次化学强化处理是指化学强化处理的次数为二次)。具体地,实施例3和实施例7的二次化学强化工艺如下:在二次化学强化处理的第一次化学强化处理的过程中,强化液为NaNO₃熔融液和KNO₃熔融液的混合液(其中,NaNO₃和KNO₃的摩尔比为1.29:1),化学强化处理温度为455 $^{\circ}\text{C}$,化学强化处理时间为11h。在二次化学强化处理的第二次化学强化处理时,强化液为熔融NaNO₃熔融液和KNO₃熔融液的混合液(其中,NaNO₃和KNO₃的摩尔比为0.012:1),化学强化处理温度为415 $^{\circ}\text{C}$,化学强化处理时间为0.25小时。

[0102] 实施例1-2、4-6和8-17以及对比例1-3均采用一次强化工艺处理。具体地,一次化学强化工艺如下:在一次化学强化处理的过程中,强化液为KNO₃熔融液,化学强化处理温度为430 $^{\circ}\text{C}$,化学强化处理时间为3h。

[0103] 表1

组成 (mol%)	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7
SiO ₂	40	55	70	45	47	50	53
B ₂ O ₃	25	-	3	7	6	14	2
P ₂ O ₅	5	11	7	-	4	-	16
Ge ₂ O ₃	-	-	1.20	10	2	-	0.7
Te ₂ O ₃	0.5	0.2	-	5	2	1	2
Al ₂ O ₃	6	14	8	10	12	15	5
Ga ₂ O ₃	1	1	-	1	2	4	-
Li ₂ O	-	-	0.5	1	-	0.8	1.5
Na ₂ O	13.8	13	10	10	12	10	8.8
K ₂ O	1	2.8	-	-	5	2	-
MgO	7	2.5	0.1	7.9	6	-	10
CaO	0.5	-	-	2	0.2	-	0.3

[0104]

[0105]

SrO	-	-	-	-	0.2	-	-	
BaO	-	0.3	-	1	1	3	0.5	
Na ₂ SO ₄	0.2	-	-	-	-	0.2	-	
NaNO ₃ +SnO	-	0.2	-	-	-	-	-	
SnO ₂	-	-	0.2	0.1	-	-	0.2	
CaF ₂ +SrCl ₂	-	-	-	-	0.6	-	-	
合计	100	100	100	100	100	100	100	
SiO ₂ +B ₂ O ₃ +P ₂ O ₅ +Ge ₂ O ₃ +Te ₂ O ₃	70.5	66.2	81.2	67	61	65	73.7	
Al ₂ O ₃ +Ga ₂ O ₃	7.0	15.0	8.0	11.0	14.0	19.0	5.0	
Al ₂ O ₃ /(Al ₂ O ₃ +Ga ₂ O ₃)	0.86	0.93	1	0.91	0.86	0.79	1	
R ₂ O	14.80	15.8	10.5	11	17	12.8	10.3	
Na ₂ O/(Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O)	0.93	0.82	0.95	0.91	0.71	0.78	0.85	
RO	7.5	2.8	0.10	10.9	7.4	3	10.8	
(MgO+BaO)/RO	0.93	1	1	0.82	0.95	1	0.97	
密度	g/cm ³	2.33	2.4	2.35	3.12	2.69	2.63	2.47
膨胀	×10 ⁻⁷ /°C	60.8	71.9	62.1	39.5	77.3	58.3	51.7
杨氏模量	GPa	64.7	66.3	70.4	73.8	69.5	68.6	70.3
表面张力	mN/m	200.8	259.6	254.6	268.5	266.5	251.8	235.6
成型温度 T ₄	°C	1170	1196	1202	1055	1083	1098	1068
液相线温度 T _L	°C	960	1010	1050	930	910	960	880
T ₄ -T _L	°C	210	186	152	125	173	138	188
应变点	°C	561	562	475	473	465	539	516
化学强化	强化时间/h	3	3	11+0.25	3	3	3	11+0.25
	强化温度 /°C	430	430	455+415	430	430	430	455+415
	压应力 /MPa	805	825	810	1056	1105	973	927
	深度/μm	75	67	104	41	45	52	126
维氏硬度 /GPa	化学强化前	4.45	5.13	5.21	4.76	5.34	5.2	5.48
	化学强化后	5.87	6.11	6.01	5.77	6	5.99	6.31
脆性因子 C		0.82	0.50	0.27	5.97	2.39	0.16	1.94
脆性系数 B _c		13.40	21.75	43.10	2.14	4.84	72.90	5.75

[0106] 表2

[0107]

组成 (mol%)	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14
SiO ₂	56	59.8	63.95	70	75	35	52.60
B ₂ O ₃	19	21	3	4.95	-	25	-
P ₂ O ₅	-	-	-	-	5	6	-
Ge ₂ O ₃	1	0.05	0.05	-	5	1	0.40
Te ₂ O ₃	-	0.15	-	0.05	-	2.50	0.30

[0108]

Al ₂ O ₃	2	1	8	4	1	7	12.10	
Ga ₂ O ₃	-	-	3	1	-	1	1.50	
Li ₂ O	0.20	-	2	-	-	-	1.70	
Na ₂ O	16.6	15.5	14.7	11	10	13.7	15.2	
K ₂ O	-	1.99	4.9	3	-	1	3.6	
MgO	4.80	0.01	0.1	4.8	3	7	8.5	
CaO	-	-	-	1	-	0.5	2.5	
SrO	-	-	-	-	-	-	-	
BaO	-	-	-	-	0.70	-	1.3	
Na ₂ SO ₄	0.4	0.5	-	-	-	-	0.3	
NaNO ₃ +SnO	-	-	0.2	-	0.30	0.2	-	
SnO ₂	-	-	0.1	0.2	-	0.1	-	
CaF ₂ +SrCl ₂	-	-	-	-	-	-	-	
合计	100	100	100	100	100	100	100	
SiO ₂ +B ₂ O ₃ +P ₂ O ₅ +Ge ₂ O ₃ +Te ₂ O ₃	76	81	67	75	85	69.5	53.3	
Al ₂ O ₃ +Ga ₂ O ₃	2	1	11	5.	1	8	13.6	
Al ₂ O ₃ /(Al ₂ O ₃ +Ga ₂ O ₃)	1	1	0.73	0.80	1	0.88	0.89	
R ₂ O	16.8	17.49	21.6	14	10	14.7	20.5	
Na ₂ O/(Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O)	0.99	0.89	0.68	0.79	1	0.93	0.74	
RO	4.80	0.01	0.10	5.80	3.70	7.50	12.30	
(MgO+BaO)/RO	1	1	1	0.83	1	0.93	0.80	
密度	g/cm ³	2.34	2.29	2.53	2.43	2.50	2.81	2.58
膨胀	×10 ⁻⁷ /°C	80.6	83.0	76.2	83.2	63.5	76.9	82.6
杨氏模量	GPa	72.2	65.9	74.3	69.7	66.6	71.1	71.7
表面张力	mN/m	221.5	219.3	244.5	263.8	244.1	251.3	249.2
成型温度 T ₄	°C	1124	1134	1123	1175	1208	1045	1032
液相线温度 T _L	°C	1020	960	1000	1040	1050	940	930
T ₄ -T _L	°C	104	174	123	135	158	105	102
应变点	°C	498	536	496	563	544	426	538
化学强化	强化时间/h	3	3	3	3	3	3	3
	强化温度/°C	430	430	430	430	430	430	430
	压应力/MPa	805	810	920	805	812	805	674
	深度/μm	56	50	49	41	60	36	34
维氏硬度/GPa	化学强化前	5.61	5.66	4.92	4.87	4.86	4.99	5.49
	化学强化后	6.32	5.99	6.02	5.76	5.67	6.33	6.11
脆性因子 C		1.35	0.62	1.91	3.26	4.96	0.95	15.14
脆性系数 B _c		8.45	17.88	6.45	3.71	2.37	11.82	0.78

[0109] 表3

[0110]

组成 (mol%)	实施例 15	实施例 16	实施例 17	对比例 1	对比例 2	对比例 3
SiO ₂	40	55	55	70.9	65.9	56.42
B ₂ O ₃	25	-	-	-	-	-

	P ₂ O ₅	5	11	11	-	-	-	
	Ge ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	
	Te ₂ O ₃	0.5	0.2	0.2	-	-	-	
	Al ₂ O ₃	6	1	14	1.83	4.57	18.62	
	Ga ₂ O ₃	1	14	1	-	-	-	
	Li ₂ O	-	-	-	-	-	-	
	Na ₂ O	13.70	12.60	3	11.24	5.20	15.30	
	K ₂ O	1	3	13	4.87	5.61	0.72	
	MgO	0.50	2.50	2.25	0.51	3.23	1.68	
	CaO	7	-	-	0.55	6.03	7.05	
	SrO	-	-	-	5.10	5.39	-	
	BaO	-	0.30	0.30	4.09	3.71	-	
	Na ₂ SO ₄	0.30	-	0.05	-	0.40	-	
	NaNO ₃ +SnO	-	-	-	-	-	-	
	SnO ₂	-	0.40	0.20	-	-	0.20	
	CaF ₂ +SrCl ₂	-	-	-	0.9	-	-	
	合计	100	100	100	100	100	100	
	SiO ₂ +B ₂ O ₃ +P ₂ O ₅ +Ge ₂ O ₃ +Te ₂ O ₃	70.5	66.2	66.2	70.9	65.9	56.4	
	Al ₂ O ₃ +Ga ₂ O ₃	7.0	15.0	15.0	1.8	4.6	18.6	
[0111]	Al ₂ O ₃ /(Al ₂ O ₃ +Ga ₂ O ₃)	0.86	0.07	0.93	1	1	1	
	R ₂ O	14.7	15.6	16	16.1	10.8	16.0	
	Na ₂ O/(Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O)	0.93	0.81	0.19	0.698	0.48	0.96	
	RO	7.50	2.80	2.55	10.26	18.36	8.73	
	(MgO+BaO)/RO	0.07	1	1	0.45	0.38	0.19	
	密度	g/cm ³	2.41	2.75	2.39	2.72	2.74	2.50
	膨胀	×10 ⁻⁷ /°C	73.7	76.9	79.9	108.5	95.1	98.1
	杨氏模量	GPa	62.6	65.7	72.3	73.2	74.6	76.5
	表面张力	mN/m	256.6	250.4	257.9	347.9	318.3	377.8
	成型温度 T ₄	°C	1201	1198	1136	1024	1133	1045
	液相线温度 T _L	°C	1070	1160	1040	940	1060	970
	T ₄ -T _L	°C	131	38	96	84	73	75
	应变点	°C	583	596	601	436	582	630
	化学强化	强化时间/h	3	3	3	3	3	3
		强化温度/°C	430	430	430	430	430	430
		压应力/MPa	424	913	220	180	0	177
		深度/μm	33	44	7	6	0	7
	维氏硬度/GPa	化学强化前	6.06	6.32	6.55	6.4	6.27	7.101
		化学强化后	6.1	6.27	6.09	6.67	6.39	7.07
	脆性因子 C	-0.21	0.50	0.50	174.74	26.95	-8.02	
	脆性系数 B _c	-48.87	21	23.80	0.06	0.43	-1.35	

[0112] 通过将以上实施例1-17和对比例1-3的数据相比较可知,本发明制备得到的玻璃具有明显较低的膨胀系数和明显较低的脆性。本发明的玻璃用组合物或铝硅酸盐玻璃可用于制备显示器件和/或太阳能电池,尤其适用于制备平板显示产品的衬底玻璃基板材料和/或屏幕表面保护用玻璃膜层材料、柔性显示产品的衬底玻璃基板材料和/或表面封装玻璃材料和/或屏幕表面保护用玻璃膜层材料、柔性太阳能电池的衬底玻璃基板材料、安全玻璃、防弹玻璃、智能汽车玻璃、智能交通显示屏、智能橱窗和智能车票以及用于其他需要低脆性玻璃材料的应用领域。

[0113] 将以上实施例1或2与实施例13-17的结果相比较可知, $SiO_2 \geq 40mol\%$ 、 $60mol\% \leq SiO_2+B_2O_3+P_2O_5+Ge_2O_3+Te_2O_3 \leq 85mol\%$ 、 $3mol\% < B_2O_3+P_2O_5 < 30mol\%$ 、 $0.01mol\% < Ge_2O_3+Te_2O_3 <$

15mol%Al₂O₃/(Al₂O₃+Ga₂O₃)为0.7-1、Na₂O/(Li₂O+Na₂O+K₂O)为0.6-1.0、(MgO+BaO)/(MgO+CaO+SrO+BaO)>0.7、脆性因子C值为0-20时,脆性系数B_c大于0.1,50-350℃范围内的热膨胀系数低于85×10⁻⁷/℃,应变点温度高于470℃,1000-1250℃范围内的表面张力小于270mN/m,粘度为40000泊时对应的成型温度T_w与液相线温度T_L间差值大于100℃,玻璃表面形成的压缩应力在800MPa以上,这说明本发明的优选方案能够进一步提高制备得到的铝硅酸盐玻璃材料的综合性能,并降低其脆性。

[0114] 测试实施例1-17和测试对比例1-3

[0115] 按照实施例1-17及对比例1-3的方法制备玻璃,然后进行二次熔融拉薄处理,其中,二次熔融拉薄处理的方法包括:将切割、研磨、抛光得到的厚度为0.7mm、宽度为50mm的平板玻璃输送到二次拉伸成型装置供料口,以V₀mm/min的速率向内送入拉伸成型炉内,控制拉伸成型区域粘度P、通过拉伸机及滚筒以速率V₁mm/min进行卷对卷缠绕,得到厚度为d₁、宽度为d₂的柔性玻璃。柔性玻璃制品的表面用去离子水清洗干净,经320℃预热炉预热后放入410℃的熔融KNO₃中处理1.5h,退火冷却后取出并冷却至25℃,用去离子水清洗干净并烘干,制得玻璃成品。使用表面应力计和曲率半径测试仪分别对各玻璃成品的化学强化效果和曲率半径进行测定,实施例1-17及对比例1-3的条件及对应的最小弯曲半径见表4。

[0116] 表4

	速率 V ₀ (mm/min)	粘度 P (泊)	速率 V ₁ (mm/min)	厚度 d ₁ (mm)	宽度 d ₂ (mm)	表面压 缩应力 MPa	曲率半径 (cm)
实施例 1	5	10 ^{6.8}	486	0.03	12	534	0.4
实施例 2	5	10 ^{5.3}	583	0.02	15	589	0.5
实施例 3	5	10 ^{7.0}	1094	0.04	4	605	1.4
实施例 4	5	10 ^{6.3}	69	0.09	28	394	2.3
实施例 5	5	10 ^{6.3}	1750	0.02	5	710	2.6
实施例 6	5	10 ^{6.3}	83	0.07	30	333	2.2
实施例 7	5	10 ^{5.9}	389	0.09	5	308	2.8
实施例 8	5	10 ^{5.9}	729	0.08	3	540	2.5
[0117] 实施例 9	5	10 ^{5.9}	250	0.07	10	321	1.9
实施例 10	5	10 ^{5.9}	172	0.06	17	366	2.6
实施例 11	5	10 ^{5.9}	175	0.05	20	339	2.3
实施例 12	5	10 ^{5.9}	278	0.07	9	310	2.8
实施例 13	5	10 ^{5.9}	278	0.09	7	389	35.2
实施例 14	5	10 ^{5.9}	265	0.06	11	475	45.7
实施例 15	5	10 ^{5.9}	168	0.08	13	174	39.6
实施例 16	5	10 ^{5.9}	216	0.09	9	240	44.7
实施例 17	5	10 ^{5.9}	648	0.09	3	187	40.4
对比例 1	5	10 ^{5.9}	389	0.09	5	129	93.5
对比例 2	5	10 ^{5.9}	389	0.09	5	-	105.5
对比例 3	5	10 ^{5.9}	438	0.08	5	130	85.5

[0118] 由表4的结果可知,本发明的方法可以制备厚度<0.1mm且曲率半径较小的柔性玻璃,适合进行大规模工业生产。

[0119] 以上详细描述了本发明的优选实施方式,但是,本发明并不限于上述实施方式中的具体细节,在本发明的技术构思范围内,可以对本发明的技术方案进行多种简单变型,这些简单变型均属于本发明的保护范围。

[0120] 另外需要说明的是,在上述具体实施方式中所描述的各个具体技术特征,在不矛盾的情况下,可以通过任何合适的方式进行组合。为了避免不必要的重复,本发明对各种可

能的组合方式不再另行说明。

[0121] 此外,本发明的各种不同的实施方式之间也可以进行任意组合,只要其不违背本发明的思想,其同样应当视为本发明所公开的内容。