

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
C03C 3/095 (2006.01)



## [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200910086806.6

[43] 公开日 2009年11月11日

[11] 公开号 CN 101575167A

[22] 申请日 2009.6.5

[21] 申请号 200910086806.6

[71] 申请人 北京工业大学

地址 100124 北京市朝阳区平乐园 100 号

[72] 发明人 田英良 孙诗兵 张 港 汤清琼  
刘甜甜

[74] 专利代理机构 北京思海天达知识产权代理有限公司  
代理人 刘 萍

权利要求书 1 页 说明书 7 页

### [54] 发明名称

锆质铝硅酸盐玻璃

### [57] 摘要

本发明的锆质铝硅酸盐玻璃是一种含氧化锆的高碱高铝玻璃成份体系，适于制造表面硬度高、抗划伤性好的玻璃制品，并且其具有可化学强化处理的优点。该玻璃化学组成 (wt%)：SiO<sub>2</sub> 55 ~ 65、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10 ~ 20、Li<sub>2</sub>O 0 ~ 2、Na<sub>2</sub>O 5 ~ 15、K<sub>2</sub>O 0 ~ 5、MgO 1 ~ 6、CaO 0.5 ~ 4、ZrO<sub>2</sub> 1.5 ~ 6.0、SnO<sub>2</sub> 0.35 ~ 1.0、CeO<sub>2</sub> 0.2 ~ 1.2、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.4 ~ 1.3。该玻璃材料适用于平板显示产品 (如 LCD 显示器、LCD - TV、媒体机、触摸屏、提款机、手机、PDA) 的屏幕保护材料，可以有效地防止平板显示产品表面的冲击和划伤损害。

1、一种锆质铝硅酸盐玻璃，其特征在于，由下列按质量百分含量计的成份构成：

SiO<sub>2</sub> 55~65

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10~20

Li<sub>2</sub>O 0~2

Na<sub>2</sub>O 5~15

K<sub>2</sub>O 0~5

MgO 1~6

CaO 0.5~4

ZrO<sub>2</sub> 1.5~6

SnO<sub>2</sub> 0.35~1.0

CeO<sub>2</sub> 0.2~1.2

Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.4~1.3。

## 锆质铝硅酸盐玻璃

### 技术领域

本发明涉及显示产品的屏幕表面保护用玻璃材料，其为锆质铝硅酸盐玻璃材料，具有优秀的力学性能，表面硬度高，具有良好的抗冲击和抗划伤性能。可用于等离子电视、液晶电视、液晶显示器、笔记本液晶显示器、提款机保护屏、触摸屏、手机、PDA、PSP、信息查询机、媒体广告播放机等屏幕保护，可以有效地防止显示产品屏幕表面的因冲击和划伤而损害，延长了它们的使用寿命和使用效果。

### 背景技术

随着现代显示科技的发展，已经大量涌现了平板显示产品，平板显示产品包括等离子电视、液晶电视、液晶显示器、笔记本液晶显示器、提款机保护屏、触摸屏、手机、PDA、PSP、信息查询机、媒体广告播放机等，但是这些平板显示产品的抗击外界冲击能力都较差。

因此这些平板显示产品的屏幕表面急需一种硬度及机械强度好的透明玻璃材料，并且该类玻璃材料表面具有抗划伤性和抗冲击性能。有些电子显示产品是作为公共产品使用，经常会遇到各种恶劣使用环境（尖锐的物品刻划）和人为破坏（击打、抛射物品）影响，比如提款机保护屏、信息查询机、媒体广告播放机。另外，触摸屏、PDA、手机经常会有手指、电子笔、签字笔、甚至钥匙在显示屏上进行书写、刻划及冲击等危险操作，这将导致电子显示产品的屏幕出现破损和表面划伤而粗糙，影响显示产品显示效果，甚至危及到它们的使用寿命。

因此本发明创造一种电子显示产品的屏幕保护玻璃材料，其成份中含有氧化锆和氧化铝等高硬度玻璃成份的铝硅酸盐玻璃，其玻璃成份更适合于化学强化处理，使之能够达到高机械强度。经过化学强化后，可以有效地防止显示产品保护屏幕表面的抗冲击和划伤损害，延长平板电子显示产品的使用寿命。

### 发明内容

本发明目的在于，提供一种含有氧化锆的铝硅酸盐玻璃，具有优良的化学强化处理能力，可实现高机械强度，包括抗压强度高、抗弯强度高、耐冲击强度高、显微硬度高、耐磨损性好、抗划伤性能好。

本发明人进行了大量研究工作，结果发现：利用氧化锆和氧化铝的高硬度玻璃成份的特性，并且保持高碱金属含量的条件，通过公知的平板玻璃成

型技术或其他成型技术，将其制造成平板玻璃或切割成片状玻璃，然后经过化学钢化处理，即可实现上述目的，因此作为本发明提出的。

本发明的锆质铝硅酸盐玻璃，可以通过化学钢化处理，取得机械强度的进一步地增强。提高抗折强度、抗冲击和抗划伤性能，满足电子显示产品屏幕保护功能的玻璃材料。

本发明的玻璃材料，其特征在于：由含有下列成份的锆质铝硅酸盐玻璃所构成，按质量百分含量计，

SiO <sub>2</sub>	55~65
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10~20
Li <sub>2</sub> O	0~2
Na <sub>2</sub> O	5~15
K <sub>2</sub> O	0~5
MgO	1~6
CaO	0.5~4
ZrO <sub>2</sub>	1.5~6
SnO <sub>2</sub>	0.35~1.0
CeO <sub>2</sub>	0.2~1.2
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.4~1.3

本发明的玻璃材料为锆质铝硅玻璃体系，因为成份中含有较多的氧化铝和氧化锆，导致玻璃粘度和表面张力增大，其溶解的澄清特性受到一定影响，本发明可利用多种澄清剂来实现玻璃的澄清效果，澄清剂主要包括氧化锡、氧化铈、氧化铟，澄清剂可以是一种或几种共同使用，同时加入适量硝酸盐。

本发明的玻璃材料，通过控制玻璃原料的着色离子含量和氧化还原指数，使玻璃的可见光平均透过率大于 91%。并且根据玻璃组成的不同，其平均线膨胀系数为  $(60\sim 110)\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$  范围，其折射率 1.514~1.536。

在上述玻璃组成中，限定的各个成份的范围理由为如下所述。

SiO<sub>2</sub> 是用于构成玻璃骨架的必要的成分，其含量越高，越能提高化学耐久性，越能提高机械强度。另一方面，由于具有提高粘度的倾向，所以，如果含量过多就难以得到料性长的玻璃。其含量是 55% 以上，优选是 58% 以上，另外，65% 以下，优选是 63% 以下，更优选是 62% 以下，进一步优选是 61% 以下。如果 SiO<sub>2</sub> 为 58% 以上，就能够兼顾溶解、化学耐久性、机械强度方面的要求。另外，如果 SiO<sub>2</sub> 为 65% 以下，则所选用的石英原料的熔融就不需要更长时间，所以，不会对生产产生困难，如果是 63% 以下，则玻璃粘性降

低。如果是 61% 以下，则玻璃的粘度进一步降低，能够容易地得到尺寸精度高的平板玻璃。

$\text{Al}_2\text{O}_3$  是中间体氧化物，其极大地改善玻璃化学稳定性的必需成分，可降低玻璃析晶倾向，同时也是提高玻璃硬度和机械强度的必要成份，其是提高拉伸弹性模量的成分，但是其具有提高玻璃粘度的倾向，如果  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量过多，就难以得到料性长的玻璃。其含量为 10% 以上，优选是 11% 以上，更优选是 12% 以上。另外， $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量为 20% 以下，优选是 18% 以下，更优选是 16% 以下。如果是 10% 以上，则玻璃结晶的可能性很小，如果大于 12% 以上，基本不发生析晶，适于生产尺寸精度高的平板玻璃。如果是 10% 以上，则玻璃的机械强度显著提高。从期望得到高弹性模量的玻璃材料的观点来看，优选含有 12% 以上。另外，如果  $\text{Al}_2\text{O}_3$  是 20% 以下，则玻璃熔融液的粘度不会过高，熔解温度小于  $1680^\circ\text{C}$ ，如果是 16% 以下，则更容易兼顾熔解温度、玻璃熔解质量、玻璃成型温度、玻璃析晶现象、玻璃机械强度和化学稳定性。

$\text{ZrO}_2$  是中间体氧化物，具有改善玻璃化学稳定性、防止碱金属及碱土金属离子露出效果，另外也是提高拉伸弹性模量的重要成份。它能提高玻璃的粘度、硬度、弹性、折射率、化学稳定性，降低玻璃的热膨胀系数。含  $\text{ZrO}_2$  的玻璃比较难于熔解，如果含有大量碱土金属氧化物， $\text{ZrO}_2$  含量超过 3% 时易析晶。但是在高碱金属氧化物含量低碱土金属氧化物玻璃体系中，其析晶能力减弱。 $\text{ZrO}_2$  可用于制造化学稳定性和热稳定性良好的玻璃。如果  $\text{ZrO}_2$  含量过多，易析晶和提高熔解温度。其含量为 1.5% 以上，优选是 2% 以上，更优选是 3% 以上。另外， $\text{ZrO}_2$  含量为 6% 以下，优选是 5.5% 以下，更优选是 5% 以下。如果是 6% 以下，则玻璃结晶的可能性很小。

碱金属网络外体，其作为易熔玻璃成份，使得玻璃熔融温度下降。如果这些成分的含量是 7% 以上，就能够期待得到具有改善玻璃的熔解性的效果。另外，可降低玻璃粘度，使粘度特性变长，又可提高玻璃的化学稳定性。优选是 10~20%、更优选是 14~18%。当碱金属成分的含量是 7% 以上，具有使用全电熔窑熔解的可能性。同时，当碱金属氧化物成分的含量是 7% 以上，具备采用化学离子交换的可能性，能够实现化学钢化处理，碱金属氧化物的含量优选 10% 以上，更优选 15% 以上，并且在碱金属氧化物中含有 70% 以上的  $\text{Li}_2\text{O}$  或  $\text{Na}_2\text{O}$ ，可以保证化学离子交换强度更高，并且适合钾离子置换玻璃中的锂和钠离子，使玻璃表面产生更大的压应力层，增强玻璃抗弯强度。

$\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{K}_2\text{O}$  的各自的含量范围，优选含量范围分别是  $\text{Li}_2\text{O}$  0~2 (特别是 0.5~1.5%)， $\text{Na}_2\text{O}$  5~15% (特别是 8~14%，进一步是 11~13%)、

$K_2O$  0~5% (特别是 1.5~4.5%, 进一步是 3~4%)。而且, 推荐  $Li_2O$ 、 $Na_2O$  和  $K_2O$  共用, 或者至少使用两种, 对于同时使用  $Na_2O$  和  $K_2O$  时的含量比, 优选  $Na_2O$  和  $K_2O$  的质量比是 3~4, 如果在该范围内, 通过混合碱效果, 能够容易地实现提高熔融性和降低玻璃的粘度。

碱土金属氧化物包括  $MgO$ 、 $CaO$ 、 $SrO$ 、 $BaO$  等, 而本发明仅选择使用  $MgO$ 、 $CaO$ 。主要原因在于  $SrO$ 、 $BaO$  对耐火材料侵蚀剧烈, 同时易于生成二次气泡, 不利于精澄清的实现。 $MgO$ 、 $CaO$  能够使玻璃状态趋于稳定化, 防止在玻璃中产生结晶。另外, 具有抑制玻璃中的碱金属离子的移动能力。其中  $MgO$ 、 $CaO$  的总含量是 1.5~10%, 优选是 2~9%, 进一步优选是 4~8%。如果是 1.5% 以上, 就出现防止碱移动的效果, 如果含有 10% 以下, 具有显著地抑制结晶的效果。

$MgO$  除了上述特征之外, 还具有提高玻璃的拉伸弹性模量的效果, 它是碱土金属主要来源。其含量是 1~6%, 优选是 1.5~5.5%, 更优选是 2.5~4.5%。如果是 6% 以下, 就能够抑制  $Mg$  系结晶的析出, 如果是 5.5% 以下, 在玻璃成形时就难以析出  $Mg$  系结晶。在 4.5% 以下, 就极难析出  $Mg$  系结晶, 所以, 可增加与其它成分的组合自由度, 这是优选的。

$CaO$  是与  $MgO$  同样的成分, 但与  $MgO$  相比, 与耐火材料的反应性极低。其含量是 0.5~4%, 优选是 0.6~3.5%, 更优选是 1~3%。含有 0.5% 以上的  $CaO$ , 就可出现使玻璃稳定化的效果, 如果含有 1% 以上, 就进一步使玻璃趋于稳定。

$SnO_2$  作为澄清剂是有效的, 其含量是 0.2~1.0%, 更优选是 0.3~0.8%, 进一步优选是 0.4~0.6%。如果是 0.2% 以上, 就出现澄清效果, 如果是 0.4% 以上, 就能够得到充分的澄清效果。

$CeO_2$  作为澄清剂也是有效的, 其含量是 0.35~1.2%, 更优选是 0.4~0.8%, 进一步优选是 0.45~0.6%。如果是 0.35% 以上, 就出现澄清效果, 如果是 0.45% 以上, 就能够得到充分的澄清效果。

$Sb_2O_3$  作为澄清剂也是有效的, 其含量是 0.4~1.3%, 更优选是 0.5~1.2%, 进一步优选是 0.6~1.05%。如果是 0.5% 以上, 就出现澄清效果, 如果是 0.6% 以上, 就能够得到充分的澄清效果。

对玻璃成份中  $Fe_2O_3$  含量控制十分重要, 可避免玻璃着色, 原料中的  $Fe_2O_3$  和生产中对铁的控制管理显得十分重要, 玻璃中  $Fe_2O_3$  的含量控制在 10~150PPm 为宜, 优选为 30~100 PPm, 进一步优选为 40~80PPm。

玻璃生产工艺过程如下:

首先，选择玻璃原料，使其成为上述特征的玻璃组成，然后进行配制，混合均匀，在玻璃熔炉进行熔解，熔解方式可采用纯氧炉、全电熔炉、火焰+电助熔炉。采用公知的平板玻璃成型方法，包括垂直引上法、压延法、浮法、窄缝下拉法、溢流法、平拉法，形成 1.0~5mm 平板玻璃，或者浇铸成板块，然后切割成片，并且该类玻璃极易进行化学强化，使其表面强度和抗冲击强度得以提高。

具体实施方式

#### 实施例 1

基于实施例来说明本发明，表 1 为本发明的实施例及比较例的成份及性能。

SiO <sub>2</sub>	55~65
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10~20
Li <sub>2</sub> O	0~2
Na <sub>2</sub> O	5~15
K <sub>2</sub> O	0~5
MgO	1~6
CaO	0.5~4
ZrO <sub>2</sub>	1.5~6
SnO <sub>2</sub>	0.35~1.0
CeO <sub>2</sub>	0.2~1.2
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.4~1.3

首先，按表 1 实施例 1 玻璃成份选择原料，使其配料满足实施例 1 的玻璃组成，然后使用铂金坩埚在 1620℃ 温度下熔融 24 个小时。在熔融后，将熔融液压制成形为规定的板状玻璃制品，然后进行退火，再进行研磨和抛光，制成玻璃试样，试样厚度为 1.0mm，然后进行化学钢化处理，化学强化温度 450℃，化学强化时间 3 小时。表 1 显示了试样的基本性能，可见光透过率为 91.2%，维氏硬度 683 Mpa，抗折强度 90.5 Mpa，抗冲击能 4.68 J。从性能来看，在机械强度方面，有较大提高，并且经过化学强化处理的机械性能全面地超过比较例 1（普通钠钙平板玻璃）的化学强化处理结果。而且，配合料使用的主原料要求，石英砂（150μm 筛上物为 1% 以下、45μm 筛下物为 30% 以下）、氢氧化铝或氧化铝（平均粒径 50μm）、碳酸钙（平均粒径 250μm），其它玻璃原料，使用试剂级的碳酸镁、氧化镁、碳酸锂、氢氧化锂、纯碱、硝酸钠、碳酸钾、二氧化锆、硅酸锆、三氧化二铋、二氧化锡、二氧化铈。

而且，玻璃原料中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  进行严格控制，要求含量小于 100PPm，成品玻璃的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量小于 165PPm，玻璃性能评价参照以下方法进行。

玻璃外观密度的评价是这样来进行。具体地说，应用沉浮法，这种方法是选择  $\beta$ -溴代萘和四溴乙烷按一定比例混合形成不同比重的液体，将玻璃样品悬浮在混合试液上部，随着温度的变化，试液的密度作相应的变化，当试液的密度与玻璃试样一致时，玻璃开始下沉，根据下沉温度和试液的温度系数，就可测出玻璃的密度。

玻璃线膨胀系数评价是这样来进行。具体地说，应用膨胀计法，该法是将试样置于石英玻璃支架上，利用玻璃试样与石英玻璃的热膨胀系数的不同，测定两者在加热过程中的相对伸长量。并且石英玻璃管的膨胀系数是已知的，因此玻璃试样的总伸长量应该是数字传感器读数与样品等长的石英玻璃架的伸长量之和。将其除以所升温度及样品长度。最终表示玻璃在室温到 300℃ 的单位长度及单位长度的增长量。

玻璃折射率评价是这样来进行。具体地说，应用阿贝折射仪。

可见光透过率评价是这样来进行。具体地说，采用 GB5433-85，应用分光光度计。

玻璃硬度评价是这样来进行。具体地说，采用数显显微硬度仪，采用维氏压头，载荷为 100g，作用时间 15s。

玻璃抗折强度评价是这样来进行。具体地说，采用多功能力学试验机，参照 ASTM C 109 进行测量。

玻璃冲击破坏能量评价是这样来进行。具体地说，落球冲击试验机，采用冲击球重量为 227g，测试的玻璃厚度为 1mm，参照 ASTM D256 进行测量。

## 实施例 2

玻璃实际组成参照表 1 实施例 2，使用与实施例 1 相同的原料及原料要求，按照实施例 2 玻璃组成进行配料，然后使用铂金坩埚在 1620℃ 温度下熔融 24 个小时。在熔融后，将熔融液压制成形为规定的板状玻璃制品，然后进行退火，进行研磨和抛光，制成玻璃试样，试样厚度为 1.0mm，然后进行化学钢化处理，化学强化温度 450℃，化学强化时间 3 小时。在表 1 显示了试样的基本性能，可见光透过率为 90.6%，维氏硬度 723 Mpa，抗折强度 98.5 Mpa，抗冲击能 4.46 J。从性能来看，在机械强度方面，有较大提高，并且经过化学钢化处理的机械性能全面地超过比较例 1（普通钠钙平板玻璃）的化学钢化处理结果。而且，配合料使用的主要原辅料要求与实施例 1 相同，玻璃性能测试方法与实施例 1 相同。



### 实施例 3

玻璃实际组成参照表 1 实施例 3，使用与实施例 1 相同的原料，按照实施例 3 玻璃组成进行配料，然后使用铂金坩埚在 1620℃ 温度下熔融 24 个小时。在熔融后，将熔融液压制成形为规定的板状玻璃制品，然后进行退火，进行研磨和抛光，制成玻璃试样，试样厚度为 1.0mm，然后进行化学钢化处理，化学强化温度 450℃，化学强化时间 3 小时。在表 1 显示了试样的基本性能，可见光透过率为 91.9%，维氏硬度 657 Mpa，抗折强度 85.7 Mpa，抗冲击能 4.17J。从性能来看，在机械强度方面，有较大提高，并且经过化学强化处理的机械性能全面地超过比较例 1（普通钠钙平板玻璃）的化学强化处理结果。而且，配合料使用的主要原辅料要求与实施例 1 相同，玻璃性能测试方法与实施例 1 相同。

【表 1】实施例及比较例的化学组成及性能

序号		实施例 1	实施例 2	实施例 3	比较例 1
玻璃 化学 组成 wt%	SiO <sub>2</sub>	65	60	55	74.3
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	13	20	1.4
	Li <sub>2</sub> O	0	1	2	
	Na <sub>2</sub> O	15	12.5	5	14.3
	K <sub>2</sub> O	0	3.5	5	1.3
	CaO	0.5	0.3	4	7.2
	MgO	6	3.5	1	1.5
	ZrO <sub>2</sub>	1.5	3.5	6	
	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.4	1	1.3	
	CeO <sub>2</sub>	1.2	0.35	0.2	
	SnO <sub>2</sub>	0.35	1	0.5	
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.015	0.0165	0.008	0.240
表观密度[g/cm <sup>3</sup> ]		2.55	2.61	2.67	2.47
膨胀系数[10 <sup>-7</sup> /°C]		110	95	60	89.58
折射率 N <sub>D</sub>		1.514	1.523	1.536	1.512
可见光透过率 (%)		91.2	90.6	91.9	89.6
维氏硬度 MPa		683	723	657	556
抗折强度 MPa		90.5	98.5	85.7	32.4
抗冲击能 J		4.68	4.46	4.17	2.33