



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101939267 B

(45) 授权公告日 2014. 09. 17

(21) 申请号 200980104999. 1

(22) 申请日 2009. 02. 05

(30) 优先权数据

61/065, 167 2008. 02. 08 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 08. 09

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2009/000721 2009. 02. 05

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/099614 EN 2009. 08. 13

(73) 专利权人 康宁股份有限公司

地址 美国纽约州

(72) 发明人 G·S·格莱泽曼 J·J·普赖斯

R·萨比亚 N·沙史答尔

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 樊云飞 谢喜堂

(51) Int. Cl.

C03C 17/25(2006. 01)

(56) 对比文件

US 2005/0090377 A1, 2005. 04. 28,

US 2008/0020919 A1, 2008. 01. 24,

审查员 刘鹏

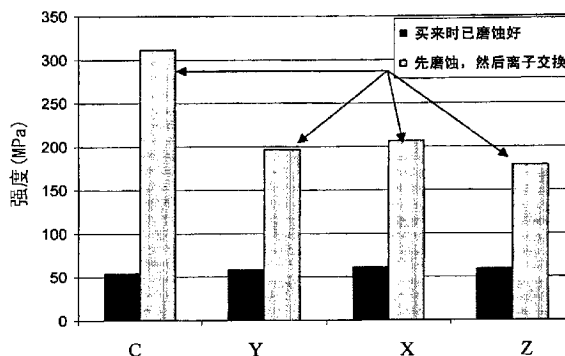
权利要求书2页 说明书8页 附图7页

(54) 发明名称

抗损伤的、化学钢化的防护性盖板玻璃

(57) 摘要

本发明涉及经化学钢化的高强度防护性玻璃制品,所述玻璃制品具有高损伤容限阈值,用维氏压头在玻璃上施加负荷至刚好不出现径向裂纹时测定为至少 2000g。



1. 一种经化学钢化的高强度防护性玻璃制品,所述玻璃制品具有:小于 2mm 的厚度,化学钢化到至少 40 μm 深度的表面,用维氏压头在玻璃上施加负荷至刚好不出现径向裂纹时测得的至少 2000g 的高损伤容限阈值,化学钢化后至少为 250MPa 的强度,以及在进行任何离子交换以完成化学强化之前的组成,该组成为:64 摩尔% $\leq \text{SiO}_2 \leq 68$ 摩尔%;12 摩尔% $\leq \text{Na}_2\text{O} \leq 16$ 摩尔%;8 摩尔% $\leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 12$ 摩尔%;0 摩尔% $\leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 3$ 摩尔%;2 摩尔% $\leq \text{K}_2\text{O} \leq 5$ 摩尔%;4 摩尔% $\leq \text{MgO} \leq 6$ 摩尔%;0 摩尔% $\leq \text{CaO} \leq 5$ 摩尔%;

其中 66 摩尔% $\leq \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{CaO} \leq 69$ 摩尔%; $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} > 10$ 摩尔%;5 摩尔% $\leq \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} \leq 8$ 摩尔%; $(\text{Na}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3) - \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 2$ 摩尔%;2 摩尔% $\leq \text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 6$ 摩尔%;4 摩尔% $\leq (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) - \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 10$ 摩尔%。

2. 如权利要求 1 所述玻璃制品,其特征在于,所述玻璃组成选自含碱铝硅酸盐玻璃、含碱铝硼硅酸盐玻璃、含碱硼硅酸盐玻璃和含碱玻璃陶瓷。

3. 如权利要求 1 所述玻璃制品,其特征在于,所述用维氏压头在玻璃上施加负荷至刚好不出现径向裂纹时测得的高损伤容限阈值为至少 4000g。

4. 如权利要求 1 所述玻璃制品,其特征在于,所述用维氏压头在玻璃上施加负荷至刚好不出现径向裂纹时测得的高损伤容限阈值为至少 6000g。

5. 如权利要求 1 所述玻璃制品,其特征在于,所述组成在进行任何离子交换以完成化学强化之前为:64% -68% SiO_2 , 10% -12% Al_2O_3 , 0-2% B_2O_3 , 12% -15% Na_2O , 2% -4% K_2O , 5% -7% MgO , $> 0-1\%$ CaO , 0-0.5% (As_2O_3 , SnO_2), 0-1% (Sb_2O_3 , SnO_2), $> 0-1\%$ TiO_2 。

6. 如权利要求 1 所述玻璃制品,其特征在于,根据 ASTM 方法 C158 用 SiC 颗粒喷射所述制品的表面之后,所述制品的强度等于或大于 200MPa。

7. 如权利要求 1 所述玻璃制品,其特征在于,根据 ASTM 方法 C158 用 SiC 颗粒喷射所述制品的表面之后,所述制品的强度等于或大于 300MPa。

8. 如权利要求 1 所述玻璃制品,其特征在于,所述制品表面的表面压缩应力大于 700MPa。

9. 如权利要求 1 所述玻璃制品,其特征在于,所述制品可经受用维氏金刚石压头施加至少 2000g 负荷和释放该负荷释放而不产生侧向起裂现象。

10. 如权利要求 1 所述玻璃制品,其特征在于,所述制品可经受用维氏金刚石压头施加至少 2000g 负荷和释放该负荷释放而不发生起屑现象。

11. 如权利要求 1 所述玻璃制品,其特征在于,所述玻璃制品用熔融拉制法或流孔拉制法玻璃制备。

12. 一种薄玻璃制品中离子交换参数的设计方法,所述方法包含:

选择达到所需抗损伤水平所需要的压缩层的深度,所述抗损伤水平用维氏压头测试、努氏金刚石压头抗划测试或其组合进行测定;

选择压缩应力,使得玻璃制品中心能够形成所设计的最大拉伸强度;

用钠离子稀释含有直径大于钠离子直径的碱金属离子的离子交换浴,以达到所选择的压缩应力;

提供玻璃板,所述玻璃板包含选自下组的玻璃:含碱铝硅酸盐玻璃、含碱铝硼硅酸盐玻璃、含碱硼硅酸盐玻璃和含碱玻璃陶瓷;

通过在玻璃板表面将 Na 离子、Li 离子或 Na 离子和 Li 离子交换成直径更大的离子,将

玻璃板化学强化至自玻璃板表面起至少 $40\ \mu\text{m}$ 的深度；

视需要通过切割和抛光对玻璃板进行精整，以制得玻璃制品；

其中所述玻璃制品具有用维氏压头在玻璃制品上施加负荷至刚好不出现径向裂纹时测得的至少 2000g 的损伤容限阈值，

其中所述玻璃板具有以下组成：64 摩尔% $\leq \text{SiO}_2 \leq 68$ 摩尔%；12 摩尔% $\leq \text{Na}_2\text{O} \leq 16$ 摩尔%；8 摩尔% $\leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 12$ 摩尔%；0 摩尔% $\leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 3$ 摩尔%；2 摩尔% $\leq \text{K}_2\text{O} \leq 5$ 摩尔%；4 摩尔% $\leq \text{MgO} \leq 6$ 摩尔%；0 摩尔% $\leq \text{CaO} \leq 5$ 摩尔%；其中 66 摩尔% $\leq \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{CaO} \leq 69$ 摩尔%； $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} > 10$ 摩尔%；5 摩尔% $\leq \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} \leq 8$ 摩尔%； $(\text{Na}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3) - \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 2$ 摩尔%；2 摩尔% $\leq \text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 6$ 摩尔%；4 摩尔% $\leq (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) - \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 10$ 摩尔%。

13. 如权利要求 12 所述方法，其特征在于，所述玻璃板具有以下组成：64-68 摩尔% SiO_2 ，10-12 摩尔% Al_2O_3 ，0-2 摩尔% B_2O_3 ，12-15 摩尔% Na_2O ，2-4 摩尔% K_2O ，5-7 摩尔% MgO ，>0-1 摩尔% CaO ，0-0.5 摩尔% As_2O_3 ，0-0.5 摩尔% SnO_2 ，0-1 摩尔% Sb_2O_3 ，0-1 摩尔% SnO_2 ，以及 >0-1 摩尔% TiO_2 。

14. 一种化学强化玻璃制品的制备方法，所述方法包含：

提供玻璃板，所述玻璃板用选自下组的玻璃制成：含碱铝硅酸盐玻璃、含碱铝硼硅酸盐玻璃、含碱硼硅酸盐玻璃和含碱玻璃陶瓷；

通过在玻璃板表面将 Na 离子和 / 或 Li 离子交换成直径更大的离子对玻璃板进行化学强化，所述化学交换达到的深度自玻璃板表面起至少 $40\ \mu\text{m}$ ；

视需要通过切割和抛光对玻璃板进行精整，以制得玻璃制品；

其中所述玻璃制品具有用维氏压头在玻璃制品上施加负荷至刚好不出现径向裂纹时测得的至少 2000g 的损伤容限阈值，

其中所述玻璃板具有以下组成：64 摩尔% $\leq \text{SiO}_2 \leq 68$ 摩尔%；12 摩尔% $\leq \text{Na}_2\text{O} \leq 16$ 摩尔%；8 摩尔% $\leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 12$ 摩尔%；0 摩尔% $\leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 3$ 摩尔%；2 摩尔% $\leq \text{K}_2\text{O} \leq 5$ 摩尔%；4 摩尔% $\leq \text{MgO} \leq 6$ 摩尔%；0 摩尔% $\leq \text{CaO} \leq 5$ 摩尔%；其中 66 摩尔% $\leq \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{CaO} \leq 69$ 摩尔%； $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} > 10$ 摩尔%；5 摩尔% $\leq \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} \leq 8$ 摩尔%； $(\text{Na}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3) - \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 2$ 摩尔%；2 摩尔% $\leq \text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 6$ 摩尔%；4 摩尔% $\leq (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) - \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 10$ 摩尔%。

抗损伤的、化学钢化的防护性盖板玻璃

[0001] 优先权声明

[0002] 本申请要求以发明人 Gregory S. Glaesmann、James J. Price、Robert Sabia 和 Nagaraja Shashidhar 名义在 2008 年 2 月 8 日提交的题为“抗损伤的、化学钢化的防护性盖板玻璃 (DAMAGE RESISTANT, CHEMICALLY TOUGHENED PROTECTIVE COVER GLASS)”的美国临时申请第 61/065167 号的权益和优先权。

技术领域

[0003] 本发明涉及防护性玻璃盖板,特别涉及适用于电子器件的经化学钢化的抗损伤玻璃盖板。

背景技术

[0004] 具有更大显示器件的移动设备用得越来越普遍,如手机、手持式游戏机、MP3 播放机、手表、膝上型计算机、车载移动 GPS 及其他显示器、触板屏和其他电子器件,当然并不局限于这些。它们盖板至少有一部分是透明的,这样使用者才能观看显示内容。对于一些应用来说,盖板对使用者的触摸动作敏感。由于这种设备使用越来越频繁,因意外事件、清洁操作、使用时疏忽大意甚至正常使用而导致盖板玻璃破裂或损坏的可能性也增大。现有盖板玻璃在设计或选择时,并未考虑到要经受如此频繁出现的乱操作现象、或某一些常见的意外事故,如与其他物体发生尖锐接触或受其他物体冲击。由于频繁触碰,这种盖板必须具有高强度,并且抗划伤。

[0005] 尽管并非总是作这样的要求,但现有玻璃的“选择标准”通常还是限于以下几个方面:

[0006] 1. 让 135g 的球下落到按规定方式支起的玻璃上时,玻璃保持完好无损的最小高度;

[0007] 2. 用四点弯曲法测定的最小强度;

[0008] 3. 硬度,虽然测定但通常不作要求。

[0009] 对于显示器件中使用的现有防护性玻璃的这些标准,人们还不是很明白。不仅如此,确定盖板玻璃是否适合使用的基本测试方法是落球测试法,本发明人清楚地知道,该测试方法不能准确评价玻璃的抗损伤性能,因为该方法是对已有表面缺陷敏感,而不是对新引入的缺陷敏感。例如,离子交换之后立即进行的强度测试也用作了盖板玻璃防护能力的一个指标。这些测试很自然地会让人对深离子交换层作出表面压缩应力高的评价。但本发明人发现这是不对的,实际上反过来倒是正确的。结果,这些器件中目前使用的薄盖板玻璃并没有针对玻璃和离子交换性质进行优化,而离子交换性质直接关系到这些器件的耐磨性和视觉效果。例如,目前用于移动设备的 SLS 玻璃在机械性能方面就受到其离子交换能力的内在局限性的妨碍。

[0010] 上述标准已经应用于选择主要属于钠钙硅酸盐系列的玻璃,包括氧化铝含量较高的硅酸盐玻璃在内——称作铝硅酸盐或改性铝硅酸盐。(前面提到的美国申请第 11/888213

号披露了一些玻璃组合物,它们相对于原有盖板玻璃配方有了改进。)我们发现,这些标准并未描述这些设备所在领域观察到的实际故障模式。当移动设备掉到尖锐物如小石头上时,玻璃能经受多大负荷,现有技术所制定的这些要求并不能预测。也不能预测移动设备在使用过程中其表面的损害不断累积时玻璃会怎样。现有技术的要求可能会导致部件具有差到不可接受的强度和划痕。本发明克服了当前用作电子器件中的防护性盖板和 / 或触屏的玻璃所面临的困难。

发明内容

[0011] 本发明涉及经化学钢化的高强度防护性和 / 或交互性 (例如触屏) 玻璃制品,所述玻璃制品具有至少 2000g 的高损伤容限阈值,所述容限阈值是用维氏 (Vickers) 压头在玻璃上施加负荷至刚好不出现径向裂纹时测得的。在一个实施方式中,所述高损伤容限阈值为至少 4000g。在另一个实施方式中,所述高损伤容限阈值为至少 6000g。

[0012] 在又一个实施方式中,所述经化学钢化的高强度防护性玻璃制品是透明的。

[0013] 在另一个实施方式中,所述经化学钢化的高强度防护性玻璃制品是不透明和 / 或不透光的。

[0014] 在一个实施方式中,本发明涉及用以下材料制成的防护性玻璃:钠钙玻璃、含碱铝硅酸盐玻璃、含碱铝硼硅酸盐玻璃、含碱硼硅酸盐玻璃或含碱玻璃陶瓷——已经过离子交换,用维氏压头在玻璃上施加负荷至刚好不出现径向裂纹时测得的高损伤容限阈值为至少 2000g。在一个实施方式中,所述高损伤容限阈值为至少 4000g。在另一个实施方式中,所述高损伤容限阈值为至少 6000g。

[0015] 本发明还涉及设计用作防护性盖板的薄玻璃制品离子交换参数的方法,所述方法包含以下步骤:

[0016] 选择要求达到所需抗损伤水平的压缩层的深度,其中抗损伤水平用维氏压头测试和 / 或努普 (Knoop) 金刚石压头抗划测试进行测定;

[0017] 选择使玻璃制品中心能够形成所设计的最大拉伸强度的压缩应力;

[0018] 用钠离子稀释含有直径大于钠离子直径的碱金属离子的离子交换浴,以达到所需的压缩应力。

[0019] 本发明还涉及制备适合用作防护性盖板玻璃的化学强化玻璃制品的方法,所述方法包含以下步骤:

[0020] 提供玻璃板,所述玻璃板用选自下组的玻璃制成:含碱铝硅酸盐玻璃、含碱铝硼硅酸盐玻璃、含碱硼硅酸盐玻璃和含碱玻璃陶瓷;

[0021] 通过在玻璃表面将 Na 离子和 / 或 Li 离子交换成更大的碱金属离子 (或其他更大的可交换离子) 对玻璃板进行化学强化,所述化学交换达到的深度自玻璃板表面起至少 40 μm ;

[0022] 需要时通过切割和抛光 (包括边缘切割、研磨和抛光) 对玻璃板进行精整,以制得玻璃制品;

[0023] 其中玻璃制品完工后,用维氏压头在玻璃上施加负荷至刚好不出现径向裂纹时测得的损伤容限阈值为至少 2000g。

附图说明

- [0024] 图 1 显示了商用玻璃材料和玻璃上因使用而造成的划痕。
- [0025] 图 2 显示了商用玻璃材料和玻璃与物体发生尖锐接触或冲击时产生的损伤。
- [0026] 图 3 是离子交换层深度为 DOL、表面压缩应力为 C_s 、中心张力为 C_T 的玻璃的示意图。
- [0027] 图 4 是选定玻璃材料在离子交换前后的强度图。
- [0028] 图 5 是用维氏压痕法测量时开始出现限制强度的径向裂纹的图示。
- [0029] 图 6 是选定的离子交换玻璃用 SiC 粒子进行空气喷砂之后的强度图。
- [0030] 图 7 是用维氏压痕法测量的侧向裂纹引发阈值（视觉缺陷）的图示。
- [0031] 图 8 显示了在市售盖板玻璃表面上滑动努普金刚石压头时产生的划伤。
- [0032] 图 9 显示了在本发明经过化学强化的盖板玻璃表面上滑动努普金刚石压头时产生的划伤。
- [0033] 图 10 是箭头 60A 所示区域的放大图，显示了市售玻璃中发生的起屑现象。
- [0034] 图 11 是箭头 50A 所示区域的放大图，显示了市售玻璃中产生的侧向裂纹。
- [0035] 图 12 是（通常）具有不同厚度的玻璃和本发明玻璃的 DOL 与 CS 之间的关系。
- [0036] 图 13 是目前用作防护玻璃的化学强化钠钙玻璃和本发明玻璃的临界负载与层深 (DOL) 的图示。

具体实施方式

[0037] 本文所用术语“化学强化”“化学钢化”和“离子交换”及类似术语是指用直径更大的碱离子交换玻璃组合物中的碱离子。本文指称的所有玻璃组合物都是针对进行任何离子交换之前的玻璃的。同样，在本文中，要求专利权的玻璃制品也应理解为防护性和 / 或交互性玻璃制品，例如触屏。图 8-11 中的箭头 200 指示划痕方向。就玻璃组合物而言，本文所用术语“主要由……组成”是指该组合物以所引述的量包含所引述的材料，不包括可能存在于玻璃中的污染物。

[0038] 总体而言，本文披露了一种薄型防护性盖板玻璃，其经化学强化后，具有至少 2000g 的高损伤容限阈值，所述损伤容限阈值是用维氏 (Vickers) 压头在玻璃上施加负荷至刚好不出现径向裂纹时测得的。虽然本发明可用于制备任何厚度（例如 30mm）的盖板玻璃，但是出于重量方面的原因，电子器件，特别是手持式器件中使用的盖板玻璃必须要薄，其厚度一般小于或等于 5.0mm；优选小于或等于 2.0mm；在一些实施方式中小于 1.7mm；在其他实施方式中小于 1.2mm。制备薄型盖板玻璃的困难在于，由于其薄，玻璃必须能够经受住使用环境中的摩擦，还要抵抗裂纹、剥落及其他类型的损伤。由于移动显示器制造商将现有和未来的产品从塑料显示器盖板过渡到玻璃盖板，所以玻璃被乱操作的可能性空前增加。图 1 和图 2 显示了目前手机中使用的商用离子交换玻璃上的划伤和冲击损伤。图 1 显示了防护性玻璃盖板上因正常使用而造成的划痕。图 2 显示了相同的玻璃因与其他物体发生尖锐接触或冲击而产生的损伤。其他电子器件中使用的是相同类型的玻璃。

[0039] 一方面，本发明涉及薄型离子交换（化学钢化）盖板玻璃，其经过优化，当用于移动式（或非移动式）显示器件时，可抵抗损伤和损坏。这种玻璃的性能用专门设计的测试（原有的或新开发的）的结果进行描述，其中的测试可定量表征耐损伤性和抗损坏性。本发

明玻璃的压缩层的深度经优化至少为 40 μm , 比这些器件中使用的其他离子交换盖板玻璃深, 其压缩应力至少为 700MPa。正是层深 (DOL) 和压缩应力 (CS) 的组合赋予玻璃优异的抗起裂和抗损坏性能。

[0040] 当薄型玻璃制品受到最大拉伸强度的限制时, 必须对 CS 和 DOL 加以限制。此限制可以通过使 CS 达到最大值而控制压缩层深度来实现, 或者通过使 DOL 达到所需水平而限制最大 CS 来控制。DOL 可通过控制时间来限制, 而 CS 可通过控制离子交换浴的钠离子浓度来控制。图 12 显示了各种厚度 (500-1000 μm) 的玻璃制品的最大拉伸强度限值, 每种厚度的曲线都是 CT (中心张力) 在 54MPa 时测定的。在图 12 中, “+” 数据点表示本发明的化学强化玻璃 (图 12 符号表中“C”) 的 DOL/CS 关系。+ 数据点左侧的 CS/DOL 值可通过稀释离子交换浴得到。

[0041] 若期望 DOL 是 60 μm , 则 0.5、0.7 和 0.9mm 玻璃制品表面能够形成的最大压缩应力分别是 330、520 和 700MPa。若要求指定的抗冲击性能, 一般必须锁定层深而限制表面压缩应力。冲击负荷与层深有关, 如图 13 所示。在图 13 中, \blacktriangle 90 表示在当前商用的化学强化钠钙玻璃上得到的结果, 符号 \blacksquare C 表示利用本发明化学强化方法得到的结果。最终结果是, 薄型玻璃的化学强化参数可以控制, 以获得所需水平的抗损伤性能。

[0042] 从脆弱性角度看, 已经发现约 1mm 厚的玻璃的中心拉伸强度水平应低于约 54MPa, 该结果可根据 FSM-6000 表面应力仪得到的 CS 和 DOL 测量值计算。此 MPa 值可随玻璃厚度变化, MPa 值随玻璃变薄而增大, 随玻璃变厚而减小。

[0043] 如本文数据所显示的, 本发明的化学钢化 (强化) 玻璃具有许多改进的、非常有利的特性。其中有:

[0044] 1. 相比于这些器件中目前使用的其他玻璃, 本发明玻璃的表面受到尖锐物撞击时, 其对表面起屑具有更大的抵抗力。

[0045] 2. 对于对强度起限制作用的缺陷的引发, 本发明玻璃具有更大的抵抗力, 所述缺陷经证明存在于现有的带盖板玻璃的器件中。

[0046] 3. 离子交换前产生的机械加工和运送缺陷被交换层掩盖, 藏于压缩层中。这使玻璃成品对精整过程具有更大的耐受性。

[0047] 4. 精整成本降低, 因为玻璃表面可在用熔制法制玻璃的过程中直接形成。

[0048] 本发明可用能够进行化学强化的玻璃组合物实施 (即玻璃中包含一种或多种可离子交换的元素)。特别适用于本发明的玻璃是含碱铝硅酸盐玻璃、含碱硼硅酸盐玻璃、含碱铝硼硅酸盐玻璃和含碱玻璃陶瓷。在优选的实施方式中, 玻璃和玻璃陶瓷是透明的。玻璃可通过离子交换进行化学强化, 组合物可下拉成板。玻璃的熔化温度小于约 1650 $^{\circ}\text{C}$, 液相线黏度至少为 130 千泊, 在一个实施方式中大于 250 千泊。玻璃可在较低温度下进行离子交换, 深度至少为 30 μm 。

[0049] 一种示例性玻璃在离子交换前的组成为: 64 摩尔% $\leq \text{SiO}_2 \leq$ 68 摩尔%; 12 摩尔% $\leq \text{Na}_2\text{O} \leq$ 16 摩尔%; 8 摩尔% $\leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq$ 12 摩尔%; 0 摩尔% $\leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq$ 3 摩尔%; 2 摩尔% $\leq \text{K}_2\text{O} \leq$ 5 摩尔%; 4 摩尔% $\leq \text{MgO} \leq$ 6 摩尔%; 0 摩尔% $\leq \text{CaO} \leq$ 5 摩尔%; 其中 66 摩尔% $\leq \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{CaO} \leq$ 69 摩尔%; $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} >$ 10 摩尔%; 5 摩尔% $\leq \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} \leq$ 8 摩尔%; $(\text{Na}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3) - \text{Al}_2\text{O}_3 \leq$ 2 摩尔%; 2 摩尔% $\leq \text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 \leq$ 6 摩尔%; 4 摩尔% $\leq (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) - \text{Al}_2\text{O}_3 \leq$ 10 摩尔%。

[0050] 其他示例性玻璃在离子交换前的重量百分数组成为:64% -68% SiO_2 , 10% -12% Al_2O_3 , 0-2% B_2O_3 , 12% -15% Na_2O , 2% -4% K_2O , 5% -7% MgO , > 0-1% CaO , 0-0.5% (As_2O_3 , SnO_2), 0-1% (Sb_2O_3 , SnO_2), > 0-1% TiO_2 。砷和铈常作为澄清剂加入玻璃组合物中,以帮助消除夹杂在玻璃中的气体。然而,砷和铈一般视为有害物质。因此,在一个实施方式中,玻璃基本上不含铈和砷,这些元素的氧化物各自的含量低于约 0.05 重量%。在必须使用澄清剂的应用中,宜使用无毒组分,如锡、卤化物或硫酸盐来产生澄清效果。氧化锡(IV) (SnO_2) 以及氧化锡(IV)与卤化物的组合特别适合作为澄清剂,可用来代替前述组合物中的砷和铈。

[0051] 用来制备本发明的化学强化玻璃的玻璃组合物可用合适的方法做成板;例如,熔融拉制法、流孔拉制法、压延板法、精密压制法和本领域已知的其他方法。优选的方法是下拉法,如熔融拉制法和流孔拉制法,因为它们得到的玻璃具有相对纯净的表面。这些下拉法用于大规模制造可离子交换的平坦玻璃。

[0052] 熔融拉制法采用拉制槽,该槽具有一个接受熔融玻璃原料的沟道。该沟道两侧沿沟道长度方向有顶部敞开的沟堰(weir)。当沟道里填满熔融材料时,熔融玻璃从沟堰溢流而下。由于重力作用,熔融玻璃沿拉制槽外侧表面流下。这些外侧表面向下向内延伸,在拉制槽下面的一个边缘处会合。两个流动玻璃表面在此边缘汇到一起,熔合成单块流动板。熔融拉制法的优点在于,由于从沟道上流过的两块玻璃膜熔合到一起,所得玻璃板的外侧表面均不接触设备的任何部分。因此,其表面性质不会受这种接触的影响。

[0053] 流孔拉制法不同于熔融拉制法,它是将熔融原料提供给拉制槽。拉制槽底部有一个打开的流孔,流孔的喷嘴沿流孔的长度延伸。熔融玻璃流过流孔/喷嘴,以连续板的形式向下拉出后,进入退火区。相比于熔融拉制法,流孔拉制法提供了更薄的板,因为只有单块板从流孔中拉过,而不是像熔合下拉法中那样有两块板熔合到一起。

[0054] 为了与下拉法相适应,本文所述碱金属铝硅酸盐玻璃具有高液相线黏度。在一个实施方式中,液相线黏度至少为 130 千泊,在另一个实施方式中,液相线黏度至少为 250 千泊。

[0055] 在一个实施方式中,玻璃通过离子交换强化。本文所用术语“离子交换”应理解为通过玻璃制造领域的技术人员所知的离子交换方法强化玻璃。这样的离子交换方法包括但不限于用热溶液处理热碱金属铝硅酸盐玻璃(或其他合适的含碱玻璃),其中的热溶液包含离子半径大于玻璃表面中存在的离子的离子,从而以较大的离子置换较小的离子。例如,钾离子可置换玻璃中的钠离子或锂离子。或者,其他具有较大原子半径的碱金属离子,如铷(Rb)或铯(Cs)可置换玻璃中较小的碱金属离子,包括钾在内。类似地,离子交换法中可以使用其他碱金属盐,例如但不限于硫酸盐、卤化物等。一般地,当采用本文所述的组合物,使用 100%硝酸钾浴时,离子交换时间为 380-460°C,交换时间为 3-16 小时。所需的确切时间和温度取决于要进行离子交换的确切玻璃组成。在一个实施方式中,下拉法玻璃这样进行化学强化:在包含 KNO_3 的熔融盐浴中将其放置预定时间,以完成离子交换。在一个实施方式中,熔融盐浴的温度约为 430°C,预定时间约为 8 小时。在另一个实施方式中,离子交换先用 K 离子进行,以达到所需的交换深度,然后用 Cs 离子或 Rb 离子进行,交换较靠近表面的 K 离子,进一步强化表面。

[0056] 下拉法产生比较纯净的表面。由于玻璃表面强度受表面缺陷的数量和尺寸的控制,所以发生接触最少的纯净表面具有更高的初始强度。当随后对此高强度玻璃进行化学

强化时,所得强度高于经精研和抛光的表面的强度。通过离子交换进行的化学强化或回火也提高了玻璃抵御在运送过程中形成缺陷的性能。因此,在一个实施方式中,大小为 300mm x 400mm 的下拉法碱金属铝硅酸盐玻璃板的翘曲小于约 0.5mm。在另一个实施方式中,翘曲小于约 0.3mm。

[0057] 表面压缩应力是指在化学强化过程中由于具有更大离子半径的碱金属离子取代玻璃表面层中包含的碱金属离子时产生的应力。在一个实施方式中,用钾离子取代本文所述玻璃的表面层中的钠离子。玻璃的表面压缩应力至少约为 200MPa。在一个实施方式中,表面压缩应力至少约为 600MPa。在又一个实施方式中,表面压缩应力至少为 700MPa。碱金属铝硅酸盐玻璃的压缩应力层的深度至少为 40 μm。

[0058] 若在低于玻璃网络能够松弛的温度下用较大离子置换较小离子,则将沿玻璃表面产生一种导致应力变化曲线的离子分布。由于外来离子的体积较大,在表面上将产生压缩应力 (CS),而在玻璃中将产生中心张力 (CT)。压缩应力与中心张力具有以下关系:

$$[0059] \quad CS = CT \times (t - 2DOL) / DOL$$

[0060] 其中 t 是玻璃厚度, DOL 是交换深度。

[0061] 为了举例说明本发明,将上面第 [0033] 段(一种示例性玻璃在离子交换前的组成为:)所述的玻璃组合物熔融拉制成板,作为样品“C”,并与三种非康宁公司生产的市售玻璃一起评价,这三种玻璃在下面记为样品“X”“Y”“Z”。所有四个样品都进行离子交换,用 K 离子交换 Na 离子。所有玻璃样品均厚 1mm。所有玻璃样品都经过优化,以进行离子交换。表 1 显示了四个样品的离子交换深度。

[0062] 表 1

[0063]

| | X | Y | Z | C |
|----------|-----|-----|-----|-----|
| DOL (μm) | 15 | 14 | 12 | 63 |
| CS (MPa) | 532 | 500 | 768 | 708 |
| 温度 (°C) | 390 | 430 | 410 | 410 |
| 时间 (小时) | 12 | 7 | 11 | 12 |

[0064] 表 1 说明,使用本文所述玻璃可以得到化学强化玻璃,其层深 DOL(K 离子交换 Na 离子的深度)大于 40 μm,表面压缩应力 CS 大于 700MPa。

[0065] 如上所述,所有玻璃样品均在离子交换过程中得到优化。因此,就抗玻璃损伤而言,这些样品代表了可以得到的最佳样品,如图 4-7 所示。一般地,精整之后的缺陷较好地包含在离子交换层中,这从离子交换后玻璃强度增大可以看出。

[0066] 图 4-7 显示了对经离子交换和未经离子交换的各 X、Y、Z 和 C 样品的评价。未经离子交换的样品均磨蚀到同样的 50MPa 强度水平,然后进行离子交换。图 4 显示,所有样品在离子交换前具有相同的强度,而在磨蚀之后、离子交换之前,样品 C 的强度大约比样品 X、Y 和 Z 高 100MPa。

[0067] 图 5 显示了用维氏压痕法测定的限制强度的裂纹出现的起点,对这四个样品都采用相同的方法。样品 X、Y 和 Z 都在 800-1000g 范围内的临界负荷下开始出现径向裂纹。样品 C 直到临界负荷大于 6000g 才出现径向裂纹。因此,样品 C 的临界负荷至少为其他样品的负荷的 6 倍。

[0068] 图 6 显示了经离子交换的样品 X、Y、Z 和 C 在根据 ASTM 方法 C158 用尖锐的硬 SiC 粒子喷砂之后的强度。标为“接触力因子”或“CFE”的 x 轴是粒度和喷砂压力的综合。喷砂的 SiC 粒子磨蚀玻璃表面。喷砂 SiC 后,玻璃的强度用环上环 (ring-on ring) 法测量。图 6 所示结果表明,样品 X、Y 和 Z 的初始强度 (单位 MPa) 均在 450-5500 之间,而样品 C 的初始强度约为 575MPa。在 CFE 大约为 10 的条件下进行 SiC 喷砂后,样品 X、Y 和 Z 的强度均在 80-100MPa 的范围内,而样品 C 的平均强度约为 400MPa。

[0069] 图 7 显示了引发侧向裂纹从而导致起屑所需的负荷。侧向裂纹阈值 (可见瑕疵) 用维氏压头测量。[维氏压头测试没有对应的 ASTM 方法,但以下论文对该方法进行过描述:T. Tandon 等,“Stress Effects in Indentation Fracture Sequence,” J. Am. Ceram. Soc. 73[9]2619-2627(1990); R. Tandon 等,“Indentation Behavior of Ion-Exchanged Glasses”, J. Am. Ceram. Soc. 73[4]970-077(1990); P. H. Kobrin 等,“The Effects of Thin Compressive Films on Indentation Fracture Toughness Measurements”, J. Mater. Sci. 24[4]1363-1367(1980)]。每根柱条上面的数字表示每个样品的离子交换层深度,表 1 中也列出了。图 7 所示结果表明,使样品 X、Y 和 Z 开始产生裂纹所需的临界负荷大约在 800-1400g 的范围内,而样品 C 在负荷高达 6000g 的情况下也未观察到侧向起裂现象,因而没有形成碎屑。结果显示,样品 C 对侧向起裂的抵抗力至少是样品 X、Y 和 Z 的 4 倍。

[0070] 图 8 和 9 显示本发明玻璃用作防护性盖板玻璃时相对于市售玻璃具有改进的抵抗力。用 UMT 划伤测试法进行测试。UTM 是市售仪器 [美国加利福尼亚州坎贝尔市 CETR 公司 (Campbell, CA)],可进行包括划伤测试在内的各种形式的摩擦测试。合适的参考文献是 V. Le Houerou et al.,“Surface Damage of Soda-lime-silica Glasses: Indentation Scratch Behavior”, J. Non-Cryst Solids, 316[1]54-63(2003)。在此项测试中,沿表面牵拉努氏压头,压痕负荷在 100 秒时间内逐渐增大至最大负荷 500g (以区分玻璃之间的差异)。

[0071] 图 8 和 9 分别显示了努氏金刚石压头以逐渐增大的负荷沿玻璃样品 Y 和 C 的表面滑动时产生的划痕。数字 30 和 40 代表每个样品进行划伤测试的起点和终点。对于样品 Y 和 C,如同预期的那样,压头沟槽都使玻璃产生沟痕和发生剥落。然而,样品 Y 中有三个阶段的损伤,它们是划沟、侧向起裂 (数字 50, 线 A 和 B) 和起屑 (数字 60, 线 A 和 B)。样品 Y 侧向起裂和起屑的负荷小于 200g。还产生了中间裂孔 (median crack vent)。样品 C 中没有侧向起裂或起屑的迹象,只能看到划沟。在此项测试中,在高达 500g 的负荷下,本发明的玻璃制品也未形成这种裂纹系统。图 10 是样品 Y 在图 8 中箭头 60A 所指区域的放大图,显示了此样品在该点发生的起屑现象。在样品 Y 中箭头 60B 所指区域以及沿沟槽的其他区域,也可发现类似的起屑现象。图 11 是样品 Y 在图 8 中箭头 50A 所指区域的放大图,显示了样品 Y 中发现的侧向裂纹。在样品 Y 中沿沟槽的其他区域也可发现类似的侧向裂纹。

[0072] 与用来制备盖板玻璃的浮法玻璃不同,熔合形成的和流孔拉制的玻璃在精整过程中不必减薄。边缘准备好后,可立即用玻璃进行产品组装。这降低了制造盖板玻璃的成本,

特别适合需要大玻璃表面积的设备,例如 ATM 触屏、便携式电脑和其他大屏设备。形成表面区域的有益表面也会影响制造工艺步骤的利用度。设备投资和工艺时间可专用于边缘研磨操作,这反过来有利于更严格的工艺控制,从而提高经研磨边缘的强度,这个区域往往是首先损坏的。

[0073] 虽然出于阐释的目的列举了典型的实施方式,但不应误认为前面的描述是对本发明范围的限制。因此,本领域的技术人员可以想到各种改进、改良和替代形式,而不背离本发明的精神和范围。

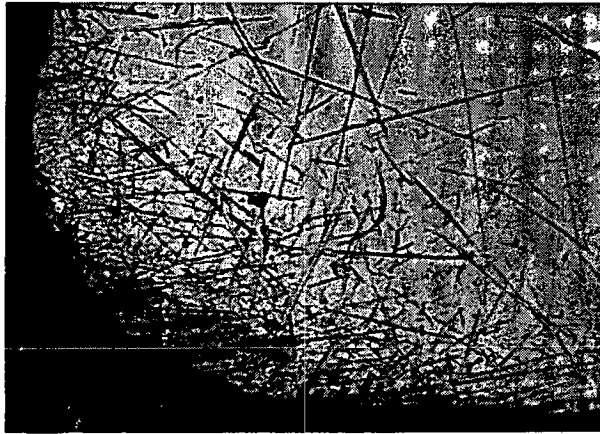


图 1

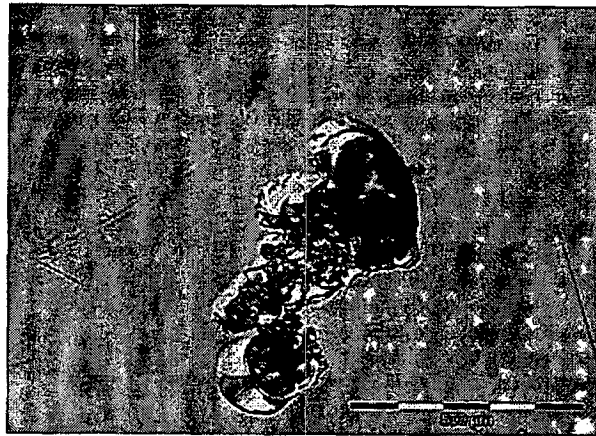


图 2

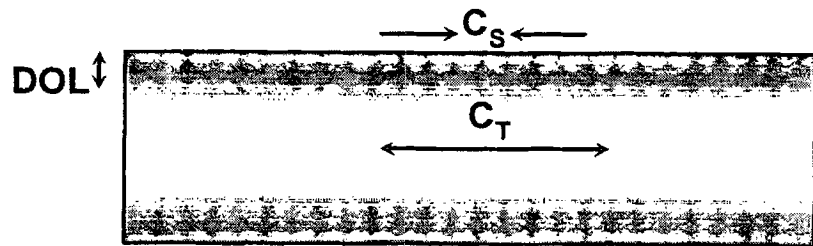


图 3

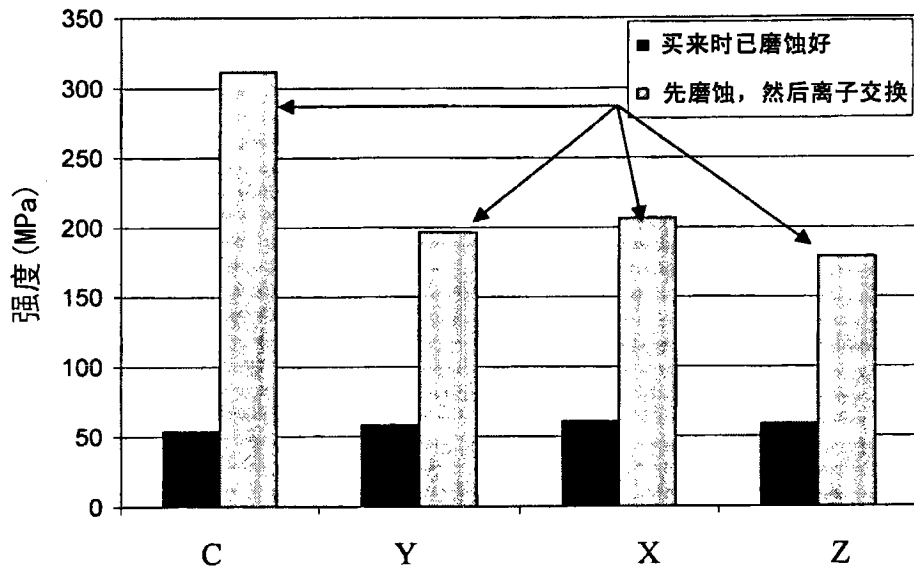


图 4

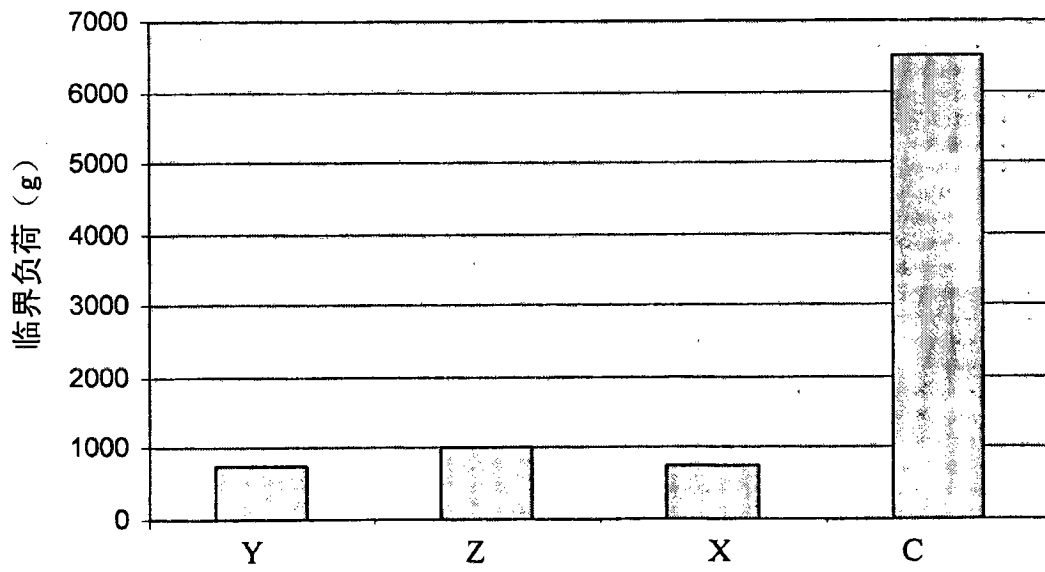


图 5

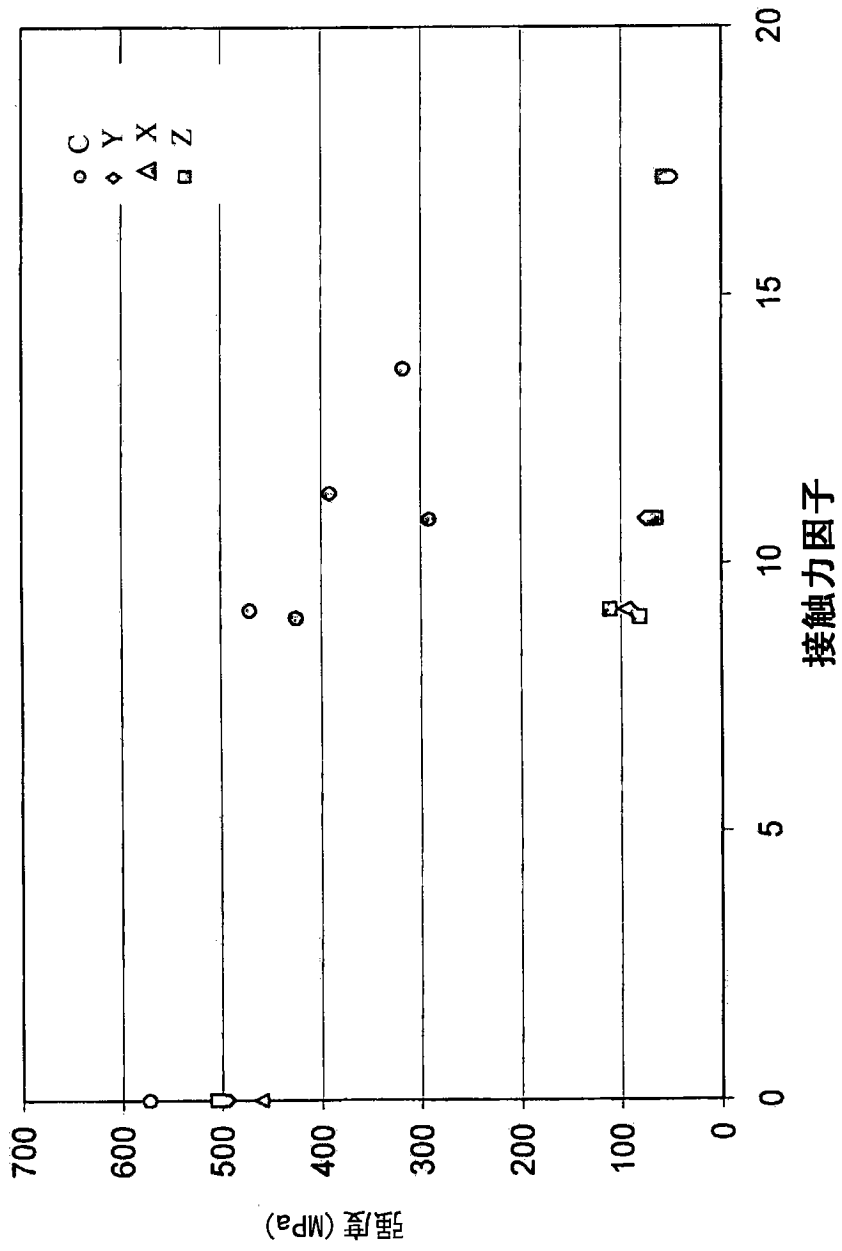


图 6

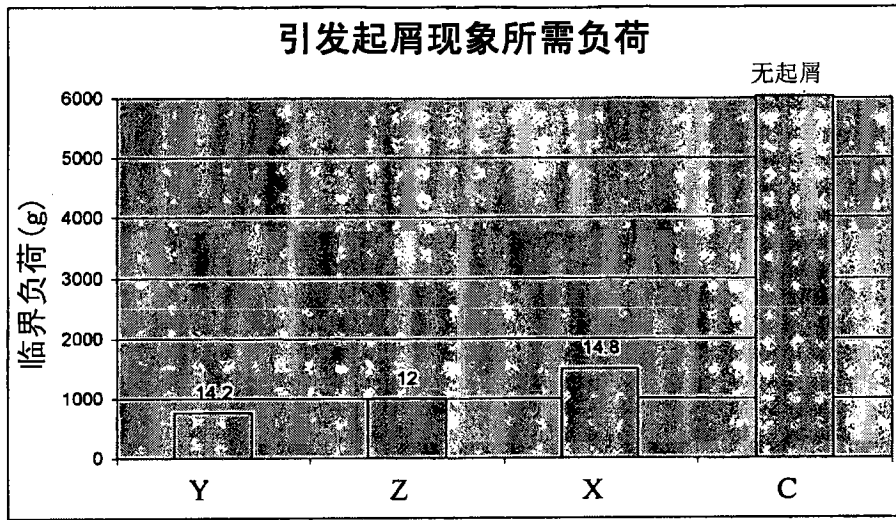


图 7

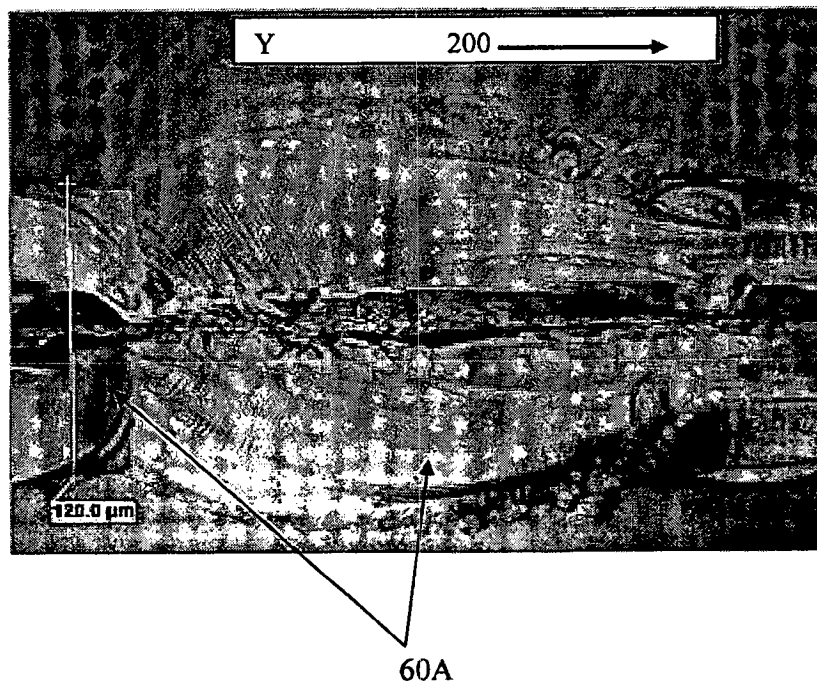


图 10

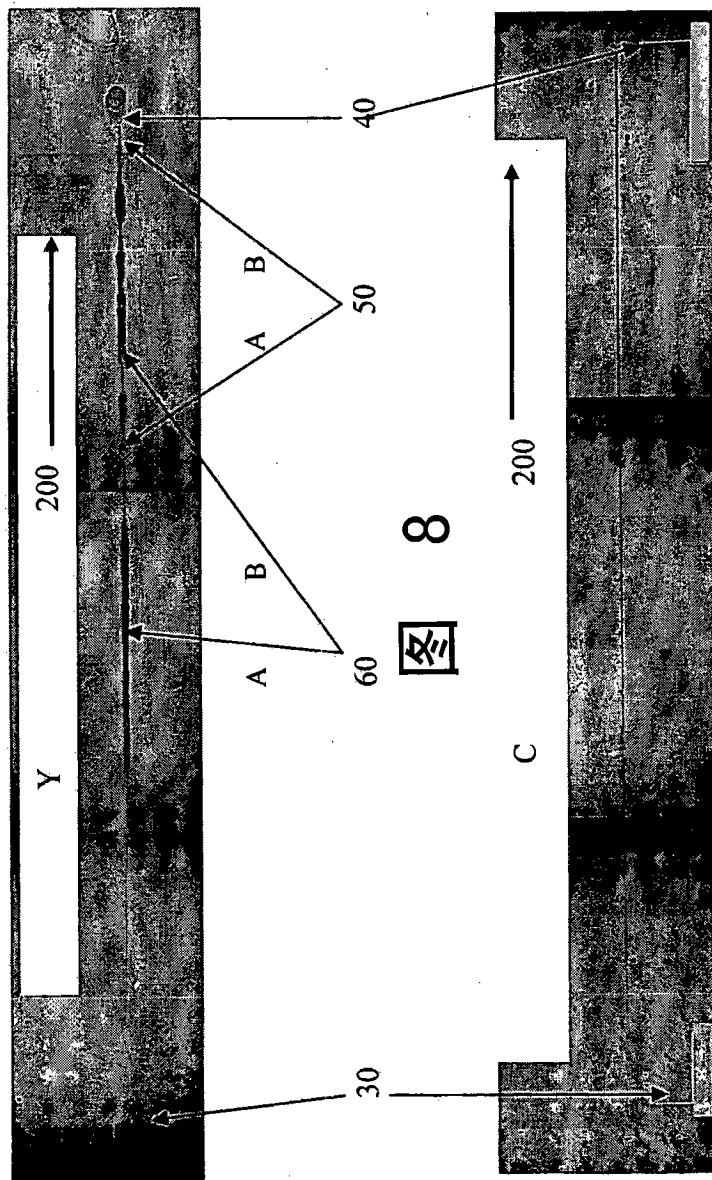


图 9

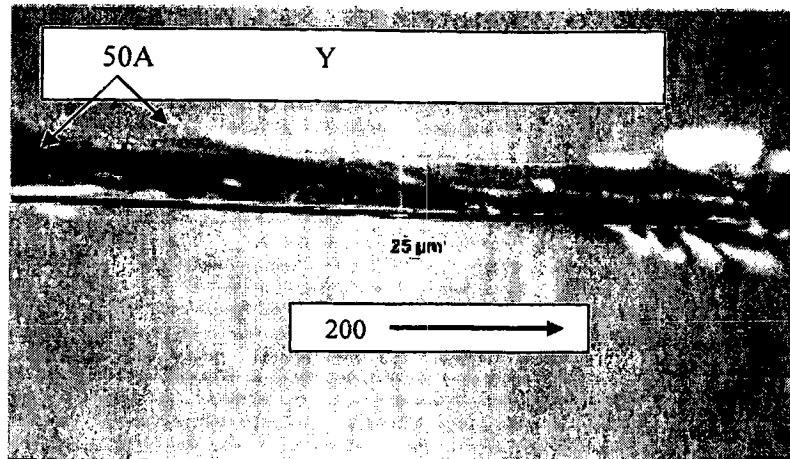


图 11

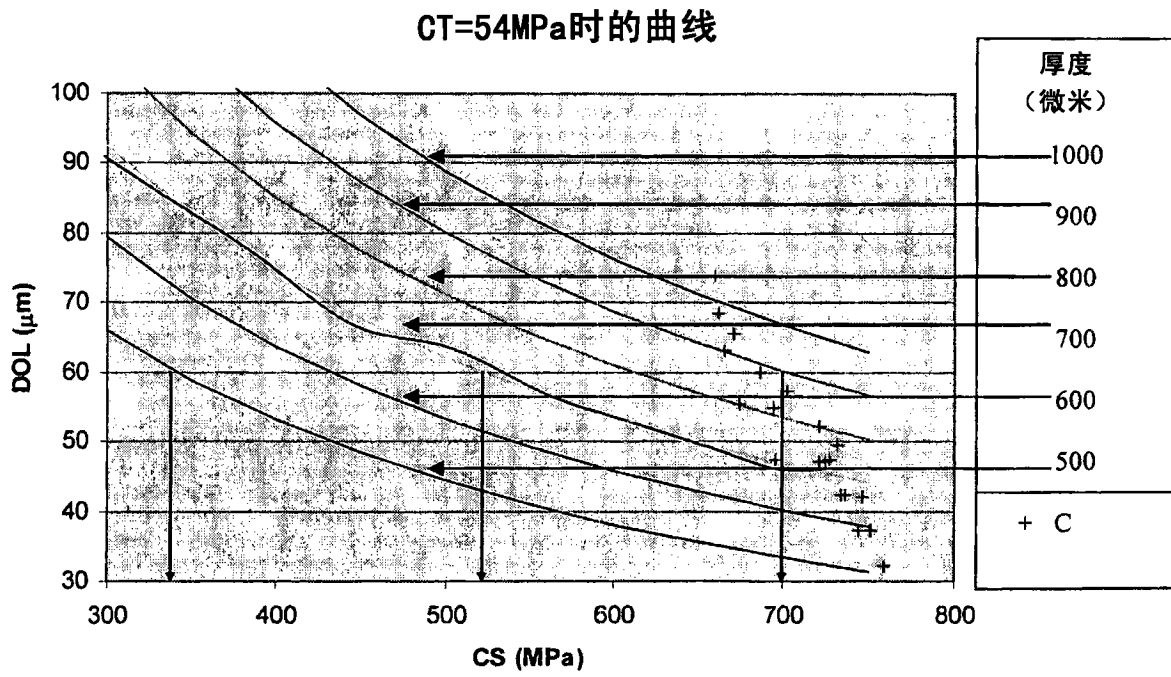


图 12

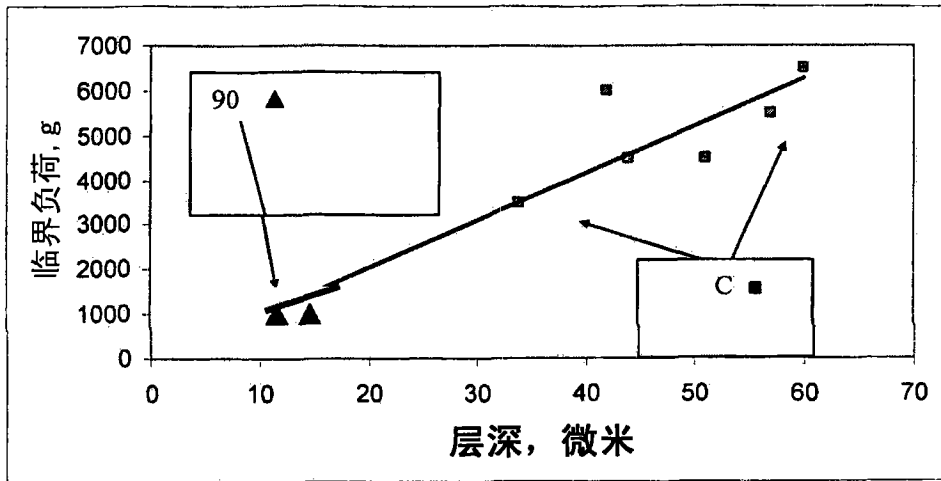


图 13