



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103359934 B

(45)授权公告日 2018.02.13

(21)申请号 201210092935.8

C03C 3/097(2006.01)

(22)申请日 2012.03.31

C03C 3/095(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C03C 3/093(2006.01)

申请公布号 CN 103359934 A

C03B 17/06(2006.01)

C03B 18/02(2006.01)

(43)申请公布日 2013.10.23

(73)专利权人 肖特玻璃科技(苏州)有限公司
地址 215009 江苏省苏州市新区科技工业园火炬路79号

(56)对比文件

JP 特开平5-70173 A,1993.03.23,实施例1,2,4,5,7、说明书第[0011],[0018],[0026]段.
US 2004/0121893 A1,2004.06.24,实施例1-20.

(72)发明人 张广军 范慧艳
奥利弗·霍赫赖因

CN 101679105 A,2010.03.24,说明书第1页第1段,第6页第3段,第6页倒数第1段-第7页第1段,第7页第3段-第9页第1段,第10页倒数第2段-第11页第4段,第12页第3段-第15页第3段,第13页最后1段,第17页第2段.

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司 11219

代理人 郇春艳 樊卫民

审查员 李文静

(51)Int.Cl.

C03C 3/118(2006.01)

权利要求书8页 说明书20页

(54)发明名称

抗变形高屈服点重量轻的锆硼-铝硅酸盐玻璃

(57)摘要

本发明涉及一种具有抗变形、高屈服点、重量轻的锆硼-铝硅酸盐玻璃,具体地涉及一种包含ZrO₂和B₂O₃的铝硅酸盐玻璃,其具有以下性能:化学钢化后弹性模量为60GPa≤E≤78GPa;屈服点为620℃At≤850℃;热膨胀系数为7.5×10⁻⁶/K≤CTE≤9.8×10⁻⁶/K;密度≤2.5g/cm³;表面压应力至少为700MPa;表面应力层厚度至少为25μm。所述玻璃具有抗变形性,屈服点温度高且重量轻。

1. 一种含有ZrO₂和B₂O₃的铝硅酸盐玻璃,所述玻璃包含:

成分	wt. %
SiO ₂	45- < 64%
Al ₂ O ₃	> 10-28%
Na ₂ O	9-20%
K ₂ O	0-8%
MgO	0- < 3.5%
B ₂ O ₃	4-15%
ZrO ₂	0.1-2%
P ₂ O ₅	0-8%
BaO	0-5%
SrO	0-5%
TiO ₂	0-5%
CeO ₂	0- < 0.3%
F ₂	0-0.5%
SnO ₂	0-1%
SO ₃	0-1%

其中, $20\text{wt. \%} \leq \text{ZrO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 51\text{wt. \%}$,

$0.004 \leq \text{ZrO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 < 0.2$,

$0.07 \leq \text{B}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 \leq 0.25$,

$0.16 \leq (\text{P}_2\text{O}_5 + \text{Al}_2\text{O}_3) / \text{SiO}_2 \leq 0.75$, 并且

所述铝硅酸盐玻璃不含Li₂O、CaO、As₂O₃和Sb₂O₃。

2. 根据权利要求1所述的含有ZrO₂和B₂O₃的铝硅酸盐玻璃,所述玻璃包含:

成分	wt. %
SiO ₂	50-63.5%
Al ₂ O ₃	12-23%
Na ₂ O	9-18%
K ₂ O	0-6%
MgO	0-3%
B ₂ O ₃	4-10%
ZrO ₂	0.1-2%
P ₂ O ₅	0-4%
CeO ₂	0-0.2%
F ₂	0-0.5%
SnO ₂	0-1%
SO ₃	0-1%

其中, $20\text{wt. \%} \leq \text{ZrO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 39\text{wt. \%}$,

$0.005 \leq \text{ZrO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 0.17$,

$0.07 \leq \text{B}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 \leq 0.2$,

$0.2 \leq (\text{P}_2\text{O}_5 + \text{Al}_2\text{O}_3) / \text{SiO}_2 \leq 0.6$ 。

3. 根据权利要求1所述的含有ZrO₂和B₂O₃的铝硅酸盐玻璃,所述玻璃包含:

成分	wt. %
SiO ₂	52-62%
Al ₂ O ₃	14-22%
Na ₂ O	9-17%
K ₂ O	0-4%
B ₂ O ₃	4-8%
ZrO ₂	0.1-1.5%
P ₂ O ₅	0.1-2%
CeO ₂	0-0.2%
F ₂	0-0.5%
SnO ₂	0-1%
SO ₃	0-1%

其中, $20\text{wt. \%} \leq \text{ZrO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 33\text{wt. \%}$,

$0.01 \leq \text{ZrO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 0.14$,

- 0.07 ≤ B₂O₃/SiO₂ ≤ 0.19,
- 0.23 ≤ (P₂O₅+Al₂O₃)/SiO₂ ≤ 0.55。
4. 根据权利要求1-3中任一项所述的含有ZrO₂和B₂O₃的铝硅酸盐玻璃,其中52wt.% ≤ SiO₂ ≤ 61wt.%。
5. 根据权利要求1-3中任一项所述的含有ZrO₂和B₂O₃的铝硅酸盐玻璃,其中0.2wt.% ≤ ZrO₂ ≤ 1.5wt.%。
6. 根据权利要求1-3中任一项所述的含有ZrO₂和B₂O₃的铝硅酸盐玻璃,其中4.5wt.% ≤ B₂O₃ ≤ 8wt.%。
7. 根据权利要求1-3中任一项所述的含有ZrO₂和B₂O₃的铝硅酸盐玻璃,其中20.5wt.% ≤ ZrO₂+B₂O₃+P₂O₅+Al₂O₃ ≤ 33wt.%。
8. 根据权利要求1-3中任一项所述的含有ZrO₂和B₂O₃的铝硅酸盐玻璃,其中0.015 ≤ ZrO₂/Al₂O₃ ≤ 0.1。
9. 根据权利要求1-3中任一项所述的含有ZrO₂和B₂O₃的铝硅酸盐玻璃,所述玻璃的弹性模量为60GPa ≤ E ≤ 78GPa。
10. 根据权利要求1-3中任一项所述的含有ZrO₂和B₂O₃的铝硅酸盐玻璃,所述玻璃的屈服点为620°C ≤ A_t ≤ 850°C。
11. 根据权利要求1-3中任一项所述的含有ZrO₂和B₂O₃的铝硅酸盐玻璃,其中所述玻璃的密度 ≤ 2.50g/cm³。
12. 根据权利要求1-3中任一项所述的含有ZrO₂和B₂O₃的铝硅酸盐玻璃,在外力作用下,变形值 ≤ 5mm。
13. 根据权利要求1-3中任一项所述的含有ZrO₂和B₂O₃的铝硅酸盐玻璃,其中所述玻璃的热膨胀系数7.5 × 10⁻⁶/K ≤ CTE ≤ 9 × 10⁻⁶/K。
14. 根据权利要求1-3中任一项所述的含有ZrO₂和B₂O₃的铝硅酸盐玻璃,化学钢化后Do1 ≥ 25μm。
15. 根据权利要求1-3中任一项所述的含有ZrO₂和B₂O₃的铝硅酸盐玻璃,化学钢化后CS ≥ 700MPa。
16. 根据权利要求1-3中任一项所述的含有ZrO₂和B₂O₃的铝硅酸盐玻璃,化学钢化后硬度 ≥ 530MPa。
17. 根据权利要求1-3中任一项所述的含有ZrO₂和B₂O₃的铝硅酸盐玻璃,化学钢化温度为350°C ~ 490°C,化学钢化时间为1 ~ 16h。
18. 根据权利要求1-3中任一项所述的含有ZrO₂和B₂O₃的铝硅酸盐玻璃,所述玻璃为薄玻璃,厚度 ≤ 5.0mm。
19. 根据权利要求1-3中任一项所述的含有ZrO₂和B₂O₃的铝硅酸盐玻璃,所述玻璃可通过微浮法、下拉法、流孔下引法或熔融下引法生产。
20. 根据权利要求1-3中任一项所述的含有ZrO₂和B₂O₃的铝硅酸盐玻璃,其能够用作移动电子器件、便携式器件的防护玻璃或者笔记本的背板。
21. 根据权利要求1-19中任一项所述的含有ZrO₂和B₂O₃的铝硅酸盐玻璃在制造移动电话、智能电话、平板电脑、电视机、个人电脑、MTA机器、工业显示器中作为防护玻璃的用途。
22. 根据权利要求1-19中任一项所述的含有ZrO₂和B₂O₃的铝硅酸盐玻璃用于制造触摸

屏防护玻璃、防护窗、汽车车窗、火车车窗、航空机械窗、硬盘基材中的用途。

23. 根据权利要求1-19中任一项所述的含有ZrO₂和B₂O₃的铝硅酸盐玻璃用于白色家电领域的用途。

24. 一种含有ZrO₂和B₂O₃且不含Li₂O、CaO、As₂O₃和Sb₂O₃的铝硅酸盐玻璃,特征在于所述的玻璃在化学钢化后,弹性模量为60GPa≤E≤78GPa,屈服点为620℃≤At≤850℃,密度为≤2.5g/cm³,其中MgO的含量是0-<3.5wt.%,其中所述玻璃的组成为:

成分	wt.%
SiO ₂	45- < 64%
Al ₂ O ₃	> 10-28%
Na ₂ O	9-20%
K ₂ O	0-8%
MgO	0- < 3.5%
B ₂ O ₃	4-15%
ZrO ₂	0.1-2%
P ₂ O ₅	0-8%
BaO	0-5%
SrO	0-5%
TiO ₂	0-5%
CeO ₂	0- < 0.3%
F ₂	0-0.5%
SnO ₂	0-1%
SO ₃	0-1%

25. 根据权利要求24所述的含有ZrO₂和B₂O₃且不含Li₂O、CaO、As₂O₃和Sb₂O₃的铝硅酸盐玻璃,特征在于所述玻璃在化学钢化后:

弹性模量60GPa≤E≤78GPa;

屈服点620℃≤At≤850℃;

热膨胀系数 $7.5 \times 10^{-6}/K \leq CTE \leq 9.8 \times 10^{-6}/K$;

密度≤2.5g/cm³;

表面压应力CS≥700MPa;

表面应力层厚度Do1≥25μm。

26. 根据权利要求24或25所述的含有ZrO₂和B₂O₃且不含Li₂O、CaO、As₂O₃和Sb₂O₃的铝硅酸盐玻璃,

其中,20wt.%≤ZrO₂+B₂O₃+P₂O₅+Al₂O₃≤51wt.%,

0.004≤ZrO₂/Al₂O₃<0.2,

$$0.07 \leq B_2O_3/SiO_2 \leq 0.25,$$

$$0.16 \leq (P_2O_5+Al_2O_3)/SiO_2 \leq 0.75。$$

27. 根据权利要求24或25所述的含有ZrO₂和B₂O₃且不含Li₂O、CaO、As₂O₃和Sb₂O₃的铝硅酸盐玻璃,特征在于所述玻璃组成为:

成分	wt. %
SiO ₂	50-63.5%
Al ₂ O ₃	12-23%
Na ₂ O	9-18%
K ₂ O	0-6%
MgO	0-3%
B ₂ O ₃	4-10%
ZrO ₂	0.1-2%
P ₂ O ₅	0-4%
CeO ₂	0-0.2%
F ₂	0-0.5%
SnO ₂	0-1%
SO ₃	0-1%

其中, $20wt. \% \leq ZrO_2+B_2O_3+P_2O_5+Al_2O_3 \leq 39wt. \% ,$

$$0.005 \leq ZrO_2/Al_2O_3 \leq 0.17,$$

$$0.07 \leq B_2O_3/SiO_2 \leq 0.2,$$

$$0.2 \leq (P_2O_5+Al_2O_3)/SiO_2 \leq 0.6。$$

28. 根据权利要求24或25所述的含有ZrO₂和B₂O₃且不含Li₂O、CaO、As₂O₃和Sb₂O₃的铝硅酸盐玻璃,特征在于所述玻璃组成为:

成分	wt. %
SiO ₂	52-62%
Al ₂ O ₃	14-22%
Na ₂ O	9-17%
K ₂ O	0-4%
B ₂ O ₃	4-8%
ZrO ₂	0.1-1.5%
P ₂ O ₅	0.1-2%
CeO ₂	0-0.2%
F ₂	0-0.5%
SnO ₂	0-1%
SO ₃	0-1%

其中, $20\text{wt. \%} \leq \text{ZrO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 33\text{wt. \%}$,

$0.01 \leq \text{ZrO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 0.14$,

$0.07 \leq \text{B}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 \leq 0.15$,

$0.23 \leq (\text{P}_2\text{O}_5 + \text{Al}_2\text{O}_3) / \text{SiO}_2 \leq 0.55$ 。

29. 一种能够用于化学钢化的含ZrO₂和B₂O₃的铝硅酸盐玻璃,作为通常移动设备或非移动设备防护屏,触摸屏或显示屏时,在外力作用下,变形值 $\leq 5\text{mm}$,并且所述铝硅酸盐玻璃不含Li₂O、CaO、As₂O₃和Sb₂O₃,特征在于所述玻璃组成为:

成分	wt. %
SiO ₂	45- < 64%
Al ₂ O ₃	> 10-28%
Na ₂ O	9-20%
K ₂ O	0-8%
MgO	0- < 3.5%
B ₂ O ₃	4-15%
ZrO ₂	0.1-2%
P ₂ O ₅	0-8%
BaO	0-5%
SrO	0-5%
CeO ₂	0- < 0.3%
F ₂	0-0.5%
SnO ₂	0-1%
SO ₃	0-1%。

30. 根据权利要求29所述的能够用于化学钢化的含ZrO₂和B₂O₃的铝硅酸盐玻璃，其中， $23\text{wt. \%} \leq \text{ZrO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 51\text{wt. \%}$ ， $0.004 \leq \text{ZrO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 0.16$ ， $0.07 \leq \text{B}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 \leq 0.25$ ， $0.16 \leq (\text{P}_2\text{O}_5 + \text{Al}_2\text{O}_3) / \text{SiO}_2 \leq 0.75$ 。

31. 根据权利要求29或30所述的能够用于化学钢化的含ZrO₂和B₂O₃的铝硅酸盐玻璃，化学钢化后 $D_{o1} \geq 25\mu\text{m}$ 和 $CS \geq 700\text{MPa}$ 。

32. 根据权利要求29或30所述的能够用于化学钢化的含ZrO₂和B₂O₃的铝硅酸盐玻璃，化学钢化后 $D_{o1} \geq 25\mu\text{m}$ 和 $CS \geq 700\text{MPa}$ 。

33. 根据权利要求29或30所述的能够用于化学钢化的含ZrO₂和B₂O₃的铝硅酸盐玻璃，特征在于所述玻璃在化学钢化后：

弹性模量 $70\text{GPa} \leq E \leq 78\text{GPa}$ ；

屈服点 $630^\circ\text{C} \leq A_t \leq 850^\circ\text{C}$ ；

热膨胀系数 $7.5 \times 10^{-6}/\text{K} \leq \text{CTE} \leq 9 \times 10^{-6}/\text{K}$ ；

密度 $\leq 2.49\text{g}/\text{cm}^3$ 。

34. 根据权利要求29或30所述的能够用于化学钢化的含ZrO₂和B₂O₃的铝硅酸盐玻璃，作为通常移动设备或非移动设备防护屏，触摸屏或显示屏时，特征在于所述玻璃在化学钢化后：

在外力作用下，变形值 $\leq 5\text{mm}$ ；

弹性模量 $70\text{GPa} \leq E \leq 78\text{GPa}$ ；

屈服点 $620^{\circ}\text{C} \leq A_t \leq 850^{\circ}\text{C}$;

热膨胀系数 $7.5 \times 10^{-6}/\text{K} \leq \text{CTE} \leq 9 \times 10^{-6}/\text{K}$;

密度 $\leq 2.5\text{g}/\text{cm}^3$;

表面压应力 $CS \geq 700\text{MPa}$;

表面应力层厚度 $D_{o1} \geq 25\mu\text{m}$ 。

抗变形高屈服点重量轻的锆硼-铝硅酸盐玻璃

发明领域

[0001] 本发明涉及一种含锆和硼的铝硅酸盐玻璃,该玻璃具有抗变形性,屈服点温度高和重量轻。本发明还涉及由所述锆硼-铝硅酸盐玻璃经过化学钢化制备的玻璃制品。所述锆硼-铝硅酸盐玻璃能够用于具有显示器的移动设备或非移动设备,也可以用在白色家电领域。

[0002] 发明背景

[0003] 防护玻璃通常用在电子设备,移动电子设备,例如个人数据助理、移动或蜂窝式电话、手表、便携式电脑、笔记本电脑、数码相机、PDA中,或用作触摸屏、电视机的基材玻璃。对于这些应用,使用者需要经常触摸防护玻璃,由于对使用者的触摸,玻璃会产生,例如,表面损伤、刮擦和变形等问题。这些缺陷将会影响设备的正常运行。由于频繁接触,这些防护玻璃必须具有高的强度并且要耐刮擦和抗变形。

[0004] 玻璃强度本质上是由玻璃的体系和成份决定的。因而寻求具有更高强度、更高硬度、低脆性、抗刮擦和抗变形性玻璃,首先要从玻璃体系和成份入手,通过调整玻璃成份和组成,能够改进玻璃的弹性模量、硬度和脆性,从而获得具有高抗冲击性、高耐刮擦性和高抗变形性的玻璃。

[0005] 传统的钠钙硅玻璃不能满足这些要求,例如对于高强度,高抗变形性和耐刮擦性的要求。

[0006] 铝硅酸盐玻璃具有高强度、高硬度、稳定的耐化学性、低的热膨胀系数、高的耐刮擦和抗冲击性,适合用作移动器件(移动电话、智能电话、平板电脑、笔记本电脑、PDA)的防护玻璃。这种玻璃也可用作不可移动器件(电视机、个人电脑、MTA设备、数码相机、手表、工业显示器)的防护玻璃、触摸屏的防护玻璃、防护窗、汽车车窗、火车车窗、航空机械窗和硬盘基材。同时这种玻璃也可以应用于白色家电领域,如冰箱和厨具等。

[0007] 在玻璃体系和成份确定后,可以利用化学钢化的方法进一步提高玻璃强度、硬度、抗刮擦和抗变形性。

[0008] 化学钢化作为提高玻璃强度的方法已得到广泛应用。化学钢化是通过低温环境下的离子交换工艺实现。在低于玻璃应变点的温度下,使用熔盐溶液,例如 NaNO_3 、 KNO_3 、或者 NaNO_3 和 KNO_3 的混合物,所述熔盐溶液的温度为 380°C - 500°C ,有时甚至更高。这使得玻璃表面的钠离子被来自熔盐溶液的钾离子置换。这些钾离子大于钠离子,从而当钠离子迁移到硝酸钾溶液中时,钾离子楔入由较小钠离子留下的空隙中,离子的这种置换使得玻璃表面处于压缩状态,玻璃表面产生压应力,在玻璃中心产生张力补偿。这种化学钢化能够明显提高玻璃强度。

[0009] 尽管化学钢化已广泛用于处理玻璃,提高玻璃强度。但随着技术发展和应用的需求,用于移动设备或非移动设备的玻璃,例如手机、智能电话、平板电脑、笔记本、PDA、手持游戏机、MP3播放器、手表、电视机、工业显示器的防护屏,显示屏或触摸屏的玻璃需要具有抗变形性,从而在外界对玻璃施加压力时能够保护设备内部的电子元器件不受损害。这种应用要求玻璃在外力作用下不能有大的变形,例如弯曲,越小的变形越能够保护设备内部

的电子元器件不受损害。同时,一种新的趋势是移动设备或非移动设备的厚度变得越来越薄。例如,手机的整体厚度已降低为8mm,甚至小于7mm。较薄的移动设备或非移动设备需要显示器或触摸显示器的防护玻璃具有高的尺寸精度,特别是在一定压力下玻璃没有变形或者具有很小的变形,从而能够保护设备的内部电子元器件不受损害。因此具有抗变形性的玻璃是未来的一种需求。为了得到具有抗变形性的玻璃,必须考虑对现有玻璃成份进行调整,比如,为了得到具有变形小的玻璃,玻璃的弹性模量(E)应当大。但考虑到玻璃的整体机械性能,例如强度,玻璃的E应当在优化的范围内。如果E过小,压力作用下会导致大的变形会破坏设备内部电子元器件。当E过大时,玻璃变得过硬因而失去其韧性,从而导致玻璃耐裂纹扩展性降低,并且可加工性降低。考虑到后期的化学钢化,这种玻璃还需具有高的屈服点温度、较小的膨胀系数(CTE),以确保在化学钢化过程中玻璃不变形。

[0010] 较薄的移动设备或非移动设备也需要重量轻的玻璃作为防护玻璃、触摸屏或显示玻璃。随着电子器件的发展,便携性越来越重要,重量是关键问题之一。因而,减轻便携式器件重量是一种新的发展趋势。但是,通常的钠钙硅玻璃的密度大于 $2.5\text{g}/\text{cm}^3$,该密度不能满足这种新发展的需要,并且钠钙硅玻璃不具有良好的化学钢化性能。化学钢化后Do1一般小于 $10\mu\text{m}$ 。这一厚度无法满足防护玻璃、触摸屏或显示玻璃的使用要求。

[0011] 密度小于 $2.5\text{g}/\text{cm}^3$ 的轻质玻璃能够降低设备的总重,使设备更加便于携带。在施加外力或由于自重的情况下,特别是在大尺寸的触摸/防护显示器的情况下,可减少由于自身重量而产生的变形,例如翘曲或弯曲,并且还有利于降低在化学钢化过程中发生变形的几率。同时,低密度玻璃具有开放的玻璃网络结构,这能够加速化学钢化过程中的离子交换速度,提高生产效率。

[0012] 另外,化学钢化后,如果希望将所述玻璃直接装配到电子器件中,例如手机、智能电话、平板电脑、笔记本电脑、PDA等中,玻璃的尺寸和形状是关键。需要玻璃尺寸在加工后变化较小,最好是没有尺寸变化和没有变形的玻璃。在化学钢化玻璃的尺寸变得越来越大,的情况下,该要求更为重要。例如,电视机或大型显示器上的触摸屏需要至少 1×2 米的大尺寸化学钢化玻璃,这样的应用要求玻璃具有最小变形量。另外,化学钢化是在高温条件下的处理工艺,在化学钢化过程中,玻璃应当足够稳定,没有变形,没有翘曲或弯曲,并且要保持尺寸不变。

[0013] 现有技术中的玻璃没有能够同时满足可化学钢化,高抗变形性,即在化学钢化过程中,玻璃不发生变形、翘曲或弯曲,同时保持尺寸不变,以及高屈服点温度和低密度的要求。

[0014] 从目前公开的专利文献看,以及以下描述的现有技术的专利文献都不能同时满足既可以化学钢化,又具有抗变形性、高屈服点温度和重量轻的要求,从而无法满足对用于移动设备或非移动设备的防护玻璃或触摸屏玻璃的上述需求。

[0015] 美国专利申请公开US 2009/0142568描述了含有 Al_2O_3 和 B_2O_3 的铝硅酸盐玻璃,该玻璃具有高的耐刮擦性,但是,该玻璃具有大于64wt%的高 SiO_2 含量。高 SiO_2 含量导致玻璃难以熔融,生产成本低,并且化学钢化性能也难以得到优化。玻璃中高的 SiO_2 含量还会增加脆性,因此,该玻璃的耐裂纹扩展性不足。 SiO_2 含量高的玻璃的抗变形性的调整也受到限制。没有优化网络形成体与网络形成体之间以及网络形成体与网络修饰体之间的比例,从而不能提供具有高抗变形性能力的玻璃。在该文献中没有提及玻璃的抗变形性和屈服温

度。

[0016] 中国专利申请CN 200910086806公开了含有ZrO₂的铝硅酸盐玻璃,但是,该玻璃不含B₂O₃,该玻璃的脆性高,并且耐裂纹扩展性低。另外,该玻璃包含CaO,包含CaO的玻璃容易结晶,并且玻璃中的CaO对于化学钢化也不利。另外,该玻璃还包含环境不友好的Sb₂O₃。

[0017] 美国专利申请公开US 2009/0202808描述了一种抗刮伤的玻璃。但是,该玻璃包含大于64wt.%的SiO₂。高的SiO₂导致玻璃难以熔融,并且化学钢化性能也不易优化。玻璃中高的SiO₂会增加玻璃的脆性,因此该玻璃的耐裂纹扩展性和抗变形性不足。另外,该玻璃包含CaO,玻璃中的CaO对于化学钢化不利。该专利文献中玻璃的MgO>5wt.%,如此高含量的MgO对于化学钢化也不利。

[0018] 美国专利申请公开US 2008/0286548和US 2009/0220761描述了具有高机械性能的碱性铝硅酸盐玻璃。但是,该玻璃具有高的熔点,其难以熔融。该玻璃包含64-68mol.%的SiO₂(重量百分比>64wt.%),这升高了熔融温度,增加了玻璃粘度和气泡数。玻璃中高的SiO₂含量还会增加脆性,因此,该玻璃的耐裂纹扩展性和抗变形性不足。

[0019] 美国专利US 4055703描述了包含P₂O₅的玻璃。但是,该玻璃具有高的P₂O₅浓度,为2-20wt%。P₂O₅浓度高,容易导致玻璃不透明。因此,该专利需要更多的ZnO,但是,较多的ZnO容易导致结晶,另外也是不经济的。

[0020] 美国专利US 5674790描述了具有良好化学钢化性能的玻璃。但是,该玻璃具有高的Li₂O浓度,为8-10wt%,这对于批量生产而言,成本是昂贵的。另外,包含Li₂O的玻璃直接用KNO₃进行化学钢化不能达到要求,必须进行混合盐或是两步法钢化,从而增加了加工成本,限制了该玻璃的用途。

[0021] 美国专利申请公开US 2011/0201490描述了不含ZrO₂的铝硅酸盐玻璃,该玻璃脆性低。但是,该玻璃的硬度低,Hv<520Kg/mm²,并且弹性模量也低。该玻璃不含ZrO₂,玻璃硬度低,非常容易被刮伤,并且在如此低的弹性模量下会导致玻璃抗变形性很差,在外力作用下会产生很大的变形量,影响使用。

[0022] 发明概述

[0023] 本发明的发明人发现了一种新颖的玻璃组合物,能够解决现有技术中的缺陷,因而能提供一种具有抗变形性、高屈服点温度和重量轻的锆硼-铝硅酸盐玻璃。

[0024] 本发明的发明人发现,在铝硅酸盐玻璃中引入多种网络形成体,而不是单纯使用作为网络形成体的SiO₂和Al₂O₃,可以优化玻璃网络结构,使玻璃具有高的抗变形性、高屈服点温度、低密度、低脆性、高的抗裂纹扩展能力以及高的化学钢化离子交换能力。调整B₂O₃、P₂O₅、ZrO₂与SiO₂、Al₂O₃的比例,可以使玻璃能够具有最优的性能组合。

[0025] 本发明的发明人发现,添加ZrO₂和B₂O₃可以提高玻璃抗变形性,抗刮伤能力和抗裂纹扩张能力,降低脆性,并且同时优化和调整与P₂O₅、Al₂O₃、SiO₂的含量和比例关系,可以使玻璃同时具有更适于化学钢化、更高抗变形性、高屈服点温度和低密度。

[0026] 本发明玻璃适用于化学钢化。该锆硼-铝硅酸盐玻璃具有以下性能:化学钢化后弹性模量60GPa≤E≤78GPa;屈服点620℃≤At≤850℃;热膨胀系数为7.5×10⁻⁶/K≤CTE≤9.8×10⁻⁶/K;密度≤2.5g/cm³;表面压应力(CS)至少为700MPa;表面应力层厚度(D_{o1})至少为25μm。

[0027] 具备这种性能的锆硼-铝硅酸盐玻璃是一种高弹性模量、高硬度和低脆性的玻璃

材料。该玻璃材料在化学钢化过程中没有变形、翘曲或弯曲，并且可以保持尺寸不变。另外，该玻璃具有低的密度，便于携带。

[0028] 在本发明中，除非另外指明，所有组分的重量百分数都基于玻璃所有组分的总重量，且玻璃所有组分之和为100%。

[0029] 因此，本发明提供了以下的技术方案。

[0030] 本发明提供了一种含有ZrO₂和B₂O₃的铝硅酸盐玻璃，所述玻璃包含：

成分	wt.%
SiO ₂	45- < 64%
Al ₂ O ₃	> 10-28%
Na ₂ O	9-20%
K ₂ O	0-8%
MgO	0- < 3.5%
B ₂ O ₃	4-15%
ZrO ₂	0.1-2%
P ₂ O ₅	0-8%
BaO	0-5%
SrO	0-5%
TiO ₂	0-5%
CeO ₂	0- < 0.3%
F ₂	0-0.5%
SnO ₂	0-1%
SO ₃	0-1%

[0031] 其中， $20\text{wt.}\% \leq \text{ZrO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 51\text{wt.}\%$ ，

[0032] $0.004 \leq \text{ZrO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 < 0.2$ ，

[0033] $0.07 \leq \text{B}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 \leq 0.25$ ，

[0034] $0.16 \leq (\text{P}_2\text{O}_5 + \text{Al}_2\text{O}_3) / \text{SiO}_2 \leq 0.75$ 。

[0035] 另一方面，本发明提供了一种含有ZrO₂和B₂O₃的铝硅酸盐玻璃，所述玻璃包含：

成分	wt.%
SiO ₂	50-63.5%

	Al ₂ O ₃	12-23%
	Na ₂ O	9-18%
	K ₂ O	0-6%
	MgO	0-3%
	B ₂ O ₃	4-10%
[0038]	ZrO ₂	0.1-2%
	P ₂ O ₅	0-4%
	CeO ₂	0-0.2%
	F ₂	0-0.5%
	SnO ₂	0-1%
	SO ₃	0-1%
[0039]	其中, $20\text{wt.}\% \leq \text{ZrO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 39\text{wt.}\%$,	
[0040]	$0.005 \leq \text{ZrO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 0.17$,	
[0041]	$0.07 \leq \text{B}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 \leq 0.2$,	
[0042]	$0.2 \leq (\text{P}_2\text{O}_5 + \text{Al}_2\text{O}_3) / \text{SiO}_2 \leq 0.6$ 。	
[0043]	本发明又一方面提供了一种含有ZrO ₂ 和B ₂ O ₃ 的铝硅酸盐玻璃,所述玻璃包含:	
	成分	wt. %
	SiO ₂	52-62%
	Al ₂ O ₃	14-22%
	Na ₂ O	9-17%
	K ₂ O	0-4%
[0044]	B ₂ O ₃	4-8%
	ZrO ₂	0.1-1.5%
	P ₂ O ₅	0.1-2%
	CeO ₂	0-0.2%
	F ₂	0-0.5%
	SnO ₂	0-1%
[0045]	SO ₃	0-1%
[0046]	其中, $20\text{wt.}\% \leq \text{ZrO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 33\text{wt.}\%$,	
[0047]	$0.01 \leq \text{ZrO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 0.14$,	
[0048]	$0.07 \leq \text{B}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 \leq 0.19$,	
[0049]	$0.23 \leq (\text{P}_2\text{O}_5 + \text{Al}_2\text{O}_3) / \text{SiO}_2 \leq 0.55$ 。	
[0050]	在本发明中前述任一方案所述的含有ZrO ₂ 和B ₂ O ₃ 的铝硅酸盐玻璃,其中 $52\text{wt.}\% \leq$	

$\text{SiO}_2 \leq 61\text{wt.}\%$, 优选 $52\text{wt.}\% \leq \text{SiO}_2 \leq 59\text{wt.}\%$, 更优选 $52\text{wt.}\% \leq \text{SiO}_2 \leq 58\text{wt.}\%$ 。

[0051] 在本发明中前述任一方案所述的含有 ZrO_2 和 B_2O_3 的铝硅酸盐玻璃, 其中 $0.2\text{wt.}\% \leq \text{ZrO}_2 \leq 1.5\text{wt.}\%$, 优选 $0.5\text{wt.}\% \leq \text{ZrO}_2 \leq 1\text{wt.}\%$ 。

[0052] 在本发明中前述任一方案所述的含有 ZrO_2 和 B_2O_3 的铝硅酸盐玻璃, 其中 $4.5\text{wt.}\% \leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 8\text{wt.}\%$, 优选 $4.5\text{wt.}\% \leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 7.5\text{wt.}\%$ 。

[0053] 在本发明中前述任一方案所述的含有 ZrO_2 和 B_2O_3 的铝硅酸盐玻璃, 其中 $20.5\text{wt.}\% \leq \text{ZrO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 33\text{wt.}\%$, 优选 $21\text{wt.}\% \leq \text{ZrO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 33\text{wt.}\%$ 。

[0054] 在本发明中前述任一方案所述的含有 ZrO_2 和 B_2O_3 的铝硅酸盐玻璃, 其中 $0.015 \leq \text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 0.1$, 优选 $0.02 \leq \text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 0.1$ 。

[0055] 在本发明中前述任一方案所述的含有 ZrO_2 和 B_2O_3 的铝硅酸盐玻璃, 所述玻璃的弹性模量为 $60\text{GPa} \leq E \leq 78\text{GPa}$, 优选 $69\text{GPa} < E \leq 78\text{GPa}$, 更优选为 $70\text{GPa} \leq E \leq 78\text{GPa}$ 。

[0056] 在本发明中前述任一方案所述的含有 ZrO_2 和 B_2O_3 的铝硅酸盐玻璃, 所述玻璃的屈服点为 $620^\circ\text{C} \leq \text{At} \leq 850^\circ\text{C}$, 优选为 $630^\circ\text{C} \leq \text{At} \leq 830^\circ\text{C}$, 更优选为 $650^\circ\text{C} \leq \text{At} \leq 800^\circ\text{C}$ 。

[0057] 在本发明中前述任一方案所述的含有 ZrO_2 和 B_2O_3 的铝硅酸盐玻璃, 其中所述玻璃的密度 $\leq 2.50\text{g}/\text{cm}^3$, 优选 $\leq 2.49\text{g}/\text{cm}^3$, 更优选 $\leq 2.45\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0058] 在本发明中前述任一方案所述的含有 ZrO_2 和 B_2O_3 的铝硅酸盐玻璃, 在外力作用下, 变形值 $\leq 5\text{mm}$ 、优选 $\leq 1\text{mm}$ 、更优选 $\leq 0.5\text{mm}$ 。

[0059] 在本发明中前述任一方案所述的含有 ZrO_2 和 B_2O_3 的铝硅酸盐玻璃, 其中所述玻璃的热膨胀系数 $7.5 \times 10^{-6}/\text{K} \leq \text{CTE} \leq 9 \times 10^{-6}/\text{K}$ 、优选 $7.5 \times 10^{-6}/\text{K} \leq \text{CTE} \leq 8.8 \times 10^{-6}/\text{K}$ 。

[0060] 在本发明中前述任一方案所述的含有 ZrO_2 和 B_2O_3 的铝硅酸盐玻璃, 化学钢化后 $\text{DoI} \geq 25\mu\text{m}$, 优选 $\text{DoI} \geq 30\mu\text{m}$ 、更优选 $\text{DoI} \geq 35\mu\text{m}$ 、最优选 $\text{DoI} \geq 40\mu\text{m}$ 。

[0061] 在本发明中前述任一方案所述的含有 ZrO_2 和 B_2O_3 的铝硅酸盐玻璃, 化学钢化后 $\text{CS} \geq 700\text{MPa}$, 优选 $\text{CS} \geq 800\text{MPa}$ 、更优选 $\text{CS} \geq 900\text{MPa}$ 、最优选 $\text{CS} \geq 1000\text{MPa}$ 。

[0062] 在本发明中前述任一方案所述的含有 ZrO_2 和 B_2O_3 的铝硅酸盐玻璃, 化学钢化后硬度 $\geq 530\text{MPa}$ 、优选 $\geq 580\text{MPa}$ 、更优选 $\geq 650\text{MPa}$ 、最优选 $\geq 700\text{MPa}$ 。

[0063] 在本发明中前述任一方案所述的含有 ZrO_2 和 B_2O_3 的铝硅酸盐玻璃, 化学钢化温度为 $350^\circ\text{C} \sim 490^\circ\text{C}$, 化学钢化时间为 $1 \sim 16\text{h}$; 优选化学钢化温度为 $350^\circ\text{C} \sim 490^\circ\text{C}$, 化学钢化时间为 $2 \sim 12\text{h}$; 更优选化学钢化温度为 $400 \sim 480^\circ\text{C}$, 化学钢化时间为 $2 \sim 8\text{h}$ 。

[0064] 在本发明中前述任一方案所述的含有 ZrO_2 和 B_2O_3 的铝硅酸盐玻璃, 所述玻璃为薄玻璃, 厚度 $\leq 5.0\text{mm}$ 、优选 $\leq 4.0\text{mm}$ 、更优选 $\leq 2.0\text{mm}$ 、特别优选 $\leq 1.0\text{mm}$ 。

[0065] 在本发明中前述任一方案所述的含有 ZrO_2 和 B_2O_3 的铝硅酸盐玻璃, 所述玻璃可通过多种方法, 例如微浮法、下拉法、流孔下引法或熔融下引法生产。

[0066] 在本发明中前述任一方案所述的含有 ZrO_2 和 B_2O_3 的铝硅酸盐玻璃在制造移动电话、智能电话、平板电脑、笔记本电脑、PDA、电视机、个人电脑、MTA 机器、工业显示器中作为防护玻璃的用途。

[0067] 在本发明中前述任一方案所述的含有 ZrO_2 和 B_2O_3 的铝硅酸盐玻璃用于制造触摸屏防护玻璃、防护窗、汽车车窗、火车车窗、航空机械窗、硬盘基材中的用途。

[0068] 在本发明中前述任一方案所述的含有 ZrO_2 和 B_2O_3 的铝硅酸盐玻璃用于白色家电领域的用途, 如用于冰箱或厨具。

[0069] 在本发明中前述任一方案所述的含有ZrO₂和B₂O₃的铝硅酸盐玻璃,其能够用作移动电子器件、便携式器件的防护玻璃或者笔记本的背板。

[0070] 本发明还提供一种含有ZrO₂和B₂O₃且不含Li₂O和CaO的铝硅酸盐玻璃,特征在于所述的玻璃在化学钢化后,弹性模量为60GPa≤E≤78GPa,屈服点为620℃≤At≤850℃,密度为≤2.5g/cm³。

[0071] 另一方面,本发明提供一种铝硅酸盐玻璃,特征在于所述玻璃在化学钢化后:

[0072] 弹性模量60GPa≤E≤78GPa;

[0073] 屈服点620℃≤At≤850℃;

[0074] 热膨胀系数 $7.5 \times 10^{-6}/K \leq CTE \leq 9.8 \times 10^{-6}/K$;

[0075] 密度≤2.5g/cm³;

[0076] 表面压应力CS≥700MPa;

[0077] 表面应力层厚度D_{o1}≥25μm。

[0078] 在本发明中前述两个方面所述的含ZrO₂和B₂O₃的铝硅酸盐玻璃,特征在于所述玻璃组成为:

成分	wt. %
SiO ₂	45- < 64%
Al ₂ O ₃	> 10-28%
Na ₂ O	9-20%
K ₂ O	0-8%
MgO	0- < 3.5%
B ₂ O ₃	4-15%
ZrO ₂	0.1-2%
[0079] P ₂ O ₅	0-8%
BaO	0-5%
SrO	0-5%
TiO ₂	0-5%
CeO ₂	0- < 0.3%
F ₂	0-0.5%
SnO ₂	0-1%
SO ₃	0-1%

[0080] 其中, 20wt. % ≤ ZrO₂+B₂O₃+P₂O₅+Al₂O₃ ≤ 51wt. %,

[0081] 0.004 ≤ ZrO₂/Al₂O₃ < 0.2,

[0082] 0.07 ≤ B₂O₃/SiO₂ ≤ 0.25,

[0083] 0.16 ≤ (P₂O₅+Al₂O₃)/SiO₂ ≤ 0.75。

[0084] 进一步特征在于所述玻璃组成为:

	成分	wt. %
	SiO ₂	50-63.5%
	Al ₂ O ₃	12-23%
	Na ₂ O	9-18%
	K ₂ O	0-6%
	MgO	0-3%
[0085]	B ₂ O ₃	4-10%
	ZrO ₂	0.1-2%
	P ₂ O ₅	0-4%
	CeO ₂	0-0.2%
	F ₂	0-0.5%
	SnO ₂	0-1%
	SO ₃	0-1%
[0086]	其中, $20\text{wt. \%} \leq \text{ZrO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 39\text{wt. \%}$,	
[0087]	$0.005 \leq \text{ZrO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 0.17$,	
[0088]	$0.07 \leq \text{B}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 \leq 0.2$,	
[0089]	$0.2 \leq (\text{P}_2\text{O}_5 + \text{Al}_2\text{O}_3) / \text{SiO}_2 \leq 0.6$ 。	
[0090]	更进一步特征在于所述玻璃组成为:	
	成分	wt. %
	SiO ₂	52-62%
[0091]	Al ₂ O ₃	14-22%
	Na ₂ O	9-17%
	K ₂ O	0-4%
	B ₂ O ₃	4-8%
	ZrO ₂	0.1-1.5%
	P ₂ O ₅	0.1-2%
[0092]	CeO ₂	0-0.2%
	F ₂	0-0.5%
	SnO ₂	0-1%
	SO ₃	0-1%
[0093]	其中, $20\text{wt. \%} \leq \text{ZrO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 33\text{wt. \%}$,	
[0094]	$0.01 \leq \text{ZrO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 0.14$,	

[0095] $0.07 \leq B_2O_3/SiO_2 \leq 0.15$,

[0096] $0.23 \leq (P_2O_5+Al_2O_3)/SiO_2 \leq 0.55$ 。

[0097] 本发明又一方面提供一种能够用于化学钢化的含ZrO₂和B₂O₃的铝硅酸盐玻璃,作为通常移动设备或非移动设备防护屏,触摸屏或显示屏时,在外力作用下,变形值 $\leq 5mm$,优选 $\leq 1mm$ 、更优选 $\leq 0.5mm$ 。

[0098] 前述方案的含ZrO₂和B₂O₃的铝硅酸盐玻璃,特征在于所述玻璃组成为:

成分	wt. %
SiO ₂	45- < 64%
Al ₂ O ₃	> 10-28%
Na ₂ O	9-20%
K ₂ O	0-8%
[0099] MgO	0- < 3.5%
B ₂ O ₃	4-15%
ZrO ₂	0.1-2%
P ₂ O ₅	0-8%
BaO	0-5%
SrO	0-5%
CeO ₂	0- < 0.3%
F ₂	0-0.5%
[0100] SnO ₂	0-1%
SO ₃	0-1%

[0101] 其中, $23wt. \% \leq ZrO_2+B_2O_3+P_2O_5+Al_2O_3 \leq 51wt. \%$,

[0102] $0.004 \leq ZrO_2/Al_2O_3 \leq 0.16$,

[0103] $0.07 \leq B_2O_3/SiO_2 \leq 0.25$,

[0104] $0.16 \leq (P_2O_5+Al_2O_3)/SiO_2 \leq 0.75$ 。

[0105] 在本发明中前述任一方案所述的含有ZrO₂和B₂O₃的铝硅酸盐玻璃,所述玻璃能够被化学钢化,化学钢化后DoI $\geq 25\mu m$ 和CS $\geq 700MPa$,其中优选DoI $\geq 30\mu m$ 、更优选DoI $\geq 35\mu m$ 、最优选DoI $\geq 40\mu m$ 。

[0106] 在本发明中前述任一方案所述的含有ZrO₂和B₂O₃的铝硅酸盐玻璃,所述玻璃能够被化学钢化,化学钢化后DoI $\geq 25\mu m$ 和CS $\geq 700MPa$,其中优选CS $\geq 800MPa$ 、更优选CS $\geq 900MPa$ 、最优选CS $\geq 1000MPa$ 。

[0107] 在本发明中前述任一方案所述的含有ZrO₂和B₂O₃的铝硅酸盐玻璃,特征在于所述玻璃在化学钢化后:

[0108] 弹性模量 $70GPa \leq E \leq 78GPa$;

[0109] 屈服点 $630^\circ C \leq At \leq 850^\circ C$;

[0110] 热膨胀系数 $7.5 \times 10^{-6}/K \leq CTE \leq 9 \times 10^{-6}/K$;

[0111] 密度 $\leq 2.49g/cm^3$ 。

[0112] 在本发明中前述任一方案所述的含有 ZrO_2 和 B_2O_3 的铝硅酸盐玻璃,作为通常移动设备或非移动设备防护屏,触摸屏或显示屏时,特征在于所述玻璃在化学钢化后:

[0113] 在外力作用下,变形值 $\leq 5mm$,优选 $\leq 1mm$ 、更优选 $\leq 0.5mm$;

[0114] 弹性模量 $70GPa \leq E \leq 78GPa$;

[0115] 屈服点 $620^\circ C \leq At \leq 850^\circ C$;

[0116] 热膨胀系数 $7.5 \times 10^{-6}/K \leq CTE \leq 9 \times 10^{-6}/K$;

[0117] 密度 $\leq 2.5g/cm^3$;

[0118] 表面压应力 $CS \geq 700MPa$;

[0119] 表面应力层厚度 $Do1 \geq 25\mu m$ 。

[0120] 本发明玻璃还适合用作例如个人数据助理、移动或蜂窝式电话、手表、便携式电脑和笔记本电脑、数码相机、PDA的防护玻璃,或用作触摸屏的基材玻璃。所述玻璃还适用作电子基材,例如硬盘。所述玻璃具有高抗冲击性、高硬度、高弹性模量、低脆性、高抗变形性、高屈服点温度和低密度。所述玻璃适于通过化学钢化的离子交换。

[0121] 发明详细描述

[0122] 本发明涉及含有 ZrO_2 和 B_2O_3 的铝硅酸盐玻璃,其在化学钢化后弹性模量为 $60GPa \leq E \leq 78GPa$;屈服点为 $620^\circ C \leq At \leq 850^\circ C$;热膨胀系数为 $7.5 \times 10^{-6}/K \leq CTE \leq 9.8 \times 10^{-6}/K$;密度 $\leq 2.5g/cm^3$;压应力(CS)至少为700MPa;表面应力层厚度(Do1)至少为25 μm 。另外,所述玻璃具有抗变形性、屈服点温度高和重量轻,同时这种玻璃脆性低、弹性模量高、耐裂纹扩展性良好和硬度高。

[0123] SiO_2 是常用的网络形成体,在钠钙硅玻璃中, SiO_2 是主要的网络形成体。在铝硅酸盐玻璃中, SiO_2 和 Al_2O_3 是主要的网络形成体。但单纯 SiO_2 和 Al_2O_3 网络形成体组成的玻璃脆性大,强度、抗变形性以及化学钢化的离子交换效率不够高。通过引入 ZrO_2 、 B_2O_3 以及进一步引进 P_2O_5 对网络结构进行调整,能够形成优化的网络结构,使玻璃具有高的抗变形性、高屈服温度、低密度、低脆性、高的抗裂纹扩展能力以及高的化学钢化离子交换能力。调整 B_2O_3 、 P_2O_5 、 ZrO_2 与 SiO_2 、 Al_2O_3 的比例,可以使玻璃能够具有最优的性能组合。

[0124] 引入 ZrO_2 ,用 ZrO_2 代替部分 Al_2O_3 ,能够改变玻璃微观结构,提高玻璃的弹性模量,降低玻璃的CTE,有效控制 ZrO_2 和 Al_2O_3 比例,能够提高玻璃的抗变形能力和屈服点温度。

[0125] 引入 B_2O_3 ,用 B_2O_3 代替部分 SiO_2 ,能够改变玻璃网状结构,从而能够改进玻璃的CTE和脆性。有效控制 B_2O_3 和 SiO_2 比例,能够改变玻璃网络结构,优化玻璃性能,达到减小、优化玻璃的CTE和玻璃脆性的目的,提高玻璃抗裂纹扩展能力。

[0126] 进一步,可以引入 P_2O_5 ,调整 $(P_2O_5+Al_2O_3)/SiO_2$ 含量和比例,可以提高化学钢化离子交换性能,同时优化玻璃的抗变形性、热膨胀系数和屈服点温度,并使玻璃能够获得适当的熔融温度和优化的性能。

[0127] 玻璃强度可用压应力(CS)和层厚度(Do1)来表征。在实际应用中需要高的CS和高Do1。通常,高于700MPa的CS和高于25的Do1是有利的。

[0128] 本发明中屈服点(At)定义为玻璃变形的起始点温度。变形点温度可定义为在由膨胀计测量的热膨胀曲线上,变形点是伸长率变为零的点。当温度达到屈服点时,玻璃开始变

软。玻璃甚至能够因自重发生变形。如果屈服点低,在高温环境中,玻璃变形的几率大;任何小的变形都会影响最终产品的形状和尺寸。

[0129] 屈服点通常为 $620^{\circ}\text{C} \leq \text{At} \leq 850^{\circ}\text{C}$ 。化学钢化温度为 $380\text{--}600^{\circ}\text{C}$,包括低温化学钢化和高温化学钢化,化学钢化时间是1-30小时。化学钢化是离子交换过程,化学钢化的温度越高,离子交换的速度越快。屈服点应当比化学钢化温度高 $250\text{--}300^{\circ}\text{C}$ 。如果屈服点与化学钢化温度的差异小,会发生压应力松弛。屈服点与化学钢化温度的差异较大则会减小压应力松弛的几率,也会降低变形的几率。屈服点可容易地通过膨胀计确定,从而能够估计化学钢化温度的上限。另一方面,具有高屈服点的防护玻璃能够用于在高温环境下运行的器件上,例如,具有高屈服点的玻璃能够用在航空系统上,这种玻璃在摩擦产生的高温下不发生软化。

[0130] 本发明中抗变形性包括在负荷(压力、冲击力)作用下的变形,在化学钢化过程中的形状变化和在化学钢化过程中尺寸的变化。抗变形性是指玻璃在上述任何条件下不变形或者变形小于临界值。化学钢化过程中的变形性是指在离子交换后玻璃尺寸的增加或减小。例如,在 K^+ 置换 Na^+ 后尺寸变大。通常, $7.5 \times 10^{-6}/\text{K} \leq \text{CTE} \leq 9.8 \times 10^{-6}/\text{K}$ 的玻璃在化学钢化过程中能够保持尺寸不变,而化学钢化后弹性模量在 $60\text{GPa} \leq E \leq 78\text{GPa}$,玻璃变形将会很小,从而能够保护电子元件在一定负荷下免受损害。玻璃的弹性模量定义为玻璃在弹性变形阶段内,正应力和对应的正应变的比值。

[0131] 玻璃的抗变形性描述如下:

[0132] 将玻璃放在两个支撑点上或者两个支撑边上,两个支撑点或支撑边之间的跨距为玻璃的最大长度 L ,将负荷力 F 施加到玻璃的顶侧,没有负荷力时玻璃是水平的,该水平面称为初始水平面,随着负荷力增加,玻璃发生变形,变形点和初始水平面之间的距离为变形值。变形值越大,玻璃越容易变形,抗变形性就越低。

[0133] 当所述玻璃用作移动器件的显示器时,所述玻璃制品的对角线 $\leq 500\text{mm}$ 、 $\leq 300\text{mm}$ 、 $\leq 200\text{mm}$ 、 $\leq 120\text{mm}$ 、 $\leq 100\text{mm}$ 、 $\leq 95\text{mm}$ 、 $\leq 90\text{mm}$ 、 $\leq 80\text{mm}$ 、 $\leq 75\text{mm}$ 、 $\leq 70\text{mm}$ 、 $\leq 60\text{mm}$;所述玻璃制品的面积 $\leq 500\text{cm}^2$ 、 $\leq 300\text{cm}^2$ 、 $\leq 100\text{cm}^2$ 、 $\leq 50\text{cm}^2$;厚度为 $0.2\text{mm}\text{--}3\text{mm}$ 时,变形值 $\leq 5\text{mm}$ 、 $\leq 3\text{mm}$ 、 $\leq 1\text{mm}$ 、 $\leq 0.5\text{mm}$ 、 $\leq 0.1\text{mm}$ 。

[0134] 如果用作移动器件时,移动器件意味着小的尺寸,移动显示器的尺寸 ≤ 12 英寸、 ≤ 9.7 英寸、 ≤ 4.3 英寸、 ≤ 3.8 英寸。

[0135] 对于用于移动器件的防护玻璃,当玻璃尺寸 ≤ 12 英寸、 ≤ 9.7 英寸、 ≤ 4.3 英寸、 ≤ 3.8 英寸,玻璃的厚度为 $0.2\text{mm}\text{--}3\text{mm}$ 时,玻璃变形值为 $\leq 5\text{mm}$ 、 $\leq 3\text{mm}$ 、 $\leq 1\text{mm}$ 、 $\leq 0.5\text{mm}$ 、 $\leq 0.1\text{mm}$ 。

[0136] 对于其它器件,例如电视,大尺寸的显示器等,尺寸通常较大。显示器的尺寸 ≥ 12 英寸、 ≥ 20 英寸、 ≥ 30 英寸、 ≥ 42 英寸、 ≥ 55 英寸或者 ≥ 60 英寸。

[0137] 对于用于显示器防护玻璃,当玻璃尺寸 ≥ 12 英寸、 ≥ 20 英寸、 ≥ 30 英寸、 ≥ 42 英寸、 ≥ 55 英寸或者 ≥ 60 英寸,玻璃厚度为 $1\text{--}5\text{mm}$ 时,玻璃变形值为 $\leq 10\text{mm}$ 、 $\leq 5\text{mm}$ 、 $\leq 3\text{mm}$ 、 $\leq 1\text{mm}$ 、 $\leq 0.5\text{mm}$ 、 $\leq 0.1\text{mm}$ 。

[0138] 本发明中的例子只是用来说明本发明的优点和特性,不能被视为对本发明范围的限制。

[0139] 材料的刚度定义为材料产生单位弹性的相对变形所需的应力。它是表征材料抵抗

弹性变形能力的力学性能指标。

[0140] 本发明中玻璃具有一定的抵抗变形的能力,即有足够的刚度。

[0141] 用于化学钢化的抗变形锆硼-铝硅酸盐玻璃,刚度在约 $0.75\text{MPam}^{0.5}$ - $0.85\text{MPam}^{0.5}$ 的范围内,优选在约 $0.83\text{MPam}^{0.5}$ 至约 $0.85\text{MPam}^{0.5}$ 的范围内。刚度小于 $0.75\text{MPam}^{0.5}$,玻璃抗变形能力较低,而大于 $0.85\text{MPam}^{0.5}$ 将会由于太高的应力而导致玻璃加工的困难。

[0142] 玻璃的脆性定义为转变温度以下施加负荷时,玻璃不发生任何可以观察到的塑性形变(应变 ϵ 在 10^{-4} 以下),即发生断裂。玻璃的脆性越大,在受力后玻璃很容易在没有预兆的情况下忽然破裂,从而造成人身伤害和财产损失。

[0143] 用于化学钢化的抗变形锆硼-铝硅酸盐玻璃,化学钢化后脆性为 $6-9\mu\text{m}^{-0.5}$ 、优选 $6-8.5\mu\text{m}^{-0.5}$ 、更优选 $6-8\mu\text{m}^{-0.5}$ 。脆性小于 $6\mu\text{m}^{-0.5}$,玻璃硬度太小而不利于玻璃加工,在应用中容易产生刮伤和裂纹,而脆性大于 $9\mu\text{m}^{-0.5}$ 则玻璃耐裂纹扩展能力会很差,在玻璃受外力产生裂纹后,裂纹会马上扩展,造成玻璃破碎。

[0144] 本发明涉及抗变形性、高屈服温度和低密度玻璃,所述玻璃是含有 ZrO_2 和 B_2O_3 的铝硅酸盐玻璃。该抗变形玻璃化学钢化后弹性模量 $60\text{GPa} \leq E \leq 78\text{GPa}$;屈服点 $620^\circ\text{C} \leq A_t \leq 850^\circ\text{C}$;热膨胀系数 $7.5 \times 10^{-6}/\text{K} \leq \text{CTE} \leq 9.8 \times 10^{-6}/\text{K}$;密度 $\leq 2.5\text{g}/\text{cm}^3$ 。所述玻璃适于化学钢化,并适于制备化学钢化的玻璃制品。

[0145] 本发明玻璃不含 Li_2O 和 CaO 。

[0146] 另外,所述玻璃适于制备厚度 $\leq 5.0\text{mm}$ 、 $\leq 4.0\text{mm}$ 、 $\leq 2.0\text{mm}$ 、 $\leq 1.0\text{mm}$ 、 $\leq 0.5\text{mm}$ 的薄玻璃。

[0147] 所述玻璃环境友好,并且不含 As_2O_3 和 Sb_2O_3 。所述玻璃是可以浮法技术生产的。

[0148] SiO_2 是主要的玻璃形成物,并且是玻璃中最大的单组份,能形成强网状结构。 Al_2O_3 和 B_2O_3 也是玻璃形成物。 P_2O_5 至少能以四种形式结晶,最常见的多晶形包括 P_4O_{10} 分子,其它的多晶形是聚合的。 P_2O_5 的特征提供了弱网状结构。强网状结构对于离子交换是不利的,导致离子交换速度和深度的降低。弱网状结构则会降低玻璃的稳定性。因此,应该优化强网状结构和弱网状结构。当 $20\text{wt.}\% \leq \text{ZrO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 51\text{wt.}\%$,优选 $20\text{wt.}\% \leq \text{ZrO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 39\text{wt.}\%$,更优选 $20\text{wt.}\% \leq \text{ZrO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 33\text{wt.}\%$ 时,不仅能够获得高的 DoI ,而且能够获得高的 CS 。同时,可以提高玻璃的抗变形性、强度、降低玻璃脆性。进一步, $\text{ZrO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 总和为, $20.5\text{wt.}\% \leq \text{ZrO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 33\text{wt.}\%$,优选 $21\text{wt.}\% \leq \text{ZrO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 33\text{wt.}\%$ 。

[0149] SiO_2 的含量为 $45-64\text{wt.}\%$,优选为 $50-63.5\text{wt.}\%$,更优选为 $52-62\text{wt.}\%$ 。 SiO_2 在这些玻璃中以至少 $45\text{wt.}\%$ 的量作为网状形成剂存在。过低的 SiO_2 会不利地影响玻璃的耐久性。许多现有技术的玻璃包含高于 $64\text{wt.}\%$ 的 SiO_2 。四面体 SiO_4^- 是玻璃中的主要结构单元,紧密并且更加坚硬,这样的结构导致玻璃更脆和耐裂纹扩展性降低,同时具有降低的离子交换速度。另外, SiO_2 的比例增加至高于 $64\text{wt.}\%$ 会导致转变温度和熔融温度升高。 SiO_2 的量为 $50-63.5\text{wt.}\%$ 有助于降低 CTE 。进一步, SiO_2 含量可为 $52\text{wt.}\% \leq \text{SiO}_2 \leq 61\text{wt.}\%$,优选 $52\text{wt.}\% \leq \text{SiO}_2 \leq 59\text{wt.}\%$,更优选 $52\text{wt.}\% \leq \text{SiO}_2 \leq 58\text{wt.}\%$ 。

[0150] Al_2O_3 的含量在 $>10-28\text{wt.}\%$ 的范围内。 Al_2O_3 对于改进玻璃的抗变形性、热膨胀系数、耐热性、离子交换性能和弹性模量等是有效的。但是,当 Al_2O_3 的含量增加时,失透晶体往往在玻璃中沉淀,热膨胀系数变得太小以致难以与周围材料保持一致,并且在高温下的粘

度变得更高,难于生产。 Al_2O_3 低于10wt%将导致玻璃的弹性模量和强度降低,热膨胀系数变大以及屈服温度点变低。

[0151] ZrO_2 能够改进玻璃的化学稳定性,增加粘度、硬度,并降低热膨胀系数,降低玻璃脆性。 ZrO_2 的含量为0.01-2wt%。 $\text{ZrO}_2 > 2\text{wt}\%$ 容易导致玻璃晶化,而 $\text{ZrO}_2 < 0.01\text{wt}\%$ 的玻璃不具有高的化学稳定性。 ZrO_2 含量为0.1wt% $\leq \text{ZrO}_2 \leq 2\text{wt}\%$,优选0.1wt% $\leq \text{ZrO}_2 \leq 2\text{wt}\%$,更优选0.1wt% $\leq \text{ZrO}_2 \leq 1.5\text{wt}\%$ 。进一步,0.2wt% $\leq \text{ZrO}_2 \leq 1.5\text{wt}\%$,优选0.5wt% $\leq \text{ZrO}_2 \leq 1\text{wt}\%$ 。

[0152] 进一步,0.004 $\leq \text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 0.2$ 能够增加和保持玻璃具有高的弹性模量,提高玻璃抗变形性、降低玻璃的CTE和脆性。仅包含 Al_2O_3 的玻璃脆性大,这导致玻璃破碎的可能性增大。适量添加一些 ZrO_2 ,使得0.004 $\leq \text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 0.2$,玻璃将具有60GPa $\leq E \leq 78\text{GPa}$ 的弹性模量和 $7.5 \times 10^{-6}/\text{K} \leq \text{CTE} \leq 9.8 \times 10^{-6}/\text{K}$ 的热膨胀系数。通过添加 ZrO_2 ,Do1和CS得到了改进,同时玻璃的强度也得到了改进。 ZrO_2 成分与二氧化硅耐酸性的方式类似,因此,含 ZrO_2 的玻璃往往具有良好的耐酸性,甚至在二氧化硅含量低的情况下也是如此。同时,混合的氧化物玻璃的钢化能力通常与包含等量 Al_2O_3 或 ZrO_2 的三元玻璃相同。 $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为0.004 $\leq \text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 0.2$,优选0.005 $\leq \text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 0.17$,更优选0.01 $\leq \text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 0.14$ 。进一步,0.015 $\leq \text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 0.1$,优选0.02 $\leq \text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 0.1$ 。

[0153] 用 B_2O_3 代替部分 SiO_2 能够改进玻璃的CTE和脆性。0.07 $\leq \text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 \leq 0.25$ 能够降低CTE和减小玻璃的脆性。用 B_2O_3 代替 SiO_2 能够改变玻璃网状结构。 SiO_4 四面体和[3] BO_3 ([3]表示二维空间的层状三面体结构)平面三角形不需要电荷补偿,因此它们形成开放的网状结构。[3]B单元的特定平面结构也有助于更大程度的致密化。将[3]B平面三角形单元引入 SiO_2 主网状结构中使得网状结构硬度变低,使得在应力下发生致密化。开放的网状结构和平面结构导致致密化更容易,这降低了玻璃的CTE、密度和脆性。 B_2O_3 在4-15wt%的范围内。 B_2O_3 作为有效的助熔剂具有降低熔融温度、高温粘度和密度的效果。 B_2O_3 能够降低玻璃密度、降低热膨胀性、增加耐热骤变性和耐化学性。加入 B_2O_3 能够降低脆性和密度。进一步, $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 为0.07 $\leq \text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 \leq 0.25$,优选0.07 $\leq \text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 \leq 0.2$,更优选0.07 $\leq \text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 \leq 0.19$ 。

[0154] 在本发明的玻璃组合物中,为实现优化的玻璃性能,实现本发明的目的,已经发现玻璃中增加 P_2O_5 可以使玻璃的离子交换速率提高。 SiO_2 是主要的玻璃形成物,并且是玻璃中最大的单组分,能形成强网状结构。 P_2O_5 也是玻璃形成物。 P_2O_5 至少能以四种形式结晶。最常见的多晶形包括 P_4O_{10} 分子。其它的多晶形是聚合的,但是在各种情况下,磷原子由四面体的氧原子相连,其中一个氧原子形成末端 $\text{P}=\text{O}$ 键。这种磷氧键的结合形式并不像某些硅酸盐中以硅氧四面体结构存在,而是采用由相互连接的 P_6O_6 环形成的层状结构。 P_2O_5 的特征提供了弱网状结构。强网状结构对于离子交换是不利的,导致离子交换速度和深度的降低。但弱网状结构会降低玻璃的稳定性。因此,应该优化强网状结构和弱网状结构的比例和组成。恰当地组合强和弱的玻璃形成物能够改进离子交换速度和深度。 P_2O_5 通过打开玻璃结构和增加扩散速度而对玻璃钢化性能的提高起到了关键作用。 P_2O_5 为0-8wt%,优选0-4wt%,更优选0.1-2wt%。 P_2O_5 的增加也有利地增加了屈服点以及调整熔制温度。但是 $\text{P}_2\text{O}_5 > 8\text{wt}\%$ 将对玻璃的耐化学性和产品成份均匀度产生不利影响,同时 $\text{P}_2\text{O}_5 > 8\text{wt}\%$,玻璃很容易失透。从批量生产成本的观点看,超过需要的大量的 P_2O_5 是不希望的。

[0155] 进一步,调整 P_2O_5 、 Al_2O_3 和 SiO_2 的比例可以优化玻璃钢化性能。 $0.16 \leq (P_2O_5 + Al_2O_3) / SiO_2 \leq 0.75$ 能够增加离子交换的速度、增加 D_{o1} 、增加CS和弯曲强度。 $(P_2O_5 + Al_2O_3) / SiO_2$ 为0.16-0.75、优选0.2-0.6、更优选0.23-0.55的玻璃能够获得适当的熔融温度和高的弹性模量,进而所述玻璃能够在化学钢化后获得 $D_{o1} \geq 25\mu m$ 和CS为 $\geq 700MPa$ 。

[0156] Na_2O 以助熔剂存在,为随后离子交换提供交换的位置。 $Na_2O > 20wt. \%$ 会降低玻璃的耐化学性,通常玻璃应含有至少9%的 Na_2O ,以将玻璃的熔融温度保持在实用的水平,并且使玻璃具有显著的离子交换性能。

[0157] MgO 是降低玻璃高温粘度从而提高可熔性和可模锻性的组分,并能提高应变点和杨氏模量。另外,在碱土金属氧化物组分中, MgO 更能显著地改进离子交换性能。相应地,通常希望含量在0- $<3.5\%$ 的范围内。

[0158] 在玻璃组合物中不存在 CaO 。一方面,使用 CaO 易使玻璃析晶,产生失透,另一方面, CaO 对化学钢化具有明显的负面影响。

[0159] SrO 是能够以各种目的考虑加入的组分。但是,当含有大量的这些组分时,在一些情况下,玻璃的密度和热膨胀系数增大,失透性劣化,裂纹发生率变高,离子交换后压应力层的深度变浅。

[0160] K_2O 能够使高温下玻璃的粘度降低,从而提高玻璃的可熔性和可模压性,降低裂纹发生率。另外, K_2O 也是改进失透性能的成分。 K_2O 的含量通常在0-8wt.%范围内,当高于8wt%时,失透性劣化。

[0161] TiO_2 能够使高温下玻璃的粘度降低,从而提高玻璃的可熔性。 TiO_2 的含量通常在0-5wt.%范围内,当高于5wt%时,玻璃容易析晶。

[0162] 本发明的玻璃可包含少量的常规澄清剂。加入的澄清剂的总量优选最多为2.0wt%、更优选最多为1.0wt%,这些量是相对于玻璃其它剩余组分的量,但加入量要使得玻璃组合物组分为100wt%。根据本发明的玻璃可包含如下成分中的至少一种作为澄清剂(以wt%的量另外加到其余玻璃组分中):

[0163] CeO_2 0.01- $<0.2\%$

[0164] F_2 0-0.5%

[0165] SnO_2 0.01-0.5%

[0166] 为了有助于消除气态夹杂物,加入其它化学澄清剂是有利的。这类澄清剂填充含气体的早期形成的气泡,从而增加了它们在熔融时的上升速率。典型的澄清剂包括但不限于:氧化砷、氧化锑、氧化锡和氧化铯;金属卤化物;金属硫酸盐等。但是,砷和锑通常被认为是有毒的物质,本发明的玻璃不含砷和锑。

实施例

[0167] 本发明实施例的试验所使用的原材料是氧化物、氢氧化物、碳酸盐和硝酸盐等(均购自国药集团化学试剂有限公司,苏州,化学级)。

[0168] 本发明实施例的试验在耐热膨胀仪(耐热DIL402PC)上测定玻璃的转变温度 T_g 和热膨胀系数CTE。将玻璃样品做成50mm左右的条状试样后,从室温以速率为 $5^\circ C/min$ 升温至测试完毕。

[0169] 通过阿基米德原理测定玻璃的密度。将玻璃样品放入盛有水的容器中并精确测量

容器中水的体积变化,从而获得样品的体积。利用可精确测量的样品重量除以体积,得到密度数据。

[0170] 样品化学钢化。通过实验室级小型盐浴炉进行(直径250×250mm,深度400mm)进行钢化。样品放置于专门的防腐蚀不锈钢样品架上。在KNO₃盐浴中于370-480℃下进行4-8小时的离子交换处理。

[0171] 玻璃的应力以及应力层深度由FSM6000以及偏光显微镜测定。

[0172] 玻璃的弹性模量由美特斯工业系统有限公司提供的CMT6503型万能试验机测试。

[0173] 玻璃的硬度由HXD-1000维氏硬度仪测试。

[0174] 本发明的实施例举例说明了本发明的优点和特征,这些实施例不能认为是对本发明的任何限制。

[0175] 表1是在优选组成范围内的示例性实施方式。在实施例中描述的玻璃根据如下步骤制备:

[0176] 在称重和混合后,将混合物放入铂坩埚中。将其在1600-1660℃的电熔炉中熔融,然后浇注在预热至适当的500~600℃温度的不锈钢模具中,然后慢慢冷却形成玻璃。

[0177] 在进行抗变形性评估时,对于本发明的实施例,样品L是20mm。样品L选为20mm,是为了说明本发明的优点和特征,这些实施例中的样品L不能认为是对本发明的任何限制。

[0178] 比较例中的玻璃具有低屈服点或低E或高密度或低D₀₁或低CS。也就是说,现有技术的玻璃不能同时满足高屈服点、高E、低密度、高D₀₁和高CS的需要。

[0179]

表 1 实施例

wt. %	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	实施例 8	实施例 9	实施例 10
SiO ₂	55.10	52.24	52.83	52.87	52.28	48.16	49.37	52.82	52.30	56.40
Al ₂ O ₃	21.16	26.47	22.34	22.32	22.07	21.62	16.09	10.47	25.02	21.60
Na ₂ O	11.19	13.76	13.95	12.12	12.89	13.49	13.69	14.55	13.42	13.50
K ₂ O	3.04	2.07	2.20	2.20	2.18	3.45	5.40	5.53	2.18	0.70
ZrO ₂	0.69	0.87	0.88	0.88	0.87	1.92	1.94	1.99	1.58	0.24
CeO ₂	0.10	0.10	0.17	0.10	0.20	0.10	0.20		0.17	
SnO ₂	0.38	0.35		0.02	0.20	0.30	0.20	0.30	0.30	
F ₂		0.02	0.30	0.35	0.07		0.05			
SO ₃						0.06		0.18		0.36
B ₂ O ₃	7.10	4.02	7.12	9.14	7.03	6.89	8.99	9.99	5.03	6.70
P ₂ O ₅	1.24	0.10	0.21			4.01	4.07	4.17		0.50
TiO ₂										
SrO										
BaO					2.21					
MgO										
ZrO ₂ /Al ₂ O ₃	0.033	0.033	0.039	0.039	0.039	0.089	0.121	0.190	0.063	0.011
B ₂ O ₃ /SiO ₂	0.129	0.077	0.135	0.173	0.134	0.143	0.182	0.189	0.096	0.119
(P ₂ O ₅ +Al ₂ O ₃)/SiO ₂	0.407	0.509	0.427	0.422	0.422	0.532	0.408	0.277	0.478	0.392
ZrO ₂ +Al ₂ O ₃ +P ₂ O ₅ +B ₂ O ₃ (wt.%)	30.20	31.46	30.55	32.34	29.97	34.44	31.09	26.62	31.63	29.04

[0180]

示范性实施例的性能如表 2 所示。
表 2

	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	实施例 8	实施例 9	实施例 10
化学钢化温度 (°C)	420	410	420	420	430	420	420	420	420	420
钢化时间 (小时)	6	8	6	6	8	6	6	6	6	6
CS (MPa)	970	1366	1111	1008	1221	1275	864	827	1242	1060
Dol (µm)	42	47	38	38	37	41	33	32	36	30
弹性模量(GPa)(钢化后)	73	75	72	71	74	72	74	75	73	71
Tg (°C)	600	666	586	589	640	633	553	558	648	594
CTE (1×10 ⁻⁶ K ⁻¹)	8.40	8.84	8.34	8.37	8.10	9.63	9.33	9.03	8.60	8.49
At (屈服点)°C	730	794	677	687	749	740	623	624	778	692
密度 (g/cm ³)	2.39	2.43	2.44	2.38	2.45	2.49	2.47	2.50	2.44	2.41
厚度(mm)	0.71	0.68	0.67	0.65	0.69	0.71	0.68	0.70	0.77	0.69
在 30N 下的变形值(mm)	0.07	0.07	0.07	0.06	0.06	0.08	0.06	0.07	0.07	0.06

[0181]

表 1-续

成份 wt. %	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17	实施例 18	实施例 19	实施例 20
SiO ₂	57.26	53.30	52.95	52.89	53.16	53.49	52.28	52.66	52.16	54.60
Al ₂ O ₃	14.95	21.71	22.21	21.88	20.65	22.58	22.07	22.23	22.32	14.48
Na ₂ O	13.54	10.64	13.96	13.95	14.00	11.34	12.89	12.98	13.93	14.10
K ₂ O	6.91	4.91	2.20	2.20	2.21	2.23	2.18	2.19	2.20	6.69
ZrO ₂	1.77	0.51	0.88	0.88	0.89	0.89	0.87	0.88	0.88	0.52
CeO ₂	0.20	0.09	0.10			0.05	0.12	0.02	0.17	0.10
SnO ₂	0.29	0.37	0.37	0.30	0.28	0.33	0.35	0.25	0.30	0.38
F ₂				0.17						
SO ₃					0.20	0.10		0.20		
B ₂ O ₃	4.08	7.24	7.12	7.11	7.15	7.20	7.03	7.08	7.11	7.41
P ₂ O ₅	1.00	1.23	0.21	0.62	1.46					
TiO ₂									0.93	
SrO								1.51		
BaO							2.21			
MgO						1.79				1.72
ZrO ₂ /Al ₂ O ₃	0.118	0.024	0.040	0.040	0.043	0.039	0.039	0.040	0.039	0.036
B ₂ O ₃ /SiO ₂	0.071	0.136	0.134	0.134	0.134	0.135	0.134	0.134	0.136	0.136
(P ₂ O ₅ +Al ₂ O ₃)/SiO ₂	0.279	0.43	0.423	0.425	0.416	0.422	0.422	0.422	0.428	0.265
ZrO ₂ +Al ₂ O ₃ +P ₂ O ₅ +B ₂ O ₃ (wt. %)	21.80	30.68	30.42	30.49	30.15	30.67	29.97	30.19	30.31	22.41

[0182]

表 2-续

	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17	实施例 18	实施例 19	实施例 20
化学钢化温度 (°C)	430	420	420	420	420	430	430	420	420	
钢化时间 (小时)	8	6	6	6	6	8	4	6	6	
CS (MPa)	948	944	1086	1050	1011	1055	1258	1113	1124	
Dol (μm)	40	47	33	34	36	32	28	24	33	
弹性模量(GPa)(钢化后)	73	73	70	70	72	67	74	73		
Tg (°C)	580	596	578	579	578	618	641	586		
CTE (1×10 ⁻⁶ K ⁻¹)	8.50	8.95	8.99	8.65	9.01	7.43	8.10	8.87		
At(屈服点)°C	670	714	680	666	666	720	749	667		
密度 (g/cm ³)	2.40	2.41	2.41	2.44	2.44	2.40	2.45	2.47		
厚度 (mm)	0.68	0.75	0.50	0.80	1.00	0.69	1.00	1.50		
在 30N 下的变形值 (mm)	0.06	0.06	0.08	0.06	0.03	0.07	0.02	0.01		

[0183] 表3. 实施例与比较例的对比

[0184]

组成/wt. %	实施例1	比较例1	比较例2
SiO ₂	55.10	73.00	75.62

Al ₂ O ₃	21.16	0.27	1.17
Na ₂ O	11.19	13.70	14.38
K ₂ O	3.04	0.03	0.26
ZrO ₂	0.69		
CeO ₂	0.10		
SnO ₂	0.38		
F ₂			
B ₂ O ₃	7.10		
P ₂ O ₅	1.24		
MgO		4.00	
CaO		9.00	0.05
ZnO			8.52
ZrO ₂ /Al ₂ O ₃	0.033	0	0
B ₂ O ₃ /SiO ₂	0.129	0	0
(P ₂ O ₅ +Al ₂ O ₃)/SiO ₂	0.407	0.004	0.015
ZrO ₂ +Al ₂ O ₃ +P ₂ O ₅ +B ₂ O ₃ (wt. %)	30.20	0.27	1.17

[0185] 实施例与比较例的性能比较如表4所示。

[0186] 表4

[0187]

	实施例1	比较例1	比较例2
密度 (g/cm ³)	2.39	2.52	2.54
Tg (°C)	600	560	570
CTE (1×10 ⁻⁶ K ⁻¹)	8.40	8.60	9.93
At (屈服点) °C	730	610	630
弹性模量 (GPa) (钢化后)	73	72	70
厚度 (mm)	0.71	0.71	0.71
在30N下的变形值 (mm)	0.070	0.085	0.090
硬度 (MPa)	700	530	550
化学钢化时间 (小时)	6	6	6
化学钢化温度 (°C)	420	420	420
Do1 (μm)	42	7	10
CS (MPa)	970	607	590