



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116745247 A

(43) 申请公布日 2023.09.12

(21) 申请号 202180087025.8

(22) 申请日 2021.12.23

(30) 优先权数据

2020-219761 2020.12.29 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.06.21

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/047907 2021.12.23

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/145340 JA 2022.07.07

(71) 申请人 日本电气硝子株式会社

地址 日本国滋贺县

(72) 发明人 结城健

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021

专利代理师 任岩

(51) Int.Cl.

G03C 3/11(2006.01)

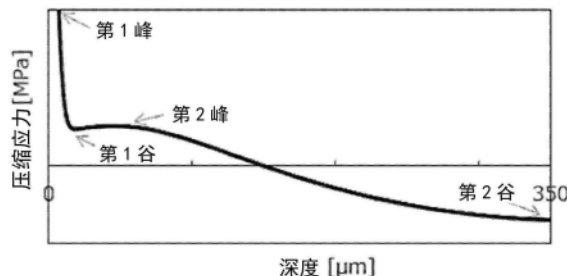
权利要求书2页 说明书11页 附图1页

(54) 发明名称

强化玻璃板及其制造方法

(57) 摘要

本发明的强化玻璃板是在表面具有压缩应力层的强化玻璃板,其特征在于,作为玻璃组成,以摩尔%计含有 SiO_2 55~80%、 Al_2O_3 11~25%、 B_2O_3 0.4~10%、 Li_2O 0.02~15%、 Na_2O 1~21%、 K_2O 0~10%、 MgO 0.01~5%、 P_2O_5 0~15%、 SnO_2 0~0.30%,摩尔比 $[\text{MgO}]/[\text{Al}_2\text{O}_3] \leq 0.20$,且摩尔比 $([\text{Li}_2\text{O}]+[\text{Na}_2\text{O}]+[\text{K}_2\text{O}])/[\text{Al}_2\text{O}_3] \geq 0.80$ 。



1. 一种强化玻璃板,是在表面具有压缩应力层的强化玻璃板,其特征在于,作为玻璃组成,以摩尔%计含有 SiO_2 55%~80%、 Al_2O_3 11%~25%、 B_2O_3 0%~10%、 Li_2O 0.02%~15%、 Na_2O 1%~21%、 K_2O 0%~10%、 MgO 0.01%~5%、 P_2O_5 0%~15%和 SnO_2 0%~0.30%,摩尔比 $[\text{MgO}]/[\text{Al}_2\text{O}_3] \leq 0.20$,且摩尔比 $([\text{Li}_2\text{O}]+[\text{Na}_2\text{O}]+[\text{K}_2\text{O}])/[\text{Al}_2\text{O}_3] \geq 0.80$ 。

2. 根据权利要求1所述的强化玻璃板,其特征在于, Li_2O 的含量为11.4摩尔%以下。

3. 根据权利要求1或2所述的强化玻璃板,其特征在于, P_2O_5 的含量为0.001摩尔%以上。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的强化玻璃板,其特征在于, K_2O 的含量为0.001摩尔%以上。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的强化玻璃板,其特征在于, B_2O_3 的含量为0.4摩尔%以上。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的强化玻璃板,其特征在于,C1的含量为0.02摩尔%以上。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的强化玻璃板,其特征在于,

以 $10^{4.5} \text{dPa} \cdot \text{s}$ 时的温度以上的温度与氧化铝耐火物接触48小时后不产生失透粒。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的强化玻璃板,其特征在于,软化点为 920°C 以下。

9. 根据权利要求1~8中任一项所述的强化玻璃板,其特征在于,压缩应力层的最表面的压缩应力值为 $200\text{MPa} \sim 1200\text{MPa}$ 。

10. 根据权利要求1~9中任一项所述的强化玻璃板,其特征在于,压缩应力层的应力深度为 $50\mu\text{m} \sim 200\mu\text{m}$ 。

11. 根据权利要求1~10中任一项所述的强化玻璃板,其特征在于,高温粘度 $10^{2.5} \text{dPa} \cdot \text{s}$ 时的温度低于 1680°C 。

12. 根据权利要求1~11中任一项所述的强化玻璃板,其特征在于,在板厚方向的中央部具有溢出合流面。

13. 根据权利要求1~12中任一项所述的强化玻璃板,其特征在于,用于触控面板显示器的盖板玻璃。

14. 根据权利要求1~13中任一项所述的强化玻璃板,其特征在于, Fe_2O_3 的含量为0.001摩尔%~0.1摩尔%。

15. 根据权利要求1~14中任一项所述的强化玻璃板,其特征在于, TiO_2 的含量为0.001摩尔%~0.1摩尔%。

16. 根据权利要求1~15中任一项所述的强化玻璃板,其特征在于, SnO_2 的含量为0.001摩尔%以上。

17. 根据权利要求1~16中任一项所述的强化玻璃板,其特征在于,厚度方向的应力分布曲线是弯曲的。

18. 根据权利要求1~17中任一项所述的强化玻璃板,其特征在于,厚度方向的应力分布曲线至少具有第1峰、第2峰、第1谷、第2谷。

19. 一种强化玻璃板的制造方法,其特征在于,具备以下工序:

准备强化用玻璃板的准备工序,所述强化用玻璃板作为玻璃组成,以摩尔%计含有 SiO_2 55%~80%、 Al_2O_3 11%~25%、 B_2O_3 0%~10%、 Li_2O 0.02%~15%、 Na_2O 1%~21%、 K_2O 0%~10%、 MgO 0.01%~5%、 P_2O_5 0%~15%和 SnO_2 0%~0.30%,摩尔比 $[\text{MgO}]/[\text{Al}_2\text{O}_3]$

≤ 0.20 ,且摩尔比 $([\text{Li}_2\text{O}]+[\text{Na}_2\text{O}]+[\text{K}_2\text{O}])/[\text{Al}_2\text{O}_3] \geq 0.80$;和

离子交换工序,对该强化用玻璃板进行多次离子交换处理,得到在表面具有压缩应力层的强化玻璃板。

20.一种强化用玻璃板,其特征在于,作为玻璃组成,以摩尔%计含有 SiO_2 55%~80%、 Al_2O_3 11%~25%、 B_2O_3 0%~10%、 Li_2O 0.02%~15%、 Na_2O 1%~21%、 K_2O 0%~10%、 MgO 0.01%~5%、 P_2O_5 0%~15%和 SnO_2 0%~0.30%,摩尔比 $[\text{MgO}]/[\text{Al}_2\text{O}_3] \leq 0.20$,且摩尔比 $([\text{Li}_2\text{O}]+[\text{Na}_2\text{O}]+[\text{K}_2\text{O}])/[\text{Al}_2\text{O}_3] \geq 0.80$ 。

强化玻璃板及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及强化玻璃板及其制造方法,尤其涉及适合便携电话、数码相机、PDA(便携终端)等的触控面板显示器的盖板玻璃的强化玻璃板及其制造方法。

背景技术

[0002] 便携电话、数码相机、PDA(便携终端)等用途中,作为触控面板显示器的盖板玻璃,使用经离子交换处理的强化玻璃板(参照专利文献1~3、非专利文献1)。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开2006-83045号公报

[0006] 专利文献2:日本特表2016-524581号公报

[0007] 专利文献3:日本特表2011-510903号公报

[0008] 非专利文献

[0009] 非专利文献1:泉谷彻郎等、《新型玻璃及其物性》、第一版、株式会社经营系统研究所、1984年8月20日、p.451-498

发明内容

[0010] 发明要解决的问题

[0011] 可是,若不慎将智能手机掉落路面等,有时盖板玻璃破损,而变得无法使用智能手机。因此,为了避免这样的情况,提高强化玻璃板的强度变得重要。

[0012] 作为提高强化玻璃板的强度的方法,加深应力深度是有用的。具体来说,若在智能手机掉落时盖板玻璃与路面撞击,则路面的突起物或砂粒贯入盖板玻璃而到达拉伸应力层,以至破损。因此,若加深压缩应力层的应力深度,则路面的突起物或砂粒难以到达拉伸应力层,能够使盖板玻璃的破损概率降低。

[0013] 锂铝硅酸盐玻璃在得到深的应力深度上是有利的。特别是若在包含 NaNO_3 的熔融盐中浸渍包含锂铝硅酸盐玻璃的强化用玻璃板,将玻璃中的Li离子与熔融盐中的Na离子进行离子交换,则可以得到具有较深应力深度的强化玻璃板。

[0014] 但是,对于以往的锂铝硅酸盐玻璃而言,压缩应力层的压缩应力值有可能变得过小。另一方面,若按照增大压缩应力层的压缩应力值的方式设计玻璃组成,则化学稳定性有可能降低。

[0015] 另外,在板状成形时,在利用溢流下拉法的情况下,作为成形体耐火物,使用氧化铝系耐火物、氧化锆系耐火物。对于以往的锂铝硅酸盐玻璃而言,由于与这些成形体耐火物(特别是氧化铝系耐火物)的匹配性低,容易产生气泡、粒等,板状成形有可能变得困难。

[0016] 本发明是鉴于上述情况而完成的,其技术课题在于,提供一种强化玻璃板,其与成形体耐火物的匹配性良好,化学稳定性优异,且掉落时难以破损。

[0017] 用于解决问题的手段

[0018] 本发明人进行了各种研究的结果发现,通过将玻璃组成限制在规定范围内,能够解决上述技术课题,作为本发明提出。即,本发明的强化玻璃板是在表面具有压缩应力层的强化玻璃板,其特征在于,作为玻璃组成,以摩尔%计含有 SiO_2 55~80%、 Al_2O_3 11~25%、 B_2O_3 0~10%、 Li_2O 0.02~15%、 Na_2O 1~21%、 K_2O 0~10%、 MgO 0.01~5%、 P_2O_5 0~15%、 SnO_2 0~0.30%,摩尔比 $[\text{MgO}]/[\text{Al}_2\text{O}_3] \leq 0.20$,且摩尔比 $([\text{Li}_2\text{O}]+[\text{Na}_2\text{O}]+[\text{K}_2\text{O}])/[\text{Al}_2\text{O}_3] \geq 0.80$ 。在此,[X]是指X成分的摩尔%含量。例如,[Li_2O]是指 Li_2O 的摩尔%含量。[Na_2O]是指 Na_2O 的摩尔%含量。[K_2O]是指 K_2O 的摩尔%含量。[Al_2O_3]是指 Al_2O_3 的摩尔%含量。[MgO]是指 MgO 的摩尔%含量。 $([\text{Li}_2\text{O}]+[\text{Na}_2\text{O}]+[\text{K}_2\text{O}])/[\text{Al}_2\text{O}_3]$ 是指将 Li_2O 、 Na_2O 和 K_2O 的总量用 Al_2O_3 的含量除的值。[MgO]/[Al_2O_3]是指将 MgO 的含量用 Al_2O_3 的含量除的值。

[0019] 另外,本发明的强化玻璃板优选 Li_2O 的含量为11.4摩尔%以下。

[0020] 另外,本发明的强化玻璃板优选 P_2O_5 的含量为0.001摩尔%以上。

[0021] 另外,本发明的强化玻璃板优选 K_2O 的含量为0.001摩尔%以上。

[0022] 另外,本发明的强化玻璃板优选 B_2O_3 的含量为0.4摩尔%以上。

[0023] 另外,本发明的强化玻璃板优选Cl的含量为0.02摩尔%以上。

[0024] 另外,本发明的强化玻璃板优选以 $10^{4.5}$ dPa·s时的温度以上的温度与氧化铝耐火物接触48小时后不产生失透粒。

[0025] 另外,本发明的强化玻璃板的特征在于,软化点为 920°C 以下。

[0026] 另外,本发明的强化玻璃板优选压缩应力层的最表面的压缩应力值为200~1200MPa。

[0027] 另外,本发明的强化玻璃板优选压缩应力层的应力深度为50~200 μm 。在此,“最表面的压缩应力值”和“应力深度”是指,例如根据使用散射光弹性应力计SLP-1000(株式会社折原制作所制)观察的相位差分布曲线测定的值。并且,应力深度是指应力值变为零的深度。需要说明的是,算出应力特性时,将各测定试料的折射率设为1.51,将光学弹性常数设为29.0[(nm/cm)/MPa]。

[0028] 另外,本发明的强化玻璃板优选高温粘度 $10^{2.5}$ dPa·s时的温度低于 1680°C 。在此,“高温粘度 $10^{2.5}$ dPa·s时的温度”能够利用例如铂球提拉法来测定。

[0029] 另外,本发明的强化玻璃板优选在板厚方向的中央部具有溢出合流面。在此,“溢流下拉法”是,使熔融玻璃从成形体耐火物的两侧溢出,一边使溢出的熔融玻璃在成形体耐火物的下端合流,一边向下方拉伸成形来制造玻璃板的方法。

[0030] 另外,本发明的强化玻璃板优选用于触控面板显示器的盖板玻璃。

[0031] 另外,本发明的强化玻璃板优选 Fe_2O_3 的含量为0.001~0.1摩尔%。

[0032] 另外,本发明的强化玻璃板优选 TiO_2 的含量为0.001~0.1摩尔%。

[0033] 另外,本发明的强化玻璃板优选 SnO_2 的含量为0.001摩尔%以上。

[0034] 另外,本发明的强化玻璃板优选厚度方向的应力分布曲线弯曲。

[0035] 另外,本发明的强化玻璃板优选厚度方向的应力分布曲线至少具有第1峰、第2峰、第1谷、第2谷。

[0036] 另外,本发明的强化玻璃板的制造方法的特征在于,具备以下工序:准备作为玻璃组成,以摩尔%计含有 SiO_2 55~80%、 Al_2O_3 11~25%、 B_2O_3 0~10%、 Li_2O 0.02~15%、 Na_2O 1~21%、 K_2O 0~10%、 MgO 0.01~5%、 P_2O_5 0~15%、 SnO_2 0~0.30%,摩尔比 $[\text{MgO}]/[\text{Al}_2\text{O}_3]$

≤ 0.20 ,且摩尔比 $([\text{Li}_2\text{O}]+[\text{Na}_2\text{O}]+[\text{K}_2\text{O}])/[\text{Al}_2\text{O}_3] \geq 0.80$ 的强化用玻璃板的准备工序;和对该强化用玻璃板进行多次离子交换处理,得到在表面具有压缩应力层的强化玻璃板的离子交换工序。

[0037] 本发明的强化用玻璃板的特征在于,作为玻璃组成,以摩尔%计含有 SiO_2 55~80%、 Al_2O_3 11~25%、 B_2O_3 0~10%、 Li_2O 0.02~15%、 Na_2O 1~21%、 K_2O 0~10%、 MgO 0.01~5%、 P_2O_5 0~15%、 SnO_2 0~0.30%,摩尔比 $[\text{MgO}]/[\text{Al}_2\text{O}_3] \leq 0.20$,且摩尔比 $([\text{Li}_2\text{O}]+[\text{Na}_2\text{O}]+[\text{K}_2\text{O}])/[\text{Al}_2\text{O}_3] \geq 0.80$ 。

附图说明

[0038] 图1是例示具有第1峰、第2峰、第1谷、第2谷的应力分布曲线的说明图。

具体实施方式

[0039] 本发明的强化玻璃板(强化用玻璃板)的特征在于,作为玻璃组成,以摩尔%计含有 SiO_2 55~80%、 Al_2O_3 11~25%、 B_2O_3 0~10%、 Li_2O 0.02~15%、 Na_2O 1~21%、 K_2O 0~10%、 MgO 0.01~5%、 P_2O_5 0~15%、 SnO_2 0~0.30%,摩尔比 $[\text{MgO}]/[\text{Al}_2\text{O}_3] \leq 0.20$,且摩尔比 $([\text{Li}_2\text{O}]+[\text{Na}_2\text{O}]+[\text{K}_2\text{O}])/[\text{Al}_2\text{O}_3] \geq 0.80$ 。以下示出限定各成分的含有范围的理由。需要说明的是,各成分的含有范围的说明中,%的表达只要没有特殊说明,是指摩尔%。

[0040] SiO_2 是形成玻璃的网络的成分。若 SiO_2 的含量过少,则变得难以玻璃化,另外热膨胀系数变得过高,耐热冲击性容易降低。因此, SiO_2 的适宜的下限范围是55%以上、57%以上、59%以上、特别是61%以上。另一方面,若 SiO_2 的含量过多,则熔融性、成形性变得容易降低,另外热膨胀系数变得过低,难以与周边材料的热膨胀系数匹配。因此, SiO_2 的适宜的上限范围是80%以下、70%以下、68%以下、66%以下、65%以下、特别是64.5%以下。

[0041] Al_2O_3 是提高离子交换性能的成分,还是提高应变点、杨氏模量、破坏韧性、维氏硬度的成分。因此, Al_2O_3 的适宜的下限范围是11%以上、11.4%以上、11.6%以上、11.8%以上、12%以上、12.5%以上、13%以上、13.5%以上、14%以上、14.4%以上、15%以上、15.3%以上、15.6%以上、16%以上、16.5%以上、17%以上、17.2%以上、17.5%以上、17.8%以上、18%以上、超过18%、18.3%以上、特别是18.5%以上、18.6%以上、18.7%以上、18.8%以上。另一方面,若 Al_2O_3 的含量过多,则高温粘度上升,熔融性、成形性容易降低。另外玻璃中失透结晶变得容易析出,难以利用溢流下拉法等成形为板状。特别是,在使用氧化铝系耐火物作为成形体耐火物并利用溢流下拉法成形为板状的情况下,在与氧化铝系耐火物的界面容易析出尖晶石的失透结晶。此外,耐酸性也降低,难以适用于酸处理工序。因此, Al_2O_3 的适宜的上限范围是25%以下、21%以下、20.5%以下、20%以下、19.9%以下、19.5%以下、19.0%以下、特别是18.9%以下。若将对离子交换性能的影响大的 Al_2O_3 的含量设为适宜的范围,则容易形成具有第1峰、第2峰、第1谷、第2谷的分布曲线。

[0042] B_2O_3 是降低高温粘度、密度,并且使玻璃稳定化,使结晶难以析出,使液相温度降低的成分。此外还是提高基于阳离子的氧电子的束缚力、降低玻璃的碱度的成分。若 B_2O_3 的含量过少,则玻璃中含有的Li离子与熔融盐中的Na离子的离子交换中的应力深度变得过深,结果压缩应力层的压缩应力值(CS_{Na})容易变小。另外,有可能玻璃变得不稳定,耐失透性降低。另外,有可能玻璃的碱度变得过大,澄清剂的反应产生的 O_2 放出量变少,发泡性降低,

板状成形时玻璃中残留气泡。因此, B_2O_3 的适宜的下限范围是0%以上、0.10%以上、0.12%以上、0.15%以上、0.18%以上、0.20%以上、0.23%以上、0.25%以上、0.27%以上、0.30%以上、0.35%以上、0.38%以上、0.4%以上、0.42%以上、0.45%以上、0.5%以上、0.6%以上、0.7%以上、0.8%以上、0.9%以上、特别是1%以上。另一方面, 若 B_2O_3 的含量过多, 则应力深度有可能变浅。特别是玻璃中含有的Na离子与熔融盐中的K离子的离子交换的效率变得容易降低, 压缩应力层的应力深度 (DOL_ZERO_k) 容易变小。因此, B_2O_3 的适宜的上限范围是10%以下、9.5%以下、9%以下、8.5%以下、8%以下、7.5%以下、7%以下、6%以下、5.5%以下、5%以下、4%以下、3.8%以下、3.5%以下、3.3%以下、3.2%以下、3.1%以下、3%以下、2.9%以下、2.8%以下、2.5%以下、特别是2.0%以下。若将 B_2O_3 的含量设为适宜的范围, 则容易形成具有第1峰、第2峰、第1谷、第2谷的分布曲线。

[0043] Li_2O 是离子交换成分, 特别是为了将玻璃中含有的Li离子与熔融盐中的Na离子进行离子交换而得到深的应力深度所必须的成分。另外, Li_2O 是使高温粘度降低、提高熔融性、成形性的成分, 并且是提高杨氏模量的成分。因此, Li_2O 的适宜的下限范围是0.02%以上、0.03%以上、0.1%以上、0.5%以上、1%以上、2%以上、3%以上、4%以上、5%以上、5.5%以上、6.5%以上、7%以上、7.3%以上、7.5%以上、7.8%以上、特别是8%以上。因此, Li_2O 的适宜的上限范围是15%以下、13%以下、12%以下、11.5%以下、11.4%以下、11.3%以下、11.2%以下、11.1%以下、11%以下、10.5%以下、低于10%、特别是9.9%以下、9%以下、8.9%以下。

[0044] Na_2O 是离子交换成分, 另外是使高温粘度降低、提高熔融性、成形性的成分。另外 Na_2O 是提高耐失透性的成分, 特别是抑制与氧化铝系耐火物的反应中发生的失透的成分。因此, Na_2O 的适宜的下限范围是1%以上、2%以上、3%以上、4%以上、5%以上、6%以上、7%以上、7.5%以上、8%以上、8.5%以上、8.8%以上、特别是9%以上。另一方面, 若 Na_2O 的含量过多, 则热膨胀系数变得过高, 耐热冲击性容易降低。另外玻璃组成的成分失衡, 反而耐失透性有时降低。因此, Na_2O 的适宜的上限范围是21%以下、20%以下、19%以下、特别是18%以下、15%以下、13%以下、11%以下、特别是10%以下。

[0045] K_2O 是使高温粘度降低、提高熔融性、成形性的成分。但是, 若 K_2O 的含量过多, 则热膨胀系数变得过高, 耐热冲击性容易降低。另外最表面的压缩应力值容易降低。因此, K_2O 的适宜的上限范围是10%以下、7%以下、6%以下、5%以下、4%以下、3%以下、2%以下、1.5%以下、1%以下、低于1%、0.5%以下、特别是低于0.1%。需要说明的是, 若重视加深应力深度的观点, 则 K_2O 的适宜的下限范围是0%以上、0.001%以上、0.003%以上、0.005%以上、0.007%以上、0.01%以上、0.02%以上、0.03%以上、0.05%以上、0.08%以上、0.1%以上、0.3%以上、特别是0.5%以上。

[0046] 摩尔比 $[MgO]/[Al_2O_3]$ 优选为0.20以下、0.19以下、0.18以下、0.17以下、0.16以下、0.15以下、0.12以下、特别是0.10以下。若 $[MgO]/[Al_2O_3]$ 过大, 则高温下接触成形体耐火物 (特别是氧化铝系耐火物) 时容易产生失透粒, 强化用玻璃板的品质有可能降低。另一方面, 摩尔比 $[MgO]/[Al_2O_3]$ 的下限没有特别限定, 实质上为0.01以上、0.02以上、0.03以上、0.04以上、0.05以上、0.07以上、特别是0.08以上。

[0047] 摩尔比 $([Li_2O]+[Na_2O]+[K_2O])/[Al_2O_3]$ 优选为0.80以上、0.81以上、0.82以上、0.83以上、0.84以上、0.85以上、0.86以上、0.87以上、0.88以上、0.89以上、0.90以上、0.95

以上、0.97以上、0.98以上、0.99以上、1.0以上、1.1以上、1.2以上、特别是1.3以上。若摩尔比 $([\text{Li}_2\text{O}]+[\text{Na}_2\text{O}]+[\text{K}_2\text{O}])/[\text{Al}_2\text{O}_3]$ 过小,则离子交换的效率容易降低。另一方面,即使摩尔比 $([\text{Li}_2\text{O}]+[\text{Na}_2\text{O}]+[\text{K}_2\text{O}])/[\text{Al}_2\text{O}_3]$ 过大,离子交换的效率也容易降低。因此,摩尔比 $([\text{Li}_2\text{O}]+[\text{Na}_2\text{O}]+[\text{K}_2\text{O}])/[\text{Al}_2\text{O}_3]$ 优选为2.0以下、1.8以下、1.7以下、1.6以下、1.5以下、1.4以下、特别是1.3以下。

[0048] 摩尔比 $([\text{SiO}_2]+[\text{B}_2\text{O}_3]+[\text{P}_2\text{O}_5])/((100 \times [\text{SnO}_2]) \times ([\text{Al}_2\text{O}_3]+[\text{Li}_2\text{O}]+[\text{Na}_2\text{O}]+[\text{K}_2\text{O}]+[\text{MgO}]+[\text{CaO}]+[\text{BaO}]+[\text{SrO}]+[\text{ZnO}]))$ 优选为0.15以上、0.20以上、0.22以上、0.25以上、0.26以上、0.27以上、0.30以上、0.33以上、0.35以上、0.37以上、0.38以上、0.39以上、0.40以上、0.41以上、0.42以上、0.43以上、0.44以上、0.45以上、0.48以上、0.50以上、0.51以上、0.52以上、0.53以上、0.54以上、特别是0.55以上。若摩尔比 $([\text{SiO}_2]+[\text{B}_2\text{O}_3]+[\text{P}_2\text{O}_5])/((100 \times [\text{SnO}_2]) \times ([\text{Al}_2\text{O}_3]+[\text{Li}_2\text{O}]+[\text{Na}_2\text{O}]+[\text{K}_2\text{O}]+[\text{MgO}]+[\text{CaO}]+[\text{BaO}]+[\text{SrO}]+[\text{ZnO}]))$ 过小,则 SnO_2 粒容易析出。进而在熔融、成形时从澄清剂放出的氧变少,板状成形时玻璃中容易残留气泡。摩尔比 $([\text{SiO}_2]+[\text{B}_2\text{O}_3]+[\text{P}_2\text{O}_5])/((100 \times [\text{SnO}_2]) \times ([\text{Al}_2\text{O}_3]+[\text{Li}_2\text{O}]+[\text{Na}_2\text{O}]+[\text{K}_2\text{O}]+[\text{MgO}]+[\text{CaO}]+[\text{BaO}]+[\text{SrO}]+[\text{ZnO}]))$ 的上限没有特别限定,优选为40.0以下、20.0以下、10.0以下、8.0以下、5.0以下、4.0以下、3.0以下、2.0以下、1.8以下、1.5以下、1.2以下、1.0以下、0.90以下、0.80以下、特别是0.70以下。需要说明的是, $([\text{SiO}_2]+[\text{B}_2\text{O}_3]+[\text{P}_2\text{O}_5])/((100 \times [\text{SnO}_2]) \times ([\text{Al}_2\text{O}_3]+[\text{Li}_2\text{O}]+[\text{Na}_2\text{O}]+[\text{K}_2\text{O}]+[\text{MgO}]+[\text{CaO}]+[\text{BaO}]+[\text{SrO}]+[\text{ZnO}]))$ 是,将 SiO_2 、 B_2O_3 和 P_2O_5 的总量用 SnO_2 的含量的100倍与 Al_2O_3 、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 MgO 、 CaO 、 BaO 、 SrO 和 ZnO 的总量相乘的值来除的值。

[0049] 摩尔比 $[\text{Li}_2\text{O}]/([\text{Na}_2\text{O}]+[\text{K}_2\text{O}])$ 优选为0.4~1.0、0.5~0.9、特别是0.6~0.8。若摩尔比 $[\text{Li}_2\text{O}]/([\text{Na}_2\text{O}]+[\text{K}_2\text{O}])$ 过小,则产生不能充分发挥离子交换性能的可能性。特别是玻璃中含有的Li离子与熔融盐中的Na离子的离子交换的效率容易降低。另一方面,若摩尔比 $[\text{Li}_2\text{O}]/([\text{Na}_2\text{O}]+[\text{K}_2\text{O}])$ 过大,则玻璃中失透结晶变得容易析出,难以利用溢流下拉法等成形为板状。需要说明的是,“ $[\text{Li}_2\text{O}]/([\text{Na}_2\text{O}]+[\text{K}_2\text{O}])$ ”是指将 Li_2O 的含量用 Na_2O 与 K_2O 的总量来除的值。

[0050] MgO 是使高温粘度降低、提高熔融性、成形性,或提高应变点、维氏硬度的成分,在碱土金属氧化物中,是提高离子交换性能的效果大的成分。但是,若 MgO 的含量过多,则耐失透性变得容易降低,特别是难以抑制与氧化铝系耐火物的反应中发生的失透。因此, MgO 的适宜的含量是0.01~5%、0.05~5%、0.02~5%、0.1~6%、0.2~5%、0.5~5%、0.7~4.5%、1.0~4.0%、1.0~3%、1.0~2.5%、特别是1.0~2%。

[0051] P_2O_5 是提高离子交换性能的成分,特别是加深应力深度的成分。此外还是提高耐酸性的成分。再者,是提高基于阳离子的氧电子的束缚力、降低玻璃的碱度的成分。若 P_2O_5 的含量过少,则产生不能充分发挥离子交换性能的可能性。特别是玻璃中含有的Na离子与熔融盐中的K离子的离子交换的效率变得容易降低,压缩应力层的应力深度 (DOL_ZERO_K) 容易变小。另外,还有可能玻璃变得不稳定,而耐失透性降低。另外,有可能玻璃的碱度变得过大,澄清剂的反应产生的 O_2 放出量变少,发泡性降低,板状成形时在玻璃中残留气泡。因此, P_2O_5 的适宜的下限范围是0%以上、0.001%以上、0.005%以上、0.01%以上、0.02%以上、0.03%以上、0.05%以上、0.1%以上、0.4%以上、0.7%以上、1%以上、1.2%以上、1.4%以上、1.6%以上、2%以上、2.3%以上、2.5%以上、2.6%以上、2.7%以上、2.8%以上、2.9%

以上、3.0%以上、3.2%以上、3.5%以上、3.8%以上、3.9%以上、4.0%以上、4.1%以上、4.2%以上、4.3%以上、4.4%以上、4.5%以上、特别是4.6%以上。另一方面,若 P_2O_5 的含量过多,则玻璃发生分相,或耐水性容易降低。另外,玻璃中含有的Li离子与熔融盐中的Na离子的离子交换时的应力深度变得过深,结果压缩应力层的压缩应力值(CS_{Na})容易变小。因此, P_2O_5 的适宜的上限范围是15%以下、10%以下、8%以下、7%以下、6%以下、5%以下、4.9%以下、4.8%以下。若将 P_2O_5 的含量设为适宜的范围,则容易形成非单调的分布曲线。

[0052] SnO_2 是澄清剂,并且是提高离子交换性能的成分,但若其含量过多,则耐失透性容易降低。因此, SnO_2 的适宜的下限范围是0%以上、0.001%以上、0.002%以上、0.005%以上、0.007%以上、特别是0.010%以上,适宜的上限范围是0.30%以下、0.27%以下、0.25%以下、0.20%以下、0.18%以下、0.15%以下、0.12%以下、0.10%以下、0.09%以下、0.08%以下、0.07%以下、0.06%以下、0.05%以下、0.047%以下、0.045%以下、0.042%以下、0.040%以下、0.038%以下、0.035%以下、0.032%以下、0.030%以下、0.025%以下、0.020%以下、特别是0.015%以下。

[0053] C1是澄清剂。特别是通过与 SnO_2 的合用,从而玻璃中的泡径容易放大,容易发挥澄清效果。另一方面,若其含量过多,则是对环境、设备带来不良影响的成分。因此,C1的适宜的下限范围是0%以上、0.001%以上、0.005%以上、0.008%以上、0.010%以上、0.015%以上、0.018%以上、0.019%以上、0.020%以上、0.021%以上、0.022%以上、0.023%以上、0.024%以上、0.025%以上、0.027%以上、0.030%以上、0.035%以上、0.040%以上、0.050%以上、0.070%以上、0.090%以上、特别是0.100%以上,适宜的上限范围是0.3%以下、0.2%以下、0.17%以下、0.15%以下、特别是0.12%以下。

[0054] 碱金属氧化物是离子交换成分,是使高温粘度降低,提高熔融性、成形性的成分。若碱金属氧化物的含量($[Li_2O]+[Na_2O]+[K_2O]$)过多,则热膨胀系数有可能变高。另外,耐酸性有可能降低。因此,碱金属氧化物($[Li_2O]+[Na_2O]+[K_2O]$)的适宜的下限范围是10%以上、11%以上、12%以上、13%以上、14%以上、14.2%以上、14.5%以上、14.8%以上、15%以上、15.2%以上、15.5%以上、15.8%以上、特别是16%以上。因此,碱金属氧化物($[Li_2O]+[Na_2O]+[K_2O]$)的适宜的上限范围是25%以下、23%以下、20%以下、19%以下、18%以下。

[0055] 摩尔比($[SiO_2]+1.2 \times [P_2O_5]-3 \times [Al_2O_3]-[B_2O_3]-2 \times [Li_2O]-1.5 \times [Na_2O]-[K_2O]$)优选为-40%以上、-30%以上、-25%以上、-24%以上、-23%以上、-22%以上、-21%以上、-20%以上、-19%以上、特别是-18%以上。若摩尔比($[SiO_2]+1.2 \times [P_2O_5]-3 \times [Al_2O_3]-[B_2O_3]-2 \times [Li_2O]-1.5 \times [Na_2O]-[K_2O]$)过小,则耐酸性容易降低。另一方面,若摩尔比($[SiO_2]+1.2 \times [P_2O_5]-3 \times [Al_2O_3]-[B_2O_3]-2 \times [Li_2O]-1.5 \times [Na_2O]-[K_2O]$)过大,则产生不能充分发挥离子交换性能的可能性。因此,摩尔比($[SiO_2]+1.2 \times [P_2O_5]-3 \times [Al_2O_3]-[B_2O_3]-2 \times [Li_2O]-1.5 \times [Na_2O]-[K_2O]$)优选为30%以下、20%以下、15%以下、10%以下、5%以下、特别是0%以下。需要说明的是,“摩尔比($[SiO_2]+1.2 \times [P_2O_5]-3 \times [Al_2O_3]-[B_2O_3]-2 \times [Li_2O]-1.5 \times [Na_2O]-[K_2O]$)”是,从 SiO_2 的含量与 P_2O_5 的含量的1.5倍的总量减去 Al_2O_3 的含量的3倍、 B_2O_3 的含量、 Li_2O 的含量的2倍、 Na_2O 的含量的1.5倍、 K_2O 的含量的总量的值。

[0056] 除了上述成分以外,还可以添加例如以下的成分。

[0057] CaO 与其它成分相比,是不会伴随耐失透性的降低而使高温粘度降低、提高熔融

性、成形性,或提高应变点、维氏硬度的成分。但是,若CaO的含量过多,则有可能离子交换性能降低,或离子交换处理时使离子交换溶液劣化。因此,CaO的适宜的上限范围是6%以下、5%以下、4%以下、3.5%以下、3%以下、2%以下、1%以下、低于1%、0.7%以下、0.5%以下、0.3%以下、0.1%以下、0.05%以下、特别是0.01%以下。

[0058] SrO与BaO是使高温粘度降低,提高熔融性、成形性,或提高应变点、杨氏模量的成分,但若它们的含量过多,则离子交换反应容易受阻,而且密度、热膨胀系数不当地变高,玻璃变得容易失透。因此,SrO与BaO的适宜的含量分别是0~2%、0~1.5%、0~1%、0~0.5%、0~0.1%、特别是0%以上且低于0.1%。

[0059] ZnO是提高离子交换性能的成分,特别是提高最表面的压缩应力值的效果大的成分。还是不降低低温粘性,而降低高温粘性的成分。ZnO的适宜的下限范围是0%以上、0.1%以上、0.3%以上、0.5%以上、0.7%以上、特别是1%以上。另一方面,若ZnO的含量过多,则有玻璃分相,或耐失透性降低,或密度变高,或应力深度变浅的倾向。因此,ZnO的适宜的上限范围是10%以下、6%以下、5%以下、4%以下、3%以下、2%以下、1.5%以下、1.3%以下、1.2%以下、特别是1.1%以下。

[0060] ZrO_2 是提高维氏硬度的成分,并且是提高液相粘度附近的粘性、应变点的成分,但若其含量过多,则耐失透性有可能显著降低。因此, ZrO_2 的适宜的含量是0~3%、0~1.5%、0~1%、特别是0~0.1摩尔%。

[0061] TiO_2 是提高离子交换性能的成分,还是降低高温粘度的成分,但若其含量过多,则透明性、耐失透性容易降低。因此, TiO_2 的适宜的含量是0~3%、0~1.5%、0~1%、0~0.1%、特别是0.001~0.1摩尔%。

[0062] 作为澄清剂,可以添加0.001~1摩尔%的选自 SO_3 、 CeO_2 的组(优选 SO_3 的组)中的一种或两种以上。

[0063] Fe_2O_3 是从原料不可避免地混入的杂质。 Fe_2O_3 的适宜的含量是1000ppm以下(0.1%以下)、低于800ppm、低于600ppm、低于400ppm、特别是低于300ppm。若 Fe_2O_3 的含量过多,则盖板玻璃的透射率容易降低。

[0064] 另一方面,下限范围是10ppm以上、20ppm以上、30ppm以上、50ppm以上、80ppm以上、100ppm以上。若 Fe_2O_3 的含量过少,则由于使用高纯度原料,而原料成本高涨,不能廉价地制造产品。

[0065] Nd_2O_3 、 La_2O_3 、 Y_2O_3 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 Hf_2O_3 等稀土氧化物是提高杨氏模量的成分。但是,原料成本高,另外若大量添加,则耐失透性容易降低。因此,稀土氧化物的适宜的含量是5%以下、4%以下、3%以下、2%以下、1%以下、0.5%以下、特别是0.1摩尔%以下。

[0066] 本发明的强化玻璃板(强化用玻璃板)从环保出发,作为玻璃组成,优选实质上不含 As_2O_3 、 Sb_2O_3 、 PbO 和F。另外,从环保出发,还优选实质上不含 Bi_2O_3 。“实质上不含~”是指,虽然不作为玻璃成分积极地添加明示的成分,但容许杂质水平的添加的意思,具体来说,是指明示的成分的含量低于0.05%的情况。

[0067] 本发明的强化玻璃板(强化用玻璃板)优选具有以下特性。

[0068] 密度优选为 $2.55g/cm^3$ 以下、 $2.53g/cm^3$ 以下、 $2.50g/cm^3$ 以下、 $2.49g/cm^3$ 以下、 $2.45g/cm^3$ 以下、特别是 $2.35\sim 2.44g/cm^3$ 。密度越低,则越能使强化玻璃板轻量化。

[0069] $30\sim 380^\circ C$ 时的热膨胀系数优选为 $150\times 10^{-7}/^\circ C$ 以下、 $100\times 10^{-7}/^\circ C$ 以下、特别是

50~95×10⁻⁷/°C。需要说明的是，“30~380°C时的热膨胀系数”是指，使用膨胀计测定平均热膨胀系数的值。

[0070] 软化点优选为950°C以下、940°C以下、930°C以下、920°C以下、910°C以下、900°C以下、890°C以下、880°C以下、870°C以下、860°C以下、850°C以下、840°C以下、830°C以下、特别是820~700°C。需要说明的是，“软化点”是指，基于ASTM C338的方法测定的值。

[0071] 高温粘度10^{2.5}dPa·s时的温度优选为1680°C以下、低于1680°C、1670°C以下、1660°C以下、1650°C以下、1640°C以下、1630°C以下、低于1620°C、1600°C以下，特别优选为1400~1590°C。若高温粘度10^{2.5}dPa·s时的温度过高，则熔融性、成形性降低，难以将熔融玻璃成形为板状。需要说明的是，“高温粘度10^{2.5}dPa·s时的温度”是指利用铂球提拉法测定的值。

[0072] 液相粘度优选为10^{3.74}dPa·s以上、10^{4.5}dPa·s以上、10^{4.8}dPa·s以上、10^{4.9}dPa·s以上、10^{5.0}dPa·s以上、10^{5.1}dPa·s以上、10^{5.2}dPa·s以上、10^{5.3}dPa·s以上、10^{5.4}dPa·s以上、特别是10^{5.5}dPa·s以上。需要说明的是，液相粘度越高，则耐失透性越高，成形时越难以产生失透粒。在此，“液相粘度”是指，利用铂球提拉法测定液相温度下的粘度的值。“液相温度”如下设定，将通过标准筛30目(500μm)而残留在50目(300μm)的玻璃粉末放入铂舟，在温度梯度炉中保持24小时后，取出铂舟，通过显微镜观察在玻璃内部看到失透(失透粒)的最高温度。

[0073] 杨氏模量优选为70GPa以上、74GPa以上、75~100GPa、特别是76~90GPa。若杨氏模量低，则在板厚薄的情况下，盖板玻璃容易挠曲。需要说明的是，“杨氏模量”能够利用公知的共振法来算出。

[0074] 本发明的强化玻璃板在表面具有压缩应力层。最表面的压缩应力值优选为165MPa以上、200MPa以上、220MPa以上、250MPa以上、280MPa以上、300MPa以上、310MPa以上、特别是320MPa以上。最表面的压缩应力值越大，则维氏硬度越高。另一方面，若在表面形成极端的压缩应力，则强化玻璃内部存在的拉伸应力极端地变高，另外离子交换处理前后的尺寸变化有可能变大。因此，最表面的压缩应力值优选为1200MPa以下、1100MPa以下、1000MPa以下、900MPa以下、700MPa以下、680MPa以下、650MPa以下、特别是600MPa以下。需要说明的是，若缩短离子交换时间，或降低离子交换溶液的温度，则最表面的压缩应力值有变大的倾向。

[0075] 应力深度优选为50μm以上、60μm以上、80μm以上、100μm以上、特别是120μm以上。应力深度越深，则将智能手机掉落时，路面的突起物或砂粒难以到达拉伸应力层，能够使盖板玻璃的破损概率降低。另一方面，若应力深度过深，则在离子交换处理前后尺寸变化有可能变大。还有最表面的压缩应力值降低的倾向。因此，应力深度优选为200μm以下、180μm以下、150μm以下、特别是140μm以下。需要说明的是，若增长离子交换时间，或提高离子交换溶液的温度，则应力深度有变深的倾向。

[0076] 本发明的强化玻璃板优选板厚为2.0mm以下、1.5mm以下、1.3mm以下、1.1mm以下、1.0mm以下、0.9mm以下、特别是0.8mm以下。板厚越小，则越能使强化玻璃板的质量降低。另一方面，若板厚过薄，则难以得到期望的机械强度。因此，板厚优选为0.1mm以上、0.3mm以上、0.4mm以上、0.5mm以上、0.6mm以上、特别是0.7mm以上。

[0077] 本发明的强化玻璃板的制造方法的特征在于，具备：准备作为玻璃组成，以摩尔%计含有SiO₂55~80%、Al₂O₃11~25%、B₂O₃0~10%、Li₂O 0.02~15%、Na₂O 1~21%、K₂O 0

~10%、MgO 0.01~5%、P₂O₅0~15%、SnO₂0~0.30%，摩尔比[MgO]/[Al₂O₃]≤0.20，且摩尔比([Li₂O]+[Na₂O]+[K₂O])/[Al₂O₃]≥0.80的强化用玻璃板的准备工序；和对该强化用玻璃板进行多次离子交换处理，得到在表面具有压缩应力层的强化玻璃板的离子交换工序。需要说明的是，本发明的强化玻璃板的制造方法的特征在于，进行多次离子交换处理，但本发明的强化玻璃板不仅包括进行多次离子交换处理的情况，还包括仅进行1次离子交换处理的情况。

[0078] 制造强化用玻璃的方法例如如下。优选首先将按照成为所期望的玻璃组成的方式调合的玻璃原料投入连续熔融炉中，以1400~1700℃进行加热熔融，澄清后，将熔融玻璃供给到成形装置之后成形为板状，并冷却。成形为板状后，切断加工成规定尺寸的方法可以采用公知的方法。

[0079] 作为将熔融玻璃成形为板状的方法，优选溢流下拉法。溢流下拉法中，玻璃板的应成为表面的面不接触成形体耐火物的表面，以自由表面的状态成形为板状。因此，能够廉价地制造虽然未研磨但表面品质良好的玻璃板。此外，溢流下拉法中，作为成形体耐火物，使用氧化铝系耐火物、氧化锆系耐火物。并且，本发明的强化玻璃板(强化用玻璃板)由于与氧化铝系耐火物、氧化锆系耐火物(特别是氧化铝系耐火物)的匹配性良好，因此具有难以与这些耐火物反应而产生气泡、粒等的性质。

[0080] 除了溢流下拉法以外，还能采用各种成形方法。例如，能够采用浮法、下拉法(狭缝下拉法、再拉法等)、轧平法、压制法等成形方法。

[0081] 熔融玻璃的成形时，优选以3℃/分钟以上、且低于1000℃/分钟的冷却速度在熔融玻璃的退火点到应变点之间的温度域内冷却，其冷却速度的下限范围优选为10℃/分钟以上、20℃/分钟以上、30℃/分钟以上、特别是50℃/分钟以上，上限范围优选为低于1000℃/分钟、低于500℃/分钟、特别是低于300℃/分钟。若冷却速度过快，则玻璃的结构变粗，难以在离子交换处理后提高维氏硬度。另一方面，若冷却速度过慢，则玻璃板的生产效率降低。

[0082] 本发明的强化玻璃板的制造方法中，进行多次离子交换处理。作为多次离子交换处理，优选在进行浸渍于包含KNO₃熔融盐的熔融盐中的离子交换处理之后，进行浸渍于包含NaNO₃熔融盐的熔融盐中的离子交换处理。如此一来，能够在确保深的应力深度的同时，提高最表面的压缩应力值。

[0083] 特别是本发明的强化玻璃板的制造方法中，优选在进行浸渍于NaNO₃熔融盐或NaNO₃与KNO₃混合熔融盐中的离子交换处理(第1离子交换工序)之后，进行浸渍于KNO₃与LiNO₃混合熔融盐中的离子交换处理(第2离子交换工序)。如此一来，能够形成在厚度方向上弯曲的应力分布曲线。特别是能够形成图1所示的非单调的应力分布曲线，即至少具有第1峰、第2峰、第1谷、第2谷的应力分布曲线。结果，能够大幅降低将智能手机掉落时的盖板玻璃的破损概率。

[0084] 第1离子交换工序中，玻璃中含有的Li离子与熔融盐中的Na离子发生离子交换，在使用NaNO₃和KNO₃混合熔融盐的情况下，进一步玻璃中含有的Na离子与熔融盐中的K离子发生离子交换。在此，玻璃中含有的Li离子与熔融盐中的Na离子的离子交换比玻璃中含有的Na离子与熔融盐中的K离子的离子交换速度快，离子交换的效率。第2离子交换工序中，玻璃表面附近(从最表面到板厚的20%为止的浅区域)的Na离子与熔融盐中的Li离子发生离子交换，并且玻璃表面附近(从最表面到板厚的20%为止的浅区域)的Na离子与熔融盐中的

K离子发生离子交换。即,第2离子交换工序中,能够使玻璃表面附近的Na离子脱离,并且导入离子半径大的K离子。结果,能够在维持深的应力深度的同时,提高最表面的压缩应力值。

[0085] 第1离子交换工序中,熔融盐的温度优选为360~400℃,离子交换时间优选为30分钟~6小时。第2离子交换工序中,离子交换溶液的温度优选为370~400℃,离子交换时间优选为15分钟~3小时。

[0086] 在形成非单调的应力分布曲线的方面上,第1离子交换工序中使用的NaNO₃与KNO₃混合熔融盐中,优选NaNO₃的浓度比KNO₃的浓度高,第2离子交换工序中使用的KNO₃与LiNO₃混合熔融盐中,优选KNO₃的浓度比LiNO₃的浓度高。

[0087] 第1离子交换工序中使用的NaNO₃与KNO₃混合熔融盐中,KNO₃的浓度优选为超过0质量%、0.5质量%以上、1质量%以上、5质量%以上、7质量%以上、10质量%以上、15质量%以上、特别是20~90质量%。若KNO₃的浓度过高,则玻璃中含有的Li离子与熔融盐中的Na离子发生离子交换时形成的压缩应力值有可能过度降低。另外,若KNO₃的浓度过低,则基于表面应力计FSM-6000的应力测定有可能变得困难。

[0088] 第2离子交换工序中使用的KNO₃与LiNO₃混合熔融盐中,LiNO₃的浓度优选为超过0%且为5质量%以下、超过0%且为3质量%以下、超过0%且为2质量%以下、特别是0.1~1质量%。若LiNO₃的浓度过低,则玻璃表面附近的Na离子变得难以脱离。另一方面,若LiNO₃的浓度过高,则通过玻璃表面附近的Na离子与熔融盐中的K离子的离子交换而形成的压缩应力值有可能过度降低。

[0089] 实施例1

[0090] 以下,基于实施例,对本发明进行说明。需要说明的是,以下的实施例仅为例示。本发明不受以下的实施例任何限定。

[0091] 表1示出本发明的实施例(试料No.1~6、9、10)和比较例(试料No.7、8)的玻璃组成和玻璃特性。需要说明的是,表中“N.A.”是指未测定,(Li+Na+K)/Al是指摩尔比 $[(Li_2O) + [Na_2O] + [K_2O)]/[Al_2O_3]$,Mg/Al是指摩尔比 $[MgO]/[Al_2O_3]$ 。

[0092] 【表1】

[0093]

mol%	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9	No.10
SiO ₂	62.01	70.27	66.07	69.27	61.03	67.05	64.34	65.21	69.87	66.87
Al ₂ O ₃	16.74	11.44	13.50	11.44	16.73	13.52	13.50	13.50	12.10	12.65
B ₂ O ₃	0.49	0.47	0.48	0.47	0.49	0.48	0.48	0.48	6.00	7.50
Li ₂ O	6.01	0.02	2.34	0.02	5.99	2.36	2.34	2.34	7.70	8.05
Na ₂ O	9.93	15.17	13.14	15.17	9.95	13.12	13.14	13.14	2.20	2.30
K ₂ O	0.47	1.38	1.02	1.38	0.47	1.02	1.02	1.02	0.005	0.005
MgO	1.00	1.00	2.00	2.00	2.00	1.00	3.73	2.86	2.00	2.50
SnO ₂	0.06	0.15	0.12	0.15	0.06	0.12	0.12	0.12	0.03	0.03
Fe ₂ O ₃	0.002	0.002	0.003	0.002	0.003	0.002	0.003	0.002	0.002	0.002
TiO ₂	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
P ₂ O ₅	3.18	0.01	1.23	0.01	3.17	1.24	1.23	1.23	0.001	0.001
Cl	0.10	0.09	0.09	0.09	0.10	0.09	0.09	0.09	0.1	0.1
Mg/Al	0.06	0.09	0.15	0.17	0.12	0.07	0.28	0.21	0.17	0.20
(Li+Na+K)/Al	0.98	1.45	1.22	1.45	0.98	1.22	1.22	1.22	0.82	0.82
失透粒	○	○	○	○	○	○	×	×	○	○

密度, g/cm ³	2.410	2.432	2.423	2.435	2.419	2.418	2.442	2.435	2.330	2.334
CTE _{30-380°C} , ×10 ⁻⁷ /°C	80.4	88.8	88.9	89.8	82.3	88.7	91.4	91.4	N.A.	N.A.
软化点, °C	907	850.5	890.5	861	888	882.5	887.5	891	877	N.A.
高温粘度10 ^{2.5} dPa·s, °C	1603	1664	1637	1655	1578	1662	1599	1616	1608	N.A.

[0094] 按照以下方式制作表中的各试料。首先按照成为表中的玻璃组成的方式调合玻璃原料,使用铂釜以1600°C熔融21小时。接着,将得到的熔融玻璃流出到碳板之上,成形为平板形状后,以3°C/分钟在退火点到应变点之间的温度域内冷却,得到玻璃板(强化用玻璃板)。对于得到的玻璃板,按照板厚成为1.5mm的方式对表面进行光学研磨后,评价各种特性。

[0095] 另外,与成形体耐火物的反应性的评价按照以下发生进行。首先,将各玻璃切断成适度的尺寸,和与成形体耐火物相同成分的氧化铝耐火物一起放入铂舟,在温度梯度炉中保持48小时。然后,取出铂舟,对以10^{4.5}dPa·s下的温度以上保持的部位进行显微镜观察,在与成形体耐火物的界面看到失透(失透粒)的情况为“×”,没看到的情况为“○”。

[0096] 密度是通过公知的阿基米德法测定的值。

[0097] 30~380°C时的热膨胀系数(CTE_{30-380°C})是使用膨胀计测定平均热膨胀系数的值。

[0098] 软化点是基于ASTM C338的方法测定的值。

[0099] 高温粘度10^{2.5}dPa·s时的温度是利用铂球提拉法测定的值。

[0100] 由表可以明确,试料No.1~6、9、10由于摩尔比[MgO]/[Al₂O₃]为0.20以下,因此未看到与成形体耐火物的失透粒。此外,由于摩尔比([Li₂O]+[Na₂O]+[K₂O])/[Al₂O₃]为0.80以上,因此可以认为通过离子交换处理,形成高压压缩应力。

[0101] 另一方面,试料No.7、8由于摩尔比[MgO]/[Al₂O₃]大于0.20,因而未确认到与成形体耐火物的失透粒。对于如此得到的玻璃,例如通过进行浸渍于包含KNO₃熔融盐的熔融盐中的离子交换处理之后,进行浸渍于包含NaNO₃熔融盐的熔融盐中的离子交换处理,可以得到本发明的强化玻璃。

[0102] 产业上的可利用性

[0103] 本发明的强化玻璃板适合作为便携电话、数码相机、PDA(便携终端)等的触控面板显示器的盖板玻璃。另外,本发明的强化玻璃板除了这些用途以外,还期待向要求高机械强度的用途,例如窗玻璃、磁盘用基板、平板显示器用基板、柔性显示器用基板、太阳能电池用盖板玻璃、固体摄像元件用盖板玻璃、车载用盖板玻璃应用。

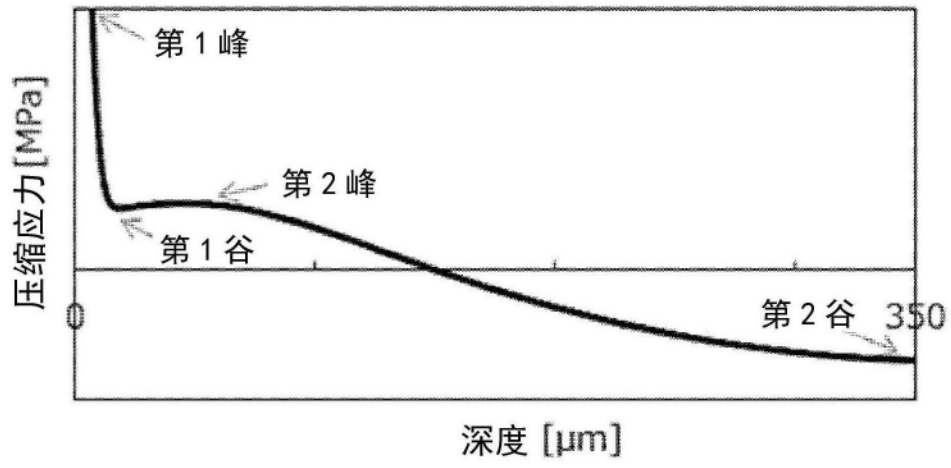


图1