



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104918898 B

(45)授权公告日 2016.09.28

(21)申请号 201480005222.0

(22)申请日 2014.07.15

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104918898 A

(43)申请公布日 2015.09.16

(30)优先权数据

2013-151116 2013.07.19 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.07.17

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2014/068834 2014.07.15

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/008764 JA 2015.01.22

(73)专利权人 旭硝子株式会社

地址 日本东京

(72)发明人 鹿岛出 藤原祐辅 玉井喜芳

铃木祐一 小林大介 世良洋一

山田拓 田边纪子

(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 杨海荣 穆德骏

(51)Int.Cl.

G03C 21/00(2006.01)

G03C 19/00(2006.01)

G03C 23/00(2006.01)

审查员 姜旭峰

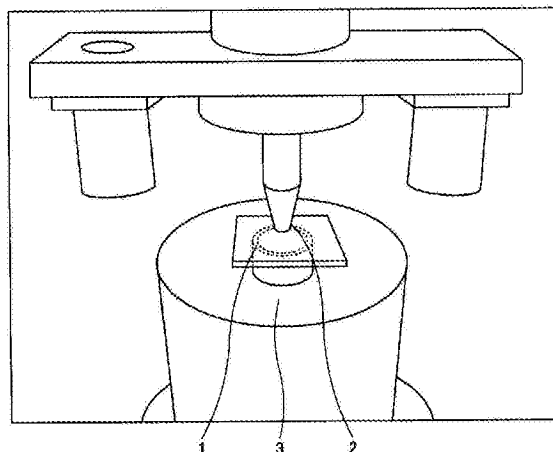
权利要求书2页 说明书16页 附图9页

(54)发明名称

化学强化玻璃及其制造方法

(57)摘要

一种化学强化玻璃,其在表层具有通过离子交换法形成的压缩应力层,其中,在表面具有研磨伤痕,纹理方向指数(Stdi)为0.30以上,距离玻璃最表面的深度X的区域处的氢浓度Y在 $X=0.1\sim 0.4(\mu\text{m})$ 的范围中满足下述关系式(I),通过球环试验测得的面强度F(N)相对于玻璃板的板厚t(mm)为 $F\geq 1400\times t^2$, $Y=aX+b$ (I),式(I)中各符号的含义如下:Y:氢浓度(H_2O 换算, mol/L),X:距离玻璃最表面的深度(μm),a:-0.300以上,b:0.220以下。



1. 一种化学强化玻璃, 其在表层具有通过离子交换法形成的压缩应力层, 其中在表面具有研磨伤痕,

具有如下(i)或(iii)所示的组成,

通过下述测定方法测定的纹理方向指数(Std_i)为0.30以上,

距离所述化学强化玻璃最表面的深度X的区域处的氢浓度Y在 $X=0.1\sim 0.4\mu\text{m}$ 的范围中满足下述关系式(I), 且

通过球环试验在下述条件下测得的面强度F相对于玻璃板的板厚t为 $F\geq 1400\times t^2$, 其中所述面强度F的单位为N, 所述板厚t的单位为mm,

$$Y=aX+b \quad (I)$$

式(I)中各符号的含义如下:

Y: 以H₂O换算的氢浓度, 单位为mol/L,

X: 距离玻璃最表面的深度, 单位为 μm ,

a: -0.300以上,

b: 0.220以下,

玻璃组成:

(i) 以mol%表示的组成计, 含有SiO₂ 50~80%、Al₂O₃ 2~25%、Li₂O 0~10%、Na₂O 0~18%、K₂O 0~10%、MgO 0~15%、CaO 0~5%和ZrO₂ 0~5%的玻璃,

(iii) 以mol%表示的组成计, 含有SiO₂ 68~80%、Al₂O₃ 4~10%、Na₂O 5~15%、K₂O 0~1%、MgO 4~15%和ZrO₂ 0~1%的玻璃,

纹理方向指数(Std_i)的测定方法:

首先通过原子力显微镜, 测定模式: 非接触模式, 扫描尺寸: $10\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$, 色标: $\pm 1\text{nm}$, 扫描速度: 1Hz, 悬臂: 非接触悬臂, 从而取得形状图像, 其后使用图像解析软件, 实施所述形状图像的匀整化处理和ISO值为 $2.0\mu\text{m}$ 情形下的L-过滤处理, 通过粗糙度解析而求出纹理方向指数(Std_i),

球环试验条件:

将板厚t的玻璃板配置在直径30mm、接触部具有曲率半径2.5mm的圆弧的不锈钢环上, 在使直径10mm的钢球体接触该玻璃板的状态下, 将该球体在静态载荷条件下负载于该环的中心, 将玻璃被破坏时的破坏载荷作为BOR强度, 将该BOR强度的20次测定平均值作为面强度F, 其中所述板厚t的单位为mm, 且所述破坏载荷的单位为N,

其中, 将玻璃的破坏起点距离该球体的载荷点2mm以上的情形从用于算出平均值的数

据中排除。

2. 根据权利要求1所述的化学强化玻璃, 其中, 通过下述测定方法测定的纹理纵横比(Str₂₀)为0.10以上,

纹理纵横比(Str₂₀)的测定方法:

首先通过原子力显微镜, 测定模式: 非接触模式, 扫描尺寸: $10\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$, 色标: $\pm 1\text{nm}$, 扫描速度: 1Hz, 悬臂: 非接触悬臂, 从而取得形状图像, 其后使用图像解析软件, 实施形状图像的匀整化处理和ISO值为 $2.0\mu\text{m}$ 情形下的L-过滤处理, 通过粗糙度解析而求出纹理纵横比(Str₂₀)。

3. 如权利要求1或2所述的化学强化玻璃, 其中通过离子交换而形成的压缩应力层的厚

度为28 μ m以上。

4. 一种化学强化玻璃的制造方法,包括通过使含有钠的玻璃与含有硝酸钾的无机盐接触从而将玻璃中的Na与所述无机盐中的K进行离子交换的工序,其中

所述化学强化玻璃具有如下(i)或(iii)所示的组成,

所述无机盐包含选自由 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 $KHCO_3$ 、 $NaHCO_3$ 、 K_3PO_4 、 Na_3PO_4 、 K_2SO_4 、 Na_2SO_4 、KOH和NaOH组成的组中的至少一种盐,且

所述制造方法包括:

在直至所述离子交换之前将玻璃表面研磨的工序,

在所述离子交换之后将玻璃清洗的工序,

在所述清洗之后将玻璃进行酸处理的工序,

在所述酸处理之后将玻璃进行碱处理的工序,

玻璃组成:

(i)以mol%表示的组成计,含有 SiO_2 50~80%、 Al_2O_3 2~25%、 Li_2O 0~10%、 Na_2O 0~18%、 K_2O 0~10%、 MgO 0~15%、 CaO 0~5%和 ZrO_2 0~5%的玻璃,

(iii)以mol%表示的组成计,含有 SiO_2 68~80%、 Al_2O_3 4~10%、 Na_2O 5~15%、 K_2O 0~1%、 MgO 4~15%和 ZrO_2 0~1%的玻璃。

5. 如权利要求4所述的化学强化玻璃的制造方法,其中,

在酸处理工序和碱处理工序之间、或者在碱处理工序结束后,具有清洗工序。

6. 如权利要求4所述的化学强化玻璃的制造方法,其中,

在酸处理工序中使用的溶液是pH小于7的溶液。

7. 如权利要求6所述的化学强化玻璃的制造方法,其中,

所述pH小于7的溶液为弱酸。

8. 如权利要求6所述的化学强化玻璃的制造方法,其中,

所述pH小于7的溶液为强酸。

9. 如权利要求4所述的化学强化玻璃的制造方法,其中,

在碱处理工序中使用的溶液是pH超过7的溶液。

10. 如权利要求9所述的化学强化玻璃的制造方法,其中,

所述pH超过7的溶液为弱碱。

11. 如权利要求9所述的化学强化玻璃的制造方法,其中,

所述pH超过7的溶液为强碱。

化学强化玻璃及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及化学强化玻璃及其制造方法。

背景技术

[0002] 在数码相机、移动电话或携带信息终端PDA(Personal Digital Assistants)等平板显示装置中,为了保护显示器及提高美观,将薄板状的保护玻璃以成为比图像显示部分更宽的区域的方式配置在显示器的前表面。玻璃虽然理论强度高,但如果受到损伤则会导致强度大幅下降,因此对于要求强度的保护玻璃,使用通过离子交换等在玻璃表面上形成有压缩应力层的化学强化玻璃。

[0003] 随着对平板显示装置的轻量化和薄型化的要求,要求保护玻璃本身也变薄。因此,为了满足该目的,对保护玻璃的表面和端面均要求进一步的强度。

[0004] 为了提高化学强化玻璃的强度,以往已知在化学强化处理后实施表面蚀刻处理(专利文献1)。

[0005] 此处,关于玻璃的强度,已知玻璃中的氢(水分)的存在会导致玻璃的强度下降(非专利文献1、2)。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特表2013-516387号公报

[0009] 非专利文献

[0010] 非专利文献1:S.ITO等,“高二氧化硅玻璃的裂纹钝化(Crack Blunting of High-Silica Glass)”,Journal of the American Ceramic Society,第65卷,第8期,(1982),368-371

[0011] 非专利文献2:Won-Taek Han等,“二氧化硅玻璃中残余水对静态疲劳的影响(Effect of residual water in silica glass on static fatigue)”,Journal of Non-Crystalline Solids,127,(1991)97-104

发明内容

[0012] 发明所要解决的课题

[0013] 本发明人等发现,有时在化学强化后玻璃的强度下降,其主要原因在于因气氛中的水分侵入玻璃表层而导致产生化学缺陷。另外发现该现象并不限于化学强化,在玻璃的制造工序中经过升温工序也会导致产生该现象。

[0014] 作为除去玻璃表层的水分的方法,也考虑通过对化学强化后的玻璃表面进行研磨、或浸渍在氢氟酸等中进行蚀刻处理等方法,从而将含有水分的层削去。然而,有可能因研磨而导致玻璃表面受损、强度反而下降。另外在玻璃表面有潜伤的情况下,如果使用氢氟酸等进行蚀刻处理,则有可能潜伤扩大而产生由凹坑引起的外观不良。另外,氢氟酸就安全方面而言必须注意操作。

[0015] 本发明的目的在于提供一种即使进行化学强化也有效地抑制玻璃的强度下降的现象的化学强化玻璃。

[0016] 用于解决课题的手段

[0017] 本发明人等发现,将化学强化玻璃的表层中的氢浓度分布设定为特定的范围,且玻璃表面的纹理方向指数(Std_i)为特定值以上,由此即使对玻璃表面进行研磨,玻璃的面强度也飞跃性地提高,从而完成本发明。

[0018] 即,本发明如下所述。

[0019] [1]一种化学强化玻璃,其在表层具有通过离子交换法形成的压缩应力层,其中

[0020] 在表面具有研磨伤痕,

[0021] 纹理方向指数(Std_i)为0.30以上,

[0022] 距离玻璃最表面的深度X的区域处的氢浓度Y在 $X=0.1\sim0.4(\mu\text{m})$ 的范围中满足下述关系式(I),

[0023] 通过球环试验在下述条件下测得的面强度F(N)相对于玻璃板的板厚t(mm)为 $F\geq 1400\times t^2$,

[0024] $Y=aX+b$ (I)

[0025] 式(I)中各符号的含义如下:

[0026] Y:氢浓度(H₂O换算, mol/L),

[0027] X:距离玻璃最表面的深度(μm),

[0028] a:-0.300以上,

[0029] b:0.220以下,

[0030] 球环试验条件:

[0031] 将板厚t(mm)的玻璃板配置在直径30mm、接触部具有曲率半径2.5mm的圆弧的不锈钢环上,在使直径10mm的钢球体接触该玻璃板的状态下,将该球体在静态载荷条件下负载于该环的中心,将玻璃被破坏时的破坏载荷(单位N)作为BOR强度,将该BOR强度的20次测定平均值作为面强度F,

[0032] 其中,将玻璃的破坏起点距离该球体的载荷点2mm以上的情形从用于算出平均值的数据中排除。

[0033] [2]根据上述[1]所述的化学强化玻璃,其中,所述玻璃为铝硅酸盐玻璃、铝硼硅酸盐玻璃或钠钙玻璃。

[0034] [3]根据上述[1]或[2]所述的化学强化玻璃,其中,纹理纵横比(Str₂₀)为0.10以上。

[0035] [4]一种化学强化玻璃的制造方法,包括通过使含有钠的玻璃与含有硝酸钾的无机盐接触从而将玻璃中的Na与所述无机盐中的K进行离子交换的工序,其中

[0036] 所述无机盐包含选自由K₂CO₃、Na₂CO₃、KHCO₃、NaHCO₃、K₃PO₄、Na₃PO₄、K₂SO₄、Na₂SO₄、KOH和NaOH组成的组中的至少一种盐,且

[0037] 所述制造方法包括:

[0038] 在直至所述离子交换之前将玻璃表面研磨的工序,

[0039] 在所述离子交换之后将玻璃清洗的工序,

[0040] 在所述清洗之后将玻璃进行酸处理的工序,

- [0041] 在所述酸处理之后将玻璃进行碱处理的工序。
- [0042] [5]由上述[4]所述的制造方法得到的化学强化玻璃。
- [0043] 发明效果
- [0044] 根据本发明的化学强化玻璃,将玻璃表层中的氢浓度分布设定为特定的范围,且玻璃表面的纹理方向指数(Std_i)为特定值以上,从而能够大幅提高玻璃的面强度。

附图说明

- [0045] 图1为用于说明球环试验的方法的概略图。
- [0046] 图2(a)-(d)为表示本发明的化学强化玻璃的制造工序的示意图。
- [0047] 图3为对实施例1~2、比较例1~2中得到的各化学强化玻璃的表层的氢浓度分布进行绘图所得的曲线图。
- [0048] 图4为用于由将实施例1中得到的化学强化玻璃的表层的氢浓度分布进行绘图所得的曲线图导出关系式(I)的说明图。
- [0049] 图5为用于由将比较例1中得到的化学强化玻璃的表层的氢浓度分布进行绘图所得的曲线图导出关系式(I)的说明图。
- [0050] 图6为实施例1的玻璃表面的AFM图像。
- [0051] 图7为实施例2的玻璃表面的AFM图像。
- [0052] 图8为实施例3的玻璃表面的AFM图像。
- [0053] 图9为比较例1的玻璃表面的AFM图像。
- [0054] 图10为比较例2的玻璃表面的AFM图像。
- [0055] 图11为比较例3的玻璃表面的AFM图像。
- [0056] 图12为参考例1的玻璃表面的AFM图像。
- [0057] 图13为参考例2的玻璃表面的AFM图像。
- [0058] 图14为实施例1和比较例1中得到的各化学强化玻璃的BOR强度评价的威布尔图。

具体实施方式

- [0059] 以下详细地说明本发明,但本发明并不限于以下的实施方式,在不脱离本发明主旨的范围内可以进行任意变形而实施。
- [0060] <化学强化玻璃>
- [0061] 本发明的化学强化玻璃为在表层具有通过离子交换法形成的压缩应力层的化学强化玻璃,其特征在于,距离玻璃最表面一定深度的区域处的氢浓度满足后述的关系式(I),且在玻璃表面有研磨伤痕。
- [0062] 所谓压缩应力层,是指通过使作为原料的玻璃与硝酸钾等无机盐接触而使玻璃表面的Na离子与无机盐中的K离子进行离子交换,从而形成的高密度层。
- [0063] 关于本发明的化学强化玻璃,玻璃表层中的氢浓度分布在特定的范围内。具体而言,距离玻璃最表面的深度X的区域处的氢浓度Y在 $X=0.1\sim 0.4(\mu\text{m})$ 的范围中满足下述关系式(I),
- [0064] $Y=aX+b$ (I)
- [0065] 式(I)中各符号的含义如下:

[0066] Y:氢浓度(H_2O 换算, mol/L),

[0067] X:距离玻璃最表面的深度(μm),

[0068] a:-0.300以上,

[0069] b:0.220以下。

[0070] 关于玻璃的强度,已知玻璃中的氢(水分)的存在会导致玻璃的强度下降,本发明人等发现,在化学强化处理后有时强度会下降,其主要原因在于因气氛中的水分侵入玻璃而导致产生化学缺陷。另外还发现该现象并不限于化学强化,在玻璃的制造工序中经过升温工序也会导致产生该现象。

[0071] 认为如果玻璃中的氢浓度高,则氢以 Si-OH 的形式进入玻璃的 Si-O-Si 的键合网络中,将 Si-O-Si 键切断。如果玻璃中的氢浓度高,则 Si-O-Si 键被切断的部分变多,易产生化学缺陷,强度下降。

[0072] 上述关系式(I)在距离最表面的深度 $X=0.1\sim 0.4\mu\text{m}$ 的区域中成立。通过离子交换形成的压缩应力层的厚度取决于化学强化的程度,在 $5\sim 50\mu\text{m}$ 的范围内形成。并且,氢向玻璃的侵入深度基于扩散系数、温度和时间,氢的侵入量除了这些以外还受气氛中的水分影响。就化学强化后的氢浓度而言,最表面为最高,朝向未形成压缩应力层的深部(主体)逐渐下降。上述关系式(I)为规定该下降程度的式子,但在最表面($X=0\mu\text{m}$)处的情况下,存在因随时间的变质而导致水分浓度变化的可能性,因此设定为在认为无此影响的近表面($X=0.1\sim 0.4\mu\text{m}$)的区域中成立。

[0073] 在式(I)中,a为规定氢浓度的下降程度的斜率。a的范围为-0.300以上,优选为-0.270~-0.005,更优选为-0.240~-0.030。

[0074] 在式(I)中,b相当于最表面($X=0\mu\text{m}$)处的氢浓度。b的范围为0.220以下,优选为0.020~0.215,更优选为0.030~0.210。

[0075] 一般而言,认为玻璃的强度下降的原因在于,因来自外部的机械压力导致在玻璃表面存在的微小裂纹扩展。根据非专利文献2,考察结果是,裂纹前端的玻璃结构越为 Si-OH 富集的状态,裂纹越易扩展。据推测,假设将裂纹前端暴露在气氛中,则裂纹前端的 Si-OH 量与玻璃最表面的氢浓度表现出正相关。因此,相当于最表面氢浓度的b优选为上述所示程度的较低范围。

[0076] 如图3所示,关于经过化学强化工序的玻璃,氢的侵入深度未确认到明显的差异。氢的侵入深度取决于化学强化工序条件而变化的可能性较高,但假设未变化,则相当于最表面的氢浓度的b与相当于规定了氢浓度的下降程度的斜率的a之间表现出负相关。因此,a优选为上述所示程度的高范围。

[0077] 如此,在本发明中,着眼于氢浓度分布,而并非仅规定表层的氢浓度本身,发现通过将表层氢浓度与其下降程度规定在特定的范围,可大幅提高化学强化玻璃的强度。

[0078] [氢浓度分布测定方法]

[0079] 此处,所谓玻璃的氢浓度分布(H_2O 浓度, mol/L),是指在以下的分析条件下测定的分布。

[0080] 在测定玻璃基板的氢浓度分布时采用二次离子质谱分析法(Secondary Ion Mass Spectrometry:SIMS)。在利用SIMS得到定量的氢浓度分布的情况下,需要氢浓度已知的标准试样。将标准试样的制作方法和氢浓度定量方法记录如下。

[0081] 1)切取测定对象的玻璃基板的一部分。

[0082] 2)通过研磨或化学蚀刻将切取的玻璃基板的距离表面50 μm 以上的区域除去。除去处理在两面均进行。即,在两面的除去厚度成为100 μm 以上。将该经除去处理过的玻璃基板作为标准试样。

[0083] 3)对标准试样实施红外光谱法(Infrared spectroscopy:IR),求出IR光谱的3550 cm^{-1} 附近的峰顶的吸光度高度 A_{3550} 和4000 cm^{-1} 的吸光度高度 A_{4000} (基准线)。

[0084] 4)使用测微计等板厚测定器测定标准试样的板厚 $d(\text{cm})$ 。

[0085] 5)以文献A为参考,将玻璃的 H_2O 的红外实用吸光系数 $\epsilon_{\text{pract}}(\text{L}/(\text{mol} \cdot \text{cm}))$ 设定为75,使用式II求出标准试样的氢浓度(H_2O 换算, mol/L)。

[0086] 标准试样的氢浓度 $= (A_{3550} - A_{4000}) / (\epsilon_{\text{pract}} \cdot d)$ 式II

[0087] 文献A)S.Ilievskietal.,Glastech.Ber.Glass Sci.Technol.,73(2000)39.

[0088] 将测定对象的玻璃基板与通过上述方法得到的氢浓度已知的标准试样同时运送至SIMS装置内,依次进行测定,取得 $^1\text{H}^-$ 和 $^{30}\text{Si}^-$ 的强度的深度方向分布。其后,用 $^1\text{H}^-$ 分布除以 $^{30}\text{Si}^-$ 分布,得到 $^1\text{H}^-/^{30}\text{Si}^-$ 强度比的深度方向分布。由标准试样的 $^1\text{H}^-/^{30}\text{Si}^-$ 强度比的深度方向分布算出从深度1 μm 至2 μm 的区域中的平均 $^1\text{H}^-/^{30}\text{Si}^-$ 强度比,以通过原点的方式制作该值与氢浓度的校准曲线(根据1水准的标准试样的校准曲线)。使用该校准曲线,将测定对象的玻璃基板的分布的纵轴的 $^1\text{H}^-/^{30}\text{Si}^-$ 强度比转换为氢浓度。由此,得到测定对象的玻璃基板的氢浓度分布。需要说明的是,SIMS和IR的测定条件如下。

[0089] [SIMS的测定条件]

[0090] 装置:ULVAC-PHI公司制的ADEPT1010

[0091] 一次离子种类: Cs^+

[0092] 一次离子的加速电压:5kV

[0093] 一次离子的电流值:500nA

[0094] 一次离子的入射角:相对于试样面的法线为 60°

[0095] 一次离子的光栅尺寸:300 $\times$ 300 μm^2

[0096] 二次离子的极性:负

[0097] 二次离子的检测区域:60 $\times$ 60 μm^2 (一次离子的光栅尺寸的4%)

[0098] ESA输入透镜:0

[0099] 中和枪的使用:有

[0100] 将横轴由溅射时间转换为深度的方法:通过触针式表面形状测定器(维易科(Veeco)公司制Dektak150)对分析凹坑的深度进行测定,求出一次离子的溅射速率。使用该溅射速率,将横轴由溅射时间转换为深度。

[0101] ^1H 检测时的场轴电位(Field Axis Potential):存在针对每一装置而最优选值发生变化的可能性。测定者注意在充分截断背景的同时设定值。

[0102] [IR的测定条件]

[0103] 装置:赛默飞世尔科技(Thermo Fisher Scientific)公司制Nic-plan/Nicolet 6700

[0104] 分辨率:4 cm^{-1}

[0105] 累计:16

[0106] 检测器:TGS检测器

[0107] 为了由根据上述分析条件测定的玻璃的氢浓度分布(H_2O 浓度, mol/L)导出关系式(I), 依据以下的顺序。如图5和图6所示, 对从0.1至0.4 μm 的深度区域的氢浓度分布进行线性近似。将得到的近似直线的式子设定为关系式(I)。

[0108] 另外, 作为控制a和b的方法, 例如可以列举: 变更化学强化工序中的熔剂浓度、钠浓度、温度、时间等。

[0109] 本发明的化学强化玻璃在表面有研磨伤痕。此处, 本发明中的研磨, 是指通过使用磨粒磨削玻璃表面而使其平滑化。表面研磨的方法并没有特别的限定, 包括通常的方法。另外, 研磨伤痕的有无可通过利用AFM(Atomic Force Microscope: 原子力显微镜)进行的表面观察而判别, 在10 $\mu m \times 5\mu m$ 区域内存在1根以上的长度5 μm 以上刮痕(スクラッチ)的情况下, 可以说是在表面有研磨伤痕的状态。图6和图12中分别表示, 有表面研磨伤痕的状态(后述的实施例1)和无表面研磨伤痕的状态(后述的参考例1)。

[0110] (玻璃面强度)

[0111] 本发明的化学强化玻璃的面强度可通过球环试验进行评价。

[0112] (球环试验)

[0113] 本发明的化学强化玻璃以通过如下球环(Ball on Ring: BOR)试验测定所得的BOR强度F(N)进行评价: 将玻璃板配置在直径30mm、接触部具有曲率半径2.5mm的圆弧的不锈钢形成的环上, 在使直径10mm的钢形成的球体接触该玻璃板的状态下, 使该球体在静态载荷条件下对该环的中心施加载荷。

[0114] 本发明的化学强化玻璃满足 $F \geq 1400 \times t^2$, 更优选为 $F \geq 1800 \times t^2$ [式中, F为通过球环试验测定的BOR强度(N), t为玻璃基板的板厚(mm)]。通过BOR强度F(N)为该范围, 在薄板化的情况下也表现出优良的强度。

[0115] 图1中表示用于说明本发明中所采用的球环试验的概略图。在球环(Ball on Ring: BOR)试验中, 在将玻璃板1水平地载置的状态下, 使用SUS304制的加压夹具2(淬火钢, 直径10mm, 镜面精加工)对玻璃板1加压, 测定玻璃板1的强度。

[0116] 在图1中, 将作为样品的玻璃板1水平地设置在SUS304制的支承夹具3(直径30mm, 接触部的曲率R2.5mm, 接触部为淬火钢, 镜面精加工)上。在玻璃板1的上方设置有用于对玻璃板1加压的加压夹具2。

[0117] 在本实施方式中, 由实施例和比较例后所得玻璃板1的上方开始对玻璃板1的中央区域加压。需要说明的是, 试验条件如下。

[0118] 加压夹具2的下降速度: 1.0(mm/分钟)

[0119] 此时, 将玻璃被破坏时的破坏载荷(单位N)作为BOR强度, 将20次测定的平均值作为BOR平均强度。其中, 将玻璃板的破坏起点距离该球体按压位置2mm以上的情形从用于算出平均值的数据中排除。

[0120] (纹理方向指数(Stdi))

[0121] 另外, 对于本发明的化学强化玻璃而言, 纹理方向指数(Stdi)为0.30以上, 优选为0.45以上, 更优选为0.50以上。所谓纹理方向指数(Stdi), 是指表示在表面上形成的纹理的方向性的指标, 取值0~1之间的值。在纹理具有优势方向的情形下, 则Stdi接近于0。另一方面, 在纹理不具有方向性的情形下, 则Stdi接近于1。即, 在研磨伤痕那样的纹理具有优势方

向的情况下,Std_i取接近于0的值。但是,通过使研磨伤痕变得光滑,纹理变得不清楚,则认为Std_i接近于1。对于本发明的化学强化玻璃而言,通过纹理方向指数(Std_i)为该范围,则认为具有光滑的研磨伤痕。

[0122] 纹理方向指数(Std_i)在通过原子力显微镜(AFM)取得形状图像之后,可以通过图像解析软件求出。

[0123] (纹理纵横比(Str₂₀))

[0124] 另外,对于本发明的化学强化玻璃而言,纹理纵横比(Str₂₀)为0.10以上,优选为0.35以上,更优选为0.55以上。通过纹理纵横比(Str₂₀)为该范围,认为具有光滑的研磨伤痕。

[0125] 纹理纵横比(Str₂₀)在通过原子力显微镜(AFM)取得形状图像之后,可以通过图像解析软件求出。

[0126] 另外,对于本发明的化学强化玻璃而言,由凹坑引起的光的散射少,表面外观优良。

[0127] <化学强化玻璃的制造方法>

[0128] 以下对制造本发明的化学强化玻璃的方法的一个方式进行说明,但本发明并不限于此。

[0129] (玻璃组成)

[0130] 本发明中使用的玻璃只要含有钠即可,只要为具有可进行成形、利用化学强化处理的强化的组成,则可使用各种组成。具体而言,例如可以列举:铝硅酸盐玻璃、钠钙玻璃、硼硅酸盐玻璃、铅玻璃、碱钡玻璃、铝硼硅酸盐玻璃等。

[0131] 玻璃的制造方法并无特别限定,可通过如下方式制造:将所需的玻璃原料投入至连续熔融炉中,将玻璃原料在优选为1500~1600℃下加热熔融并澄清后,供给至成形装置,其后将熔融玻璃成形为板状并进行缓冷。

[0132] 需要说明的是,玻璃的成形可采用各种方法。例如可采用下拉法(例如溢流下拉法、流孔下引法和再引下法等)、浮法、辊压法和压制法等各种成形方法。

[0133] 玻璃的厚度并没有特别的限制,但是为了有效地进行化学强化处理,通常优选为5mm以下,更优选为3mm以下。

[0134] 另外,本发明中使用的玻璃的形状并没有特别的限定。例如可以采用:具有均匀板厚的平板形状、在表面和背面中的至少一方具有曲面的形状、以及具有弯曲部等的立体形状等各种形状的玻璃。

[0135] 作为本发明的化学强化玻璃的组成并没有特别的限定,例如可以列举以下的玻璃的组成。

[0136] (i)以mol%表示的组成计,含有SiO₂ 50~80%、Al₂O₃ 2~25%、Li₂O 0~10%、Na₂O 0~18%、K₂O 0~10%、MgO 0~15%、CaO 0~5%和ZrO₂ 0~5%的玻璃。

[0137] (ii)以mol%表示的组成计,含有SiO₂ 50~74%、Al₂O₃ 1~10%、Na₂O 6~14%、K₂O 3~11%、MgO 2~15%、CaO 0~6%和ZrO₂ 0~5%,SiO₂和Al₂O₃的含量的合计为75%以下,Na₂O和K₂O的含量的合计为12~25%,MgO和CaO的含量的合计为7~15%的玻璃。

[0138] (iii)以mol%表示的组成计,含有SiO₂ 68~80%、Al₂O₃ 4~10%、Na₂O 5~15%、K₂O 0~1%、MgO 4~15%和ZrO₂ 0~1%的玻璃。

[0139] (iv)以mol%表示的组成计,含有SiO₂ 67~75%、Al₂O₃ 0~4%、Na₂O 7~15%、K₂O 1~9%、MgO 6~14%和ZrO₂ 0~1.5%,SiO₂和Al₂O₃的含量的合计为71~75%,Na₂O和K₂O的含量的合计为12~20%,在含有CaO的情况下其含量为少于1%的玻璃。

[0140] 本发明的化学强化玻璃在玻璃表面上具有经过离子交换后的压缩应力层。通过离子交换法,将玻璃的表面进行离子交换,使压缩应力残留的表面层形成。具体而言,在玻璃化转变温度以下的温度下,通过离子交换而将玻璃板表面的离子半径小的碱金属离子(典型的是Li离子、Na离子)置换成离子半径更大的碱金属离子(典型的是,相对于Li离子为Na离子或K离子,相对于Na离子为K离子)。由此,在玻璃的表面上残留有压缩应力,玻璃的强度提高。

[0141] 在本发明的制造方法中,通过使玻璃与含有硝酸钾(KNO₃)的无机盐接触而进行化学强化。由此,通过将玻璃表面的Na离子与无机盐中的K离子进行离子交换,形成高密度的压缩应力层。作为使玻璃与无机盐接触的方法可以为:涂布糊状的盐的方法、将盐的水溶液喷射至玻璃的方法、将玻璃浸渍于已加热至熔点以上的熔融盐的盐浴中的方法等。在这些之中,优选浸渍于熔融盐中的方法。

[0142] 作为无机盐,优选具有进行化学强化的玻璃的应变点(通常500~600℃)以下的熔点,在本发明中优选为含有硝酸钾(熔点330℃)的无机盐。通过含有硝酸钾而在玻璃的应变点以下为熔融状态,且在使用温度区域中操作容易,因此是优选的。无机盐中的硝酸钾的含量优选为50质量%以上。

[0143] 优选地,无机盐进一步含有选自由K₂CO₃、Na₂CO₃、KHCO₃、NaHCO₃、K₃PO₄、Na₃PO₄、K₂SO₄、Na₂SO₄、KOH和NaOH组成的组中的至少一种盐,其中,更优选含有选自由K₂CO₃、Na₂CO₃、KHCO₃和NaHCO₃组成的组中的至少一种盐。

[0144] 上述盐(以下也称为“熔剂”)具有切断以Si-O-Si键为代表的玻璃的网络的性质。由于进行化学强化处理的温度高达数百℃,所以在该温度下玻璃的Si-O间的共价键适度地被切断,容易进行后述的低密度化处理。

[0145] 需要说明的是,切断共价键的程度根据玻璃组成、使用的盐(熔剂)的种类、进行化学强化处理的温度、时间等化学强化处理条件而不同,认为在从Si伸出的4个共价键中,优选的是选择切断1~2个键的程度的条件。

[0146] 例如在使用K₂CO₃作为熔剂的情况下,如果设定在无机盐中的熔剂的含量为0.1mol%以上,设定化学强化处理温度为350~500℃,则化学强化处理时间优选为1分钟~10小时,更优选为5分钟~8小时,进一步优选为10分钟~4小时。

[0147] 熔剂的添加量从表面氢浓度控制的方面出发优选为0.1mol%以上,更优选为1mol%以上,特别优选为2mol%以上。另外,从生产率的观点出发优选为各盐的饱和溶解度以下。另外,如果过剩地添加,则有可能造成玻璃的腐蚀。例如,在使用K₂CO₃作为熔剂的情况下,优选为24mol%以下,更优选为12mol%以下,特别优选为8mol%以下。

[0148] 无机盐除了硝酸钾和熔剂以外还可以在不损害本发明效果的范围内含有其他的化学种类,例如氯化钠、氯化钾、硼酸钠、硼酸钾等碱金属氯化盐、碱金属硼酸盐等。这些可以单独添加,也可以组合添加多种。

[0149] (工序1-玻璃表面的研磨-)

[0150] 在工序1中对玻璃表面进行研磨。研磨条件并没有特别的限制,可以在形成所期望

的表面粗糙度的条件下进行。作为研磨方法,例如可以利用以下等一般的方法进行:将平均粒径约0.7 μm 的二氧化铈分散于水中制作比重0.9的浆液,使用无纺布型或绒面革(suede)型研磨垫,在研磨压力10kPa的条件下,对每一单面研磨0.5 μm 以上玻璃的表面。

[0151] 通过研磨玻璃表面,玻璃表面的大的伤痕被除去,可提高面强度。玻璃表面的研磨优选进行至后述的工序4的化学强化处理(离子交换)之前。

[0152] 以下,以通过将玻璃浸渍于熔融盐中的方法进行化学强化的方式为例,说明本发明的制造方法。

[0153] (熔融盐的制造1)

[0154] 熔融盐可以通过下述所示的工序进行制造。

[0155] 工序2a:硝酸钾熔融盐的制备

[0156] 工序3a:向硝酸钾熔融盐添加熔剂

[0157] (工序2a-硝酸钾熔融盐的制备-)

[0158] 在工序2a中,将硝酸钾投入到容器中,通过加热至熔点以上的温度使其熔融,从而制备熔融盐。熔融在硝酸钾的熔点(330 $^{\circ}\text{C}$)和沸点(500 $^{\circ}\text{C}$)的范围内的温度下进行。特别地,从可对玻璃赋予的表面压缩应力(CS)和压缩应力层深度(DOL)的平衡和强化时间的观点出发,设定熔融温度为350 $\sim$ 470 $^{\circ}\text{C}$ 是更优选的。

[0159] 将硝酸钾熔融的容器可使用金属、石英、陶瓷等。其中,从耐久性的观点出发,金属材质是期望的,从耐腐蚀性的观点出发,不锈钢(SUS)材质是优选的。

[0160] (工序3a-向硝酸钾熔融盐添加熔剂-)

[0161] 在工序3a中,在由工序2a制备的硝酸钾熔融盐中添加上述的熔剂,将温度保持在一定范围,同时通过搅拌叶片等进行混合,使得整体成为均匀。在并用多种熔剂的情况下,添加顺序并不受限定,可以同时添加。

[0162] 温度优选为硝酸钾的熔点以上、即330 $^{\circ}\text{C}$ 以上,更优选为350 $\sim$ 500 $^{\circ}\text{C}$ 。另外,搅拌时间优选为1分钟 $\sim$ 10小时,更优选为10分钟 $\sim$ 2小时。

[0163] (熔融盐的制造2)

[0164] 在上述熔融盐的制造1中,例示了在硝酸钾的熔融盐的制备之后添加熔剂的方法,但是熔融盐还可通过下述所述的工序制造。

[0165] 工序2b:硝酸钾与熔剂的混合

[0166] 工序3b:硝酸钾与熔剂的混合盐的熔融

[0167] (工序2b-硝酸钾与熔剂的混合-)

[0168] 在工序2b中,将硝酸钾与熔剂投入到容器中,通过搅拌叶片等进行混合。在并用多种熔剂的情况下,添加顺序并不限定,可以同时添加。容器可以使用与上述工序2a中使用的相同的容器。

[0169] (工序3b-硝酸钾与熔剂的混合盐的熔融-)

[0170] 在工序3b中,通过将由工序1b得到的混合盐加热而使其熔融。熔融是在硝酸钾的熔点(330 $^{\circ}\text{C}$)和沸点(500 $^{\circ}\text{C}$)的范围内的温度下进行。特别地,从可对玻璃赋予的表面压缩应力(CS)和压缩应力层深度(DOL)的平衡和强化时间的观点出发,设定熔融温度为350 $\sim$ 470 $^{\circ}\text{C}$ 是更优选的。搅拌时间优选为1分钟 $\sim$ 10小时,更优选为10分钟 $\sim$ 2小时。

[0171] 在经由上述工序2a和工序3a或者工序2b和工序3b而得到的熔融盐中,在因熔剂的

添加而导致析出物产生的情况下,在进行玻璃的化学强化处理前,进行静置直到该析出物在容器的底部沉淀。在该析出物中含有:超出饱和溶解度部分的熔剂、熔剂的阳离子在熔融盐中被交换而得到的盐。

[0172] 对于在本申请发明的制造方法中使用的熔融盐而言,Na浓度优选为500重量ppm以上,更优选为1000重量ppm以上。通过熔融盐中的Na浓度为500重量ppm以上,通过后述的酸处理工序容易加深低密度层,因此是优选的。作为Na浓度的上限并没有特别的限制,在得到所期望的表面压缩应力(CS)范围内都是可允许的。

[0173] 需要说明的是,在进行了一次以上的化学强化处理的熔融盐中,含有从玻璃溶出的钠。因此,如果Na浓度已在上述范围内,则可以将来自于玻璃的钠直接作为Na源使用,在Na浓度不足的情况下、或在使用化学强化未使用的熔融盐的情况下,可以通过添加硝酸钠等无机钠盐进行调整。

[0174] 以上,通过上述工序2a和工序3a或者工序2b和工序3b,可以制备熔融盐。

[0175] (化学强化)

[0176] 接着,使用制备的熔融盐进行化学强化处理。化学强化处理通过将玻璃浸渍于熔融盐中,将玻璃中的金属离子(Na离子)置换成熔融盐中的离子半径大的金属离子(K离子)而进行。通过该离子交换使玻璃表面的组成改变,可以形成玻璃表面高密度化的压缩应力层20[图2(a)~(b)]。通过该玻璃表面的高密度化而产生压缩应力,由此可以将玻璃强化。

[0177] 需要说明的是,实际上对于化学强化玻璃的密度而言,从在玻璃的中心存在的中间层30(本体)的外缘开始向压缩应力层表面缓慢地变得高密度化,因此在中间层30和压缩应力层20之间并没有密度急剧变化的明确的边界。此处,所谓中间层表示的是在玻璃中心部存在且被压缩应力层夹持的层。该中间层与压缩应力层不同,是不进行离子交换的层。

[0178] 本发明中的化学强化处理具体而言可以根据下述工序4进行。

[0179] 工序4:玻璃的化学强化处理

[0180] 在工序4中,将玻璃预热,且将由上述工序2a和工序3a或者工序2b和工序3b制备的熔融盐调整至进行化学强化的温度。接着,将预热后的玻璃浸渍于熔融盐中规定的时间,然后将玻璃从熔融盐中拉起并放冷。需要说明的是,在化学强化处理之前,优选对玻璃进行对应于用途的形状加工例如切断、端面加工和开孔加工等机械加工。

[0181] 玻璃的预热温度取决于浸渍于熔融盐中的温度,但是一般优选为100℃以上。

[0182] 化学强化温度优选为被强化玻璃的应变点(通常500~600℃)以下,为了得到更高的压缩应力层深度,特别优选为350℃以上。

[0183] 玻璃向熔融盐中的浸渍时间优选为1分钟~10小时,更优选为5分钟~8小时,进一步优选为10分钟~4小时。如果处于该范围内,则能够得到强度和压缩应力层的深度的平衡优良的化学强化玻璃。

[0184] 在本发明的制造方法中接着在化学强化处理后进行下述工序。

[0185] 工序5:玻璃的清洗

[0186] 工序6:经工序5后的玻璃的酸处理

[0187] 在经历了至上述工序6为止的时间点,在玻璃表面上压缩应力层的表层进一步具有变质的、具体而言为低密度化的低密度层10[图2(b)~(c)]。所谓低密度层,是指通过从压缩应力层的最表面去掉(滤去(leaching))Na、K,取而代之地引入(置换)H而形成。

[0188] 以下,对于工序5和6进行详述。

[0189] (工序5-玻璃的清洗-)

[0190] 在工序5中,使用工业用水、离子交换水等进行玻璃的清洗。其中,优选离子交换水。清洗的条件根据使用的清洗液而不同,在使用离子交换水的情况下,从完全除去附着的盐的观点出发,优选在0~100℃下进行清洗。

[0191] (工序6-酸处理-)

[0192] 在工序6中,对于由工序5清洗后的玻璃进一步进行酸处理。

[0193] 所谓玻璃的酸处理,是通过将化学强化玻璃浸渍于酸性的溶液中而进行,由此可以将化学强化玻璃表面的Na和/或K置换成H。

[0194] 只要溶液为酸性就没有特别的限制,pH小于7即可,使用的酸可以为弱酸也可以为强酸。具体而言,优选盐酸、硝酸、硫酸、磷酸、乙酸、草酸、碳酸和柠檬酸等酸。这些酸可以单独使用,也可以组合使用多种。

[0195] 进行酸处理的温度根据使用的酸的种类、浓度、时间而不同,优选在100℃以下进行。

[0196] 进行酸处理的时间虽然根据使用的酸的种类、浓度、温度而不同,但是从生产率的观点出发,优选10秒~5小时,更优选1分钟~2小时。

[0197] 进行酸处理的溶液的浓度,虽然根据使用的酸的种类、时间、温度而不同,但是优选为容器腐蚀的可能性小的浓度,具体而言优选0.1重量%~20重量%。

[0198] 对于低密度层而言,由于通过后述的碱处理而被除去,因此低密度层越厚,玻璃表面越容易被除去。因此,从玻璃表面除去量的观点出发,低密度层的厚度优选为5nm以上,更优选为20nm以上。低密度层的厚度可以根据化学强化工序中的熔剂浓度、钠浓度、温度、时间等进行控制。

[0199] 从玻璃表面除去性的观点出发,低密度层的密度优选与比经过离子交换后的压缩应力层更深的区域(本体)的密度相比为更低。

[0200] 低密度层的厚度可以从通过X射线反射法(X-ray-Reflectometry:XRR)测定的周期($\Delta\theta$)而求出。

[0201] 低密度层的密度可通过由XRR测定的临界角(θ_c)而求出。

[0202] 需要说明的是,简易地通过用扫描电子显微镜(SEM)观察玻璃的截面,也能够确认低密度层的形成和层的厚度。

[0203] 在本发明的制造方法中,接着在酸处理后进行下述工序。

[0204] 工序7:碱处理

[0205] 通过上述工序7,可以将直至工序6为止形成的低密度层的一部分或全部除去[图2(c)~(d)]。

[0206] 以下,对工序7进行详述。

[0207] (工序7-碱处理-)

[0208] 在工序7中,对于由工序6酸处理后的玻璃,进一步进行碱处理。

[0209] 所谓碱处理,是通过将化学强化玻璃浸渍于碱性的溶液中而进行,由此可以将低密度层的一部分或全部除去。

[0210] 只要溶液为碱性就没有特别的限制,pH超过7即可,可以使用弱碱也可以使用强

碱。具体而言,优选使用氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钾、碳酸钠等碱。这些碱可以单独使用,也可以组合使用多种。

[0211] 进行碱处理的温度根据使用的碱的种类、浓度、时间而不同,优选0~100℃,更优选10~80℃,特别优选20~60℃。如果为该温度范围,则玻璃不存在腐蚀的可能,因此是优选的。

[0212] 进行碱处理的时间虽然根据使用的碱的种类、浓度、温度而不同,但是从生产率的观点出发优选10秒~5小时,更优选1分钟~2小时。

[0213] 进行碱处理的溶液的浓度虽然根据使用的碱的种类、时间、温度而不同,但是从玻璃表面除去性的观点出发优选0.1重量%~20重量%。

[0214] 通过上述碱处理,侵入有H的低密度层的一部分或全部被除去,氢浓度分布满足上述特定的关系式(I)的表层露出。由此,可以得到面强度提高的化学强化玻璃。进一步地认为,通过除去低密度层,同时也除去了在玻璃表面上存在的伤痕,因此从这点出发也有助于提高面强度。

[0215] 另外,在本发明的制造方法中,在化学强化处理之前,通过研磨玻璃表面,预先除去了大的表面伤痕。据推测,通过该预先的研磨以及化学强化处理、酸/碱处理,玻璃表面的大的伤痕和小的伤痕被除去,从而玻璃的面强度被显著提高。

[0216] 在上述酸处理工序6和碱处理工序7之间、或碱处理工序7结束后,优选具有与工序5相同的清洗工序。

[0217] 根据本发明的制造方法,由于处理的药液的安全性高,所以不需要特别的设备。因此,可以安全且高效地得到面强度显著提高的化学强化玻璃。

[0218] 需要说明的是,除去的低密度层的量取决于碱处理的条件。图2(d)中示出了低密度层10全部被除去的方式,但也可以是低密度层10的一部分被除去且一部分残留。从提高面强度的观点出发,尽管即使没有全部移除低密度层也能够得到效果,但是从稳定确保玻璃的透射率的观点出发优选全部移除低密度层。

[0219] 根据本发明的化学强化玻璃的制造方法,即使研磨也能够得到面强度得以提高的化学强化玻璃。而且,由于能够通过浸渍于溶液而推进处理,因此在容易应对各种各样的玻璃形状和大面积的玻璃方面、在能够同时处理玻璃的两面的方面是有效的。另外,即使在玻璃表面预先存在潜伤的情况下,也能够得到不具有因凹坑引起的外观不良、同时面强度得以提高的化学强化玻璃。进一步地,与使用氢氟酸等的蚀刻处理相比,安全性高且成本低。

[0220] 实施例

[0221] 以下列举实施例对本发明进行具体说明,但是本发明并不限于这些。

[0222] <评价方法>

[0223] 本实施例中的各种评价通过以下所示的分析方法进行。

[0224] (玻璃的评价:表面应力)

[0225] 本发明的化学强化玻璃的压缩应力层的压缩应力值和压缩应力层的深度,可以使用EPMA(electron probe micro analyzer,电子探针显微分析仪)或表面应力计(例如折原制作所制的FSM-6000)等来测定。在实施例中,表面压缩应力值(CS、单位是MPa)和压缩应力层的深度(DOL、单位是μm)使用折原制作所制的表面应力计(FSM-6000)来测定。

[0226] (玻璃的评价:除去量)

[0227] 玻璃的除去量厚度是通过分析用电子天平(HR-202i;AND制)测定药液处理前后的重量,使用下式换算出厚度从而求出。

[0228] (每个单面的除去量厚度) = ((处理前重量) - (处理后重量)) / (玻璃比重) / 处理面积 / 2

[0229] 此时,将玻璃比重设为 $2.41(\text{g}/\text{cm}^3)$ 进行计算。

[0230] (玻璃的评价:纹理方向指数(Stdi))

[0231] 首先,通过原子力显微镜(XE-HDM;Park systems公司制),测定模式:非接触模式,扫描尺寸: $10\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$,色标(color scale): $\pm 1\text{nm}$,扫描速度:1Hz,悬臂:非接触悬臂(条目:PPP-NCHR 10M;Park systems公司制),从而取得形状图像。其后,使用图像解析软件(Image Metrology公司制SPIP6.2.6),实施形状图像的匀整化处理和L-过滤处理(ISO值为 $2.0\mu\text{m}$),通过粗糙度解析而求出纹理方向指数(Stdi)。

[0232] (玻璃的评价:纹理纵横比(Str20))

[0233] 首先,通过原子力显微镜(XE-HDM;Park systems公司制),测定模式:非接触模式,扫描尺寸: $10\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$,色标: $\pm 1\text{nm}$,扫描速度:1Hz,悬臂:非接触悬臂(条目:PPP-NCHR 10M;Park systems公司制),从而取得形状图像。其后,使用图像解析软件(Image Metrology公司制SPIP6.2.6),实施形状图像的匀整化处理和L-过滤处理(ISO值为 $2.0\mu\text{m}$),通过粗糙度解析而求出纹理纵横比(Str20)。

[0234] (玻璃的评价:面强度)

[0235] 玻璃面强度通过球环(Ball on Ring;BOR)试验来测定。图1中示出用于说明本发明中使用的球环试验的概略图。在将玻璃板1水平载置的状态下,使用SUS304制的加压夹具2(淬火钢、直径10mm、镜面精加工)将玻璃板1加压,测定玻璃板1的强度。

[0236] 在图1中,SUS304制的承受夹具3(直径30mm、接触部的曲率 $R2.5\text{mm}$ 、接触部为淬火钢、镜面精加工)之上,将作为试样的玻璃板1水平地设置。在玻璃板1的上方,设置用于将玻璃板1加压的加压夹具2。

[0237] 在本实施方式中,从实施例和比较例后得到的玻璃板1的上方,将玻璃板1的中央区域加压。需要说明的是,试验条件如下所示。

[0238] 加压夹具2的下降速度: $1.0(\text{mm}/\text{分钟})$

[0239] 此时,将玻璃被破坏时的破坏载荷(单位N)作为BOR强度,将20次测定的平均值作为BOR平均强度。其中,将玻璃板的破坏起点距离该球体按压位置2mm以上的情形从用于算出平均值的数据中排除。

[0240] (玻璃的评价:氢浓度)

[0241] 根据在上述的[氢浓度分布测定方法]中记载的方法,测定氢浓度分布,导出关系式(I)。

[0242] <实施例1>

[0243] (研磨工序)

[0244] 准备 $50\text{mm} \times 50\text{mm} \times 0.70\text{mm}$ 的铝硅酸盐玻璃,将平均粒径 $1.2\mu\text{m}$ 的二氧化铈分散于水中制成比重0.9的浆液,在研磨压力为10kPa、研磨垫为无纺布类型的条件下,两面同时研磨,对每个单面研磨 $3.0\mu\text{m}$ 。通过AFM测定而测定的表面粗糙度(Ra)为 0.45nm 。

[0245] AFM测定条件:原子力显微镜(XE-HDM;Park systems公司制),扫描尺寸: $10\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$

m, 色标: $\pm 1\text{nm}$, 扫描速度: 1Hz 。

[0246] (化学强化工序)

[0247] 在SUS制的杯中添加硝酸钾9700g、碳酸钾890g、硝酸钠400g, 利用覆套式加热器加热至 450°C 从而制备碳酸钾6mol%、钠10000重量ppm的熔融盐。将由研磨工序得到的玻璃预热至 $200\sim 400^{\circ}\text{C}$ 后, 浸渍在 450°C 的熔融盐中2小时, 进行离子交换处理后, 冷却至室温附近, 由此进行化学强化处理。对得到的化学强化玻璃进行水洗, 供给于接下来的工序。

[0248] 铝硅酸盐玻璃(比重: 2.41)组成(以mol%计): SiO_2 68%、 Al_2O_3 10%、 Na_2O 14%、 MgO 8%。

[0249] (酸处理工序)

[0250] 在树脂制的槽中准备6.0重量%的硝酸(HNO_3 ; 关东化学公司制), 使用氟树脂包覆加热器(KKS14A; 八光电机公司制)将温度调整至 41°C 。将上述化学强化工序中得到的玻璃浸渍在经过调整的硝酸中120秒而进行酸处理, 其后利用纯水清洗数次。将由此得到的玻璃供给于接下来的工序。

[0251] (碱处理工序)

[0252] 在树脂制的槽中准备4.0重量%的氢氧化钠水溶液, 使用氟树脂包覆加热器(KKS14A; 八光电机公司制)将温度调整至 40°C 。将酸处理工序中得到的玻璃浸渍在经过调整的氢氧化钠水溶液中120秒而进行碱处理, 其后利用纯水清洗数次后, 通过鼓风使其干燥。

[0253] 由以上工序得到实施例1的化学强化玻璃。

[0254] <实施例2>

[0255] 在研磨工序中以平均粒径 $0.9\mu\text{m}$ 的二氧化铈作为研磨材料, 以绒面革类型作为研磨垫, 除此以外, 以与实施例1相同的方式制造化学强化玻璃。

[0256] <实施例3>

[0257] 在研磨工序中以硬质聚氨酯型作为研磨垫, 在化学强化工序中将熔融盐中的钠量、化学强化处理温度、化学强化处理时间设定为表1所示的值, 除此以外, 以与实施例2相同的方式制造化学强化玻璃。

[0258] <比较例1>

[0259] 在化学强化工序中熔融盐中的钠量为表1所示的值, 将碳酸钾添加量设定为0g, 不实施酸处理工序、碱处理工序, 除此以外, 以与实施例1相同的方式制造化学强化玻璃。

[0260] <比较例2>

[0261] 在研磨工序中以平均粒径 $0.7\mu\text{m}$ 的二氧化铈作为研磨材料, 在化学强化工序中熔融盐中的钠量为表1所示的值, 将碳酸钾添加量设定为0g, 不实施酸处理工序、碱处理工序, 除此以外, 以与实施例2相同的方式制造化学强化玻璃。

[0262] <比较例3>

[0263] 在化学强化工序中, 熔融盐中的钠量为表1所示的值, 将碳酸钾添加量设定为0g, 不实施酸处理工序、碱处理工序, 除此以外, 以与实施例2相同的方式制造化学强化玻璃。

[0264] <参考例1>

[0265] 在研磨工序中以平均粒径 $0.7\mu\text{m}$ 的二氧化铈作为研磨材料, 除此以外, 以与实施例2相同的方式制造化学强化玻璃。

[0266] <参考例2>

[0267] 在研磨工序中以 $0.7\mu\text{m}$ 的二氧化铈作为研磨材料,在化学强化工序中将熔融盐中的钠量、化学强化处理温度、化学强化处理时间变更为表1所示的值,除此以外,以与实施例2相同的方式制造化学强化玻璃。

[0268] 对由此得到的化学强化玻璃进行各种评价。将结果示于表1。

[0269] 另外,图3~图5中表示对各实施例和比较例中得到的各化学强化玻璃的表层的氢浓度分布进行绘图所得的曲线图。

[0270] 进而,将对由各实施例、比较例、参考例得到的各化学强化玻璃的在进行酸处理、碱处理前后的玻璃表面利用AFM进行观察所得到的图像示于图6~图13。

[0271] 进而,将由实施例1和比较例1得到的各化学强化玻璃的BOR强度评价的威布尔图示于图14。图14示出了板厚为 0.70mm 的铝硅酸盐玻璃板样品的BOR强度评价结果的威布尔图。该曲线图的横轴表示破坏载荷 $\sigma(\text{N})$ 的对数 $\ln(\sigma)$,相对于此,纵轴表示关于2个组中各自的样品的累计破坏概率百分比 $P(\%)$ 。

[0272] 表1

[0273]

玻璃种类			实施例1	实施例2	实施例3	比较例1	比较例2	比较例3	参考例1	参考例2
化学强化玻璃			有	有	有	有	有	有	有	有
研磨处理			有	有	有	有	有	有	无	无
化学强化	K_2CO_3	mol%	6	6	6	0	0	0	6	6
	Na量	重量%	10000	10000	6000	2000	2000	2000	10000	6000
	温度	$^{\circ}\text{C}$	450	450	430	450	450	450	450	430
	时间	分钟	120	120	360	120	120	120	120	360
酸处理	溶液	种类	HNO_3	HNO_3	HNO_3	-	-	-	HNO_3	HNO_3
	浓度	重量%	6	6	6	-	-	-	6	6
	温度	$^{\circ}\text{C}$	40	40	40	-	-	-	40	40
	时间	秒	120	120	120	-	-	-	120	120
碱处理	溶液	种类	NaOH	NaOH	NaOH	-	-	-	NaOH	NaOH
	浓度	重量%	4	4	4	-	-	-	4	4
	温度	$^{\circ}\text{C}$	40	40	40	-	-	-	40	40
	时间	秒	120	120	120	-	-	-	120	120
板厚 (a)			mm	0.70	0.70	0.51	0.70	0.70	0.70	0.51
面强度 (F)			N	1303	1305	563	564	483	485	1291
F/t^2			N/mm^2	2656	2664	2196	1151	985	989	2635
表面除去量			nm	189	207	212	-	-	-	198
纹理方向指数 (Std1)				0.51	0.64	0.30	0.24	0.40	0.46	0.88
纹理纵横比 (Str20)				0.37	0.66	0.04	0.05	0.50	0.33	0.50
式(9)	a		-0.136	-0.138	-0.235	-0.305	-0.379	-0.355	-0.195	-0.253
	b		0.059	0.093	0.125	0.145	0.164	0.187	0.093	0.131
CS			MPa	877	871	922	949	938	932	870
DOL			μm	28	28	40	27	27	28	40

[0274] 从表1的结果可知,纹理方向指数(Std1)为0.30以上且满足关系式(I)的实施例1~3,与比较例1~3相比,面强度大幅提高。另外,纹理纵横比(Str20)为0.10以上的实施例1和2,与实施例3相比,面强度进一步提高。

[0275] 另外,从图14的结果可知,平均破坏载荷在实施例1中为1303N,在比较例1中为564N。10%破坏载荷(B10)在实施例1中为1128N,与此相对,在比较例1中为488N;1%破坏载荷(B1)在实施例1中为927N,与此相对,在比较例1中为402N。从该结果可知,在实施例1中并

不产生低强度制品,其为对于面强度的可靠性得以大幅提高的制品。

[0276] 虽然详细地并参照特定的实施方式对本发明进行了说明,但是对于本领域技术人员而言很明显的是,在不脱离本发明的精神和范围的前提下还可以施加各种变更、修正。本申请基于2013年7月19日提出的日本专利申请(特愿2013-151116),其内容作为参照并入本文。

[0277] 产业上的可利用性

[0278] 根据本发明,能够安全且低成本地得到面强度得以大幅提高的化学强化玻璃。本发明的化学强化玻璃可以用于移动电话、数码相机或触控平板显示器等显示器用保护玻璃。

[0279] 符号的说明

[0280] 10 低密度层

[0281] 20 压缩应力层

[0282] 30 中间层

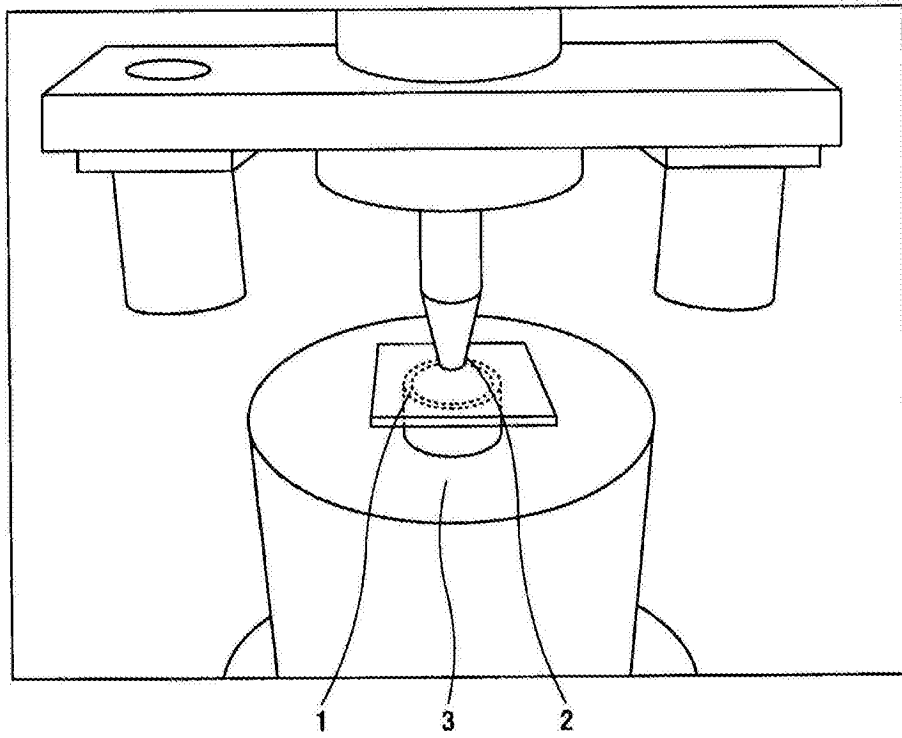


图1

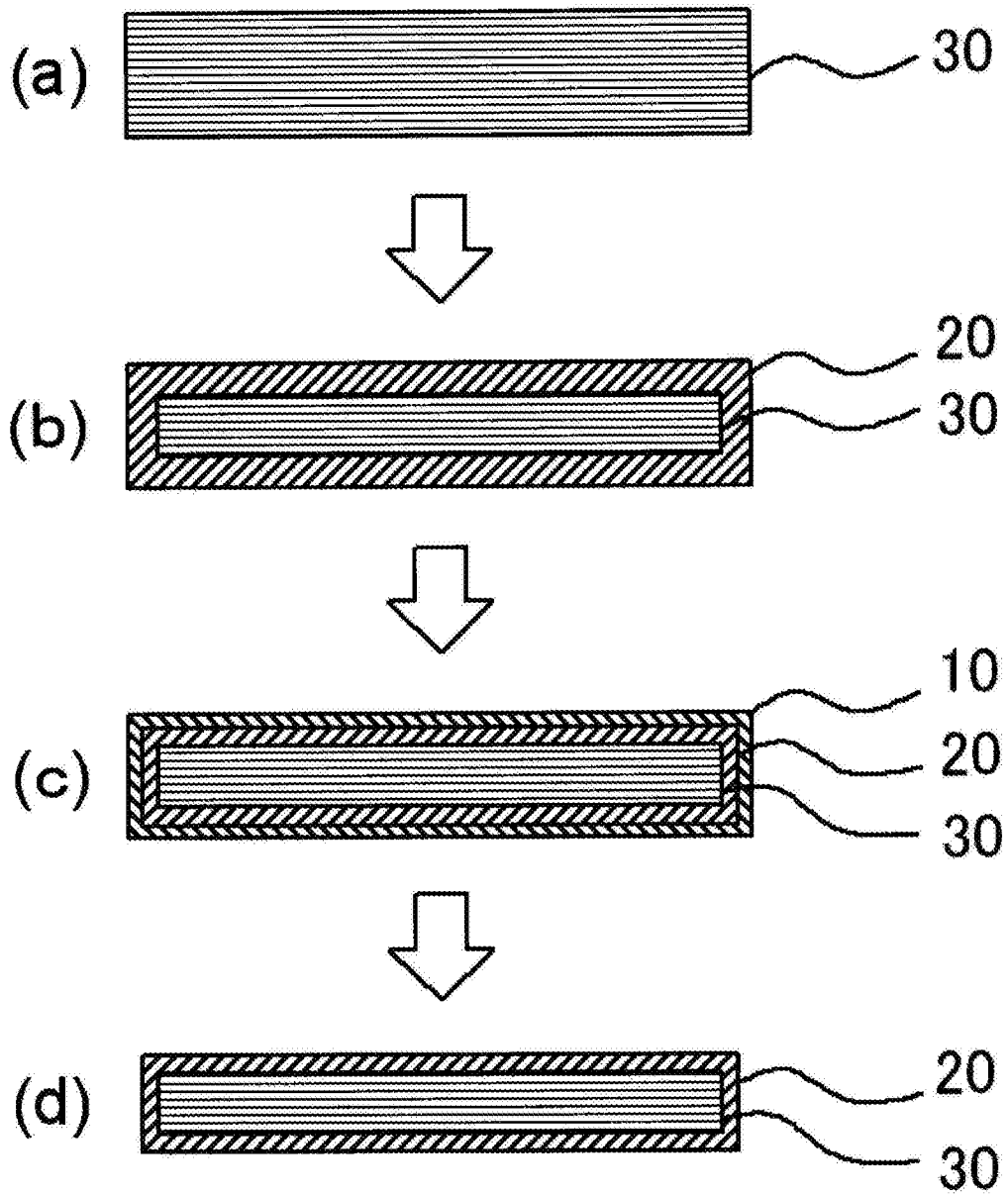


图2

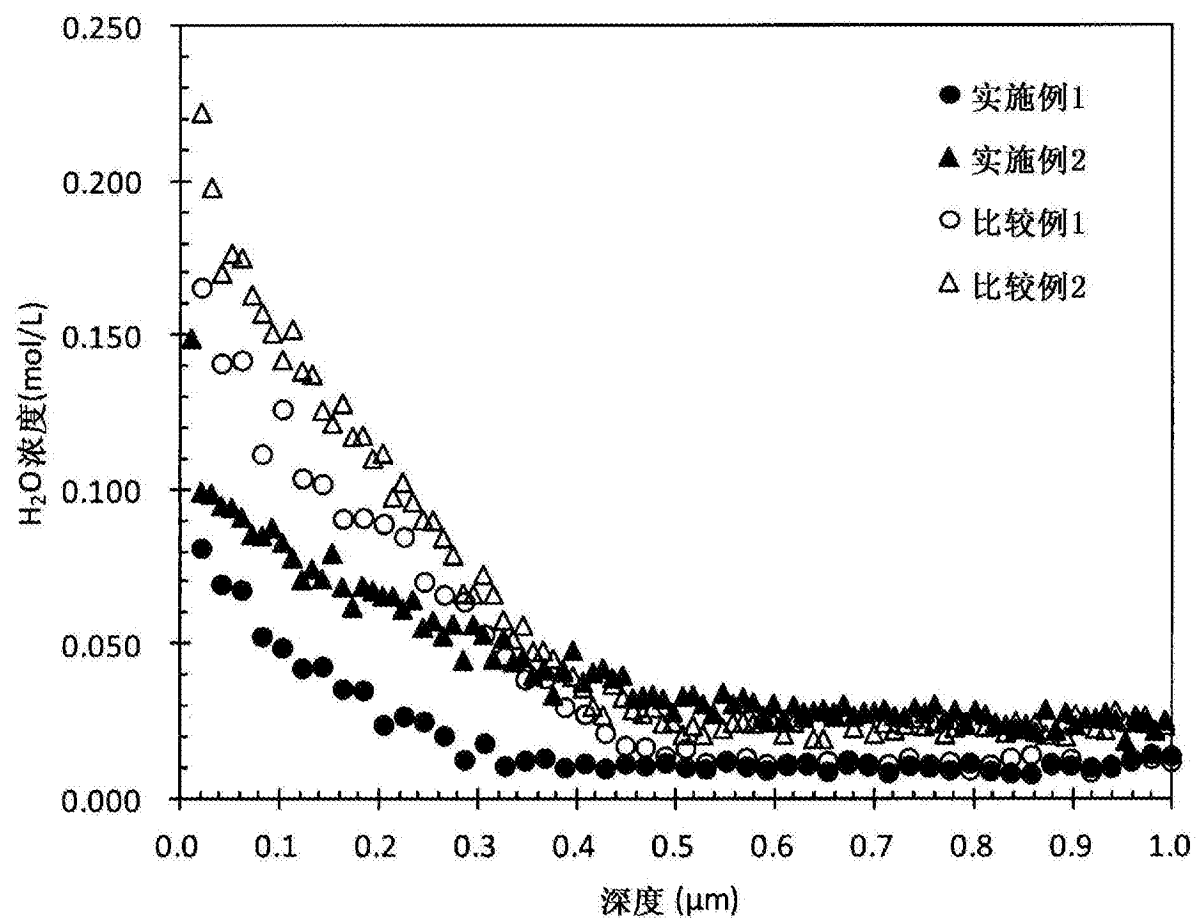


图3

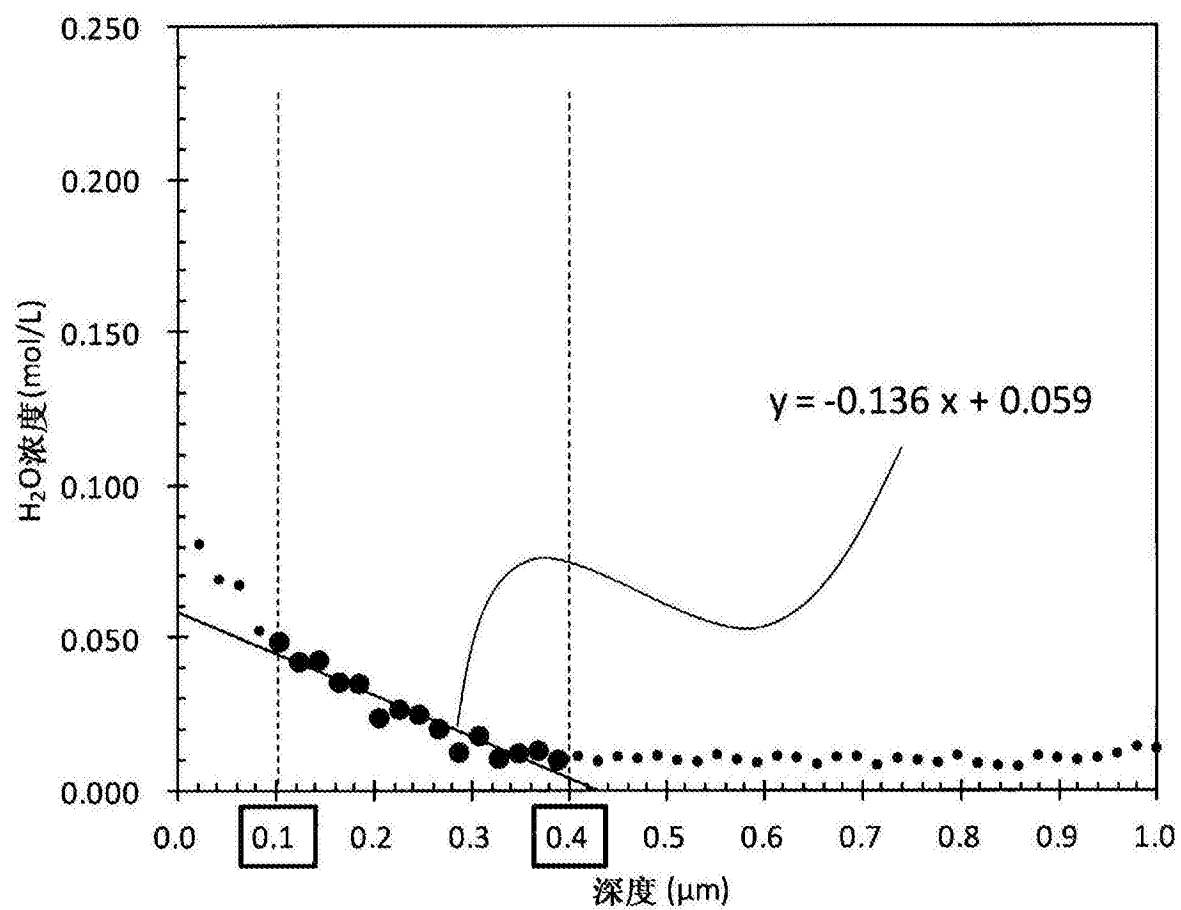


图4

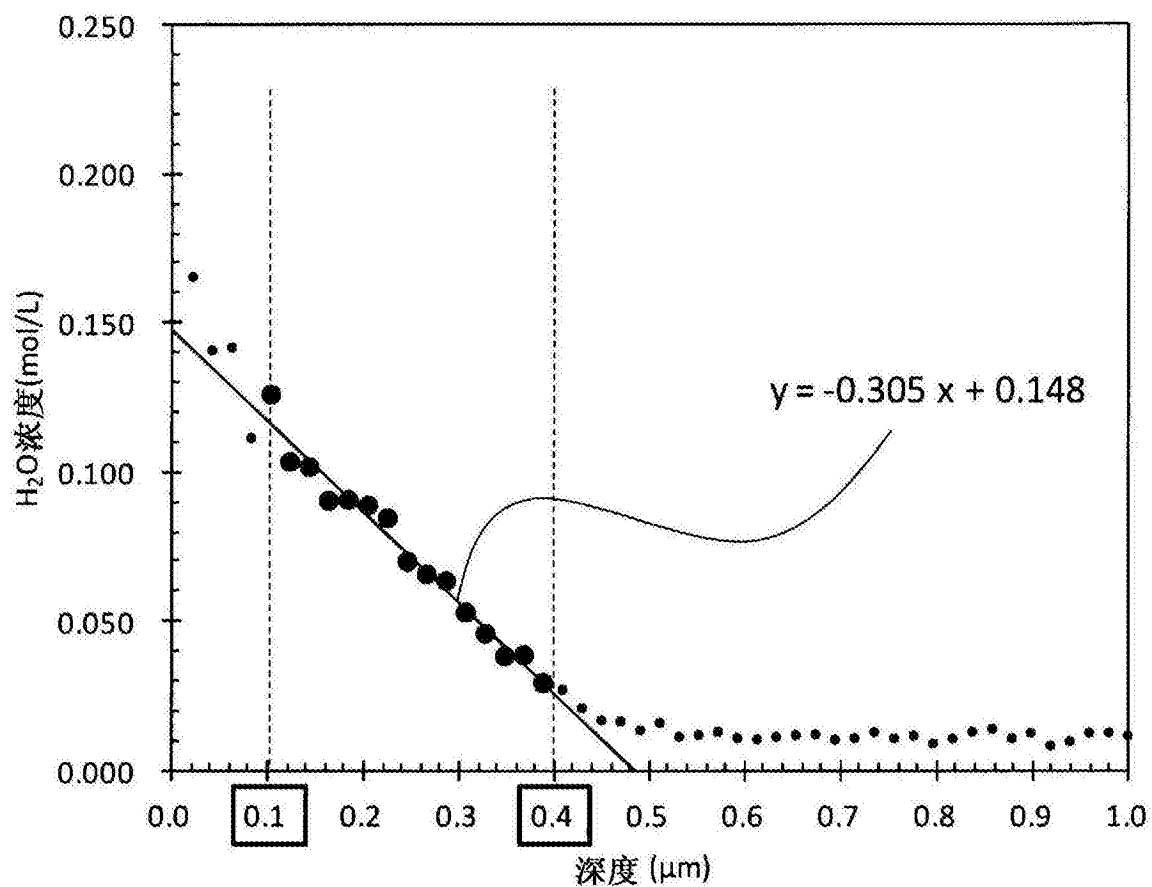


图5

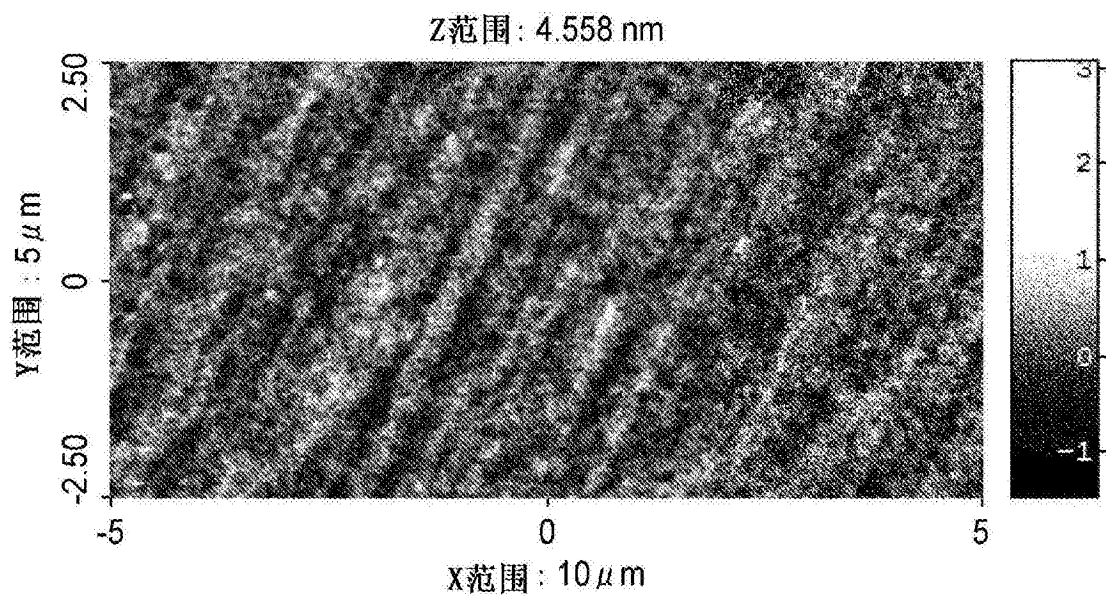


图6

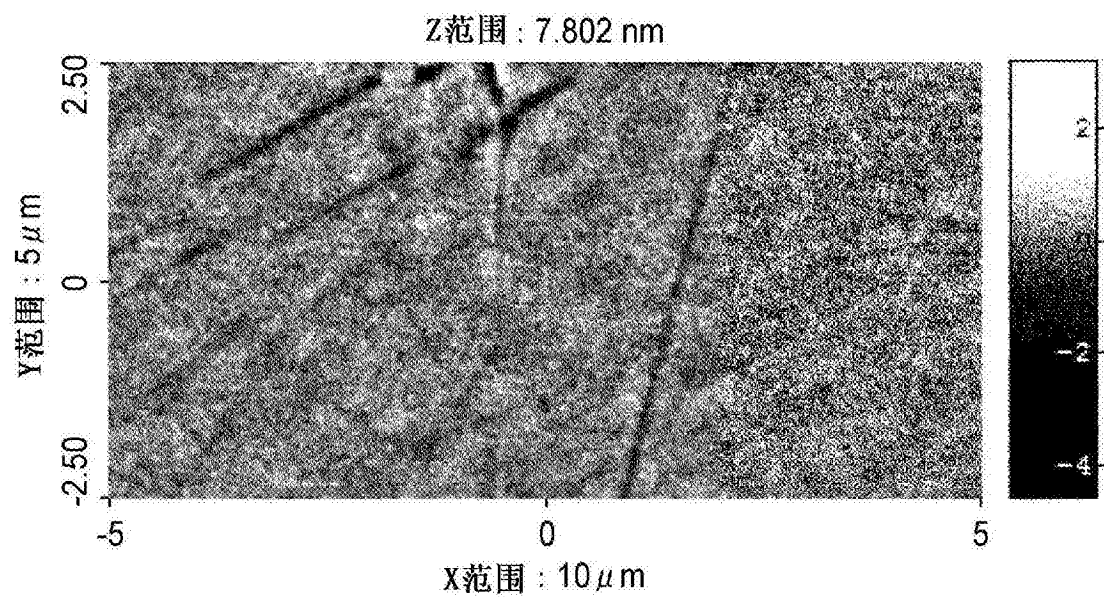


图7

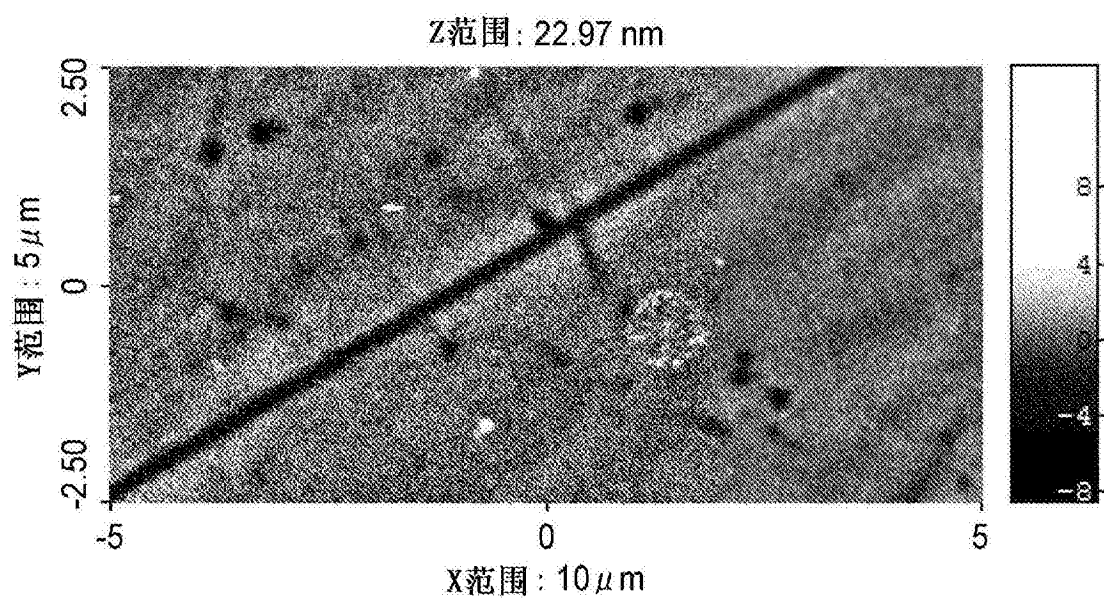


图8

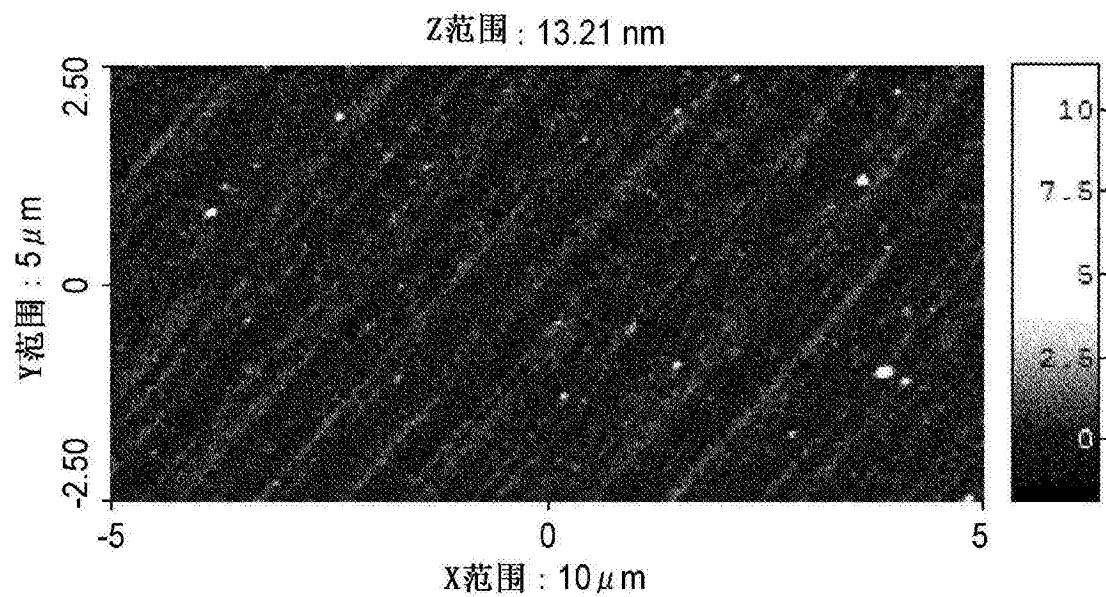


图9

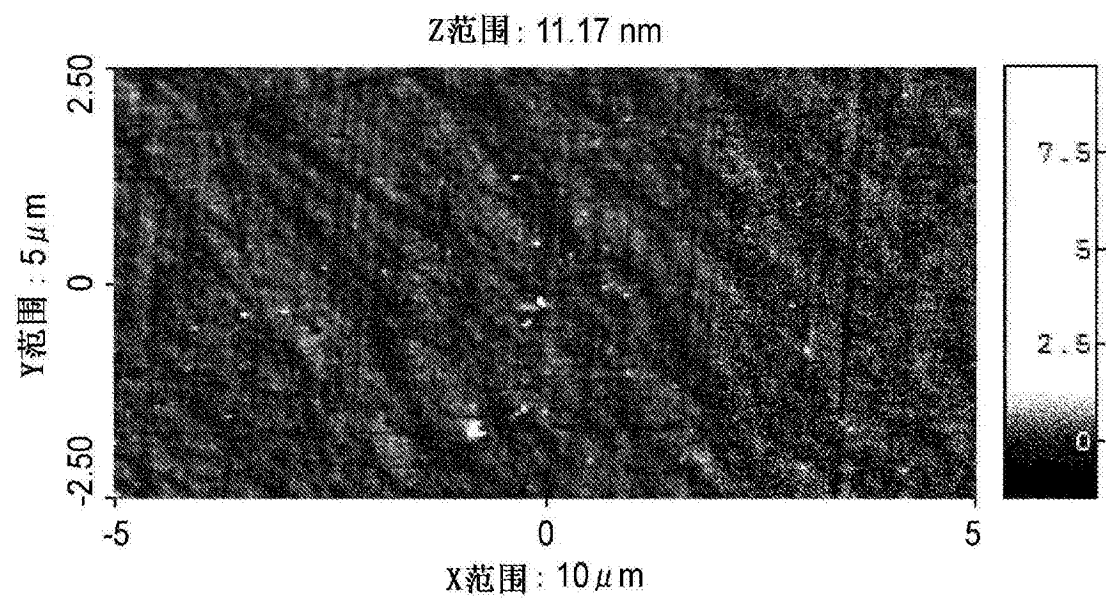


图10

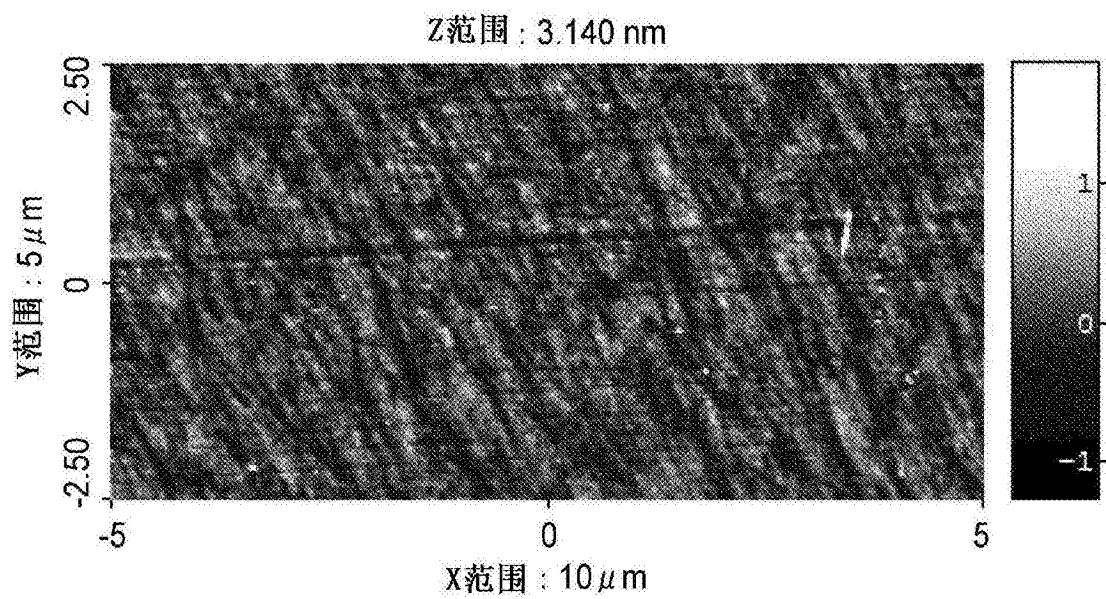


图11

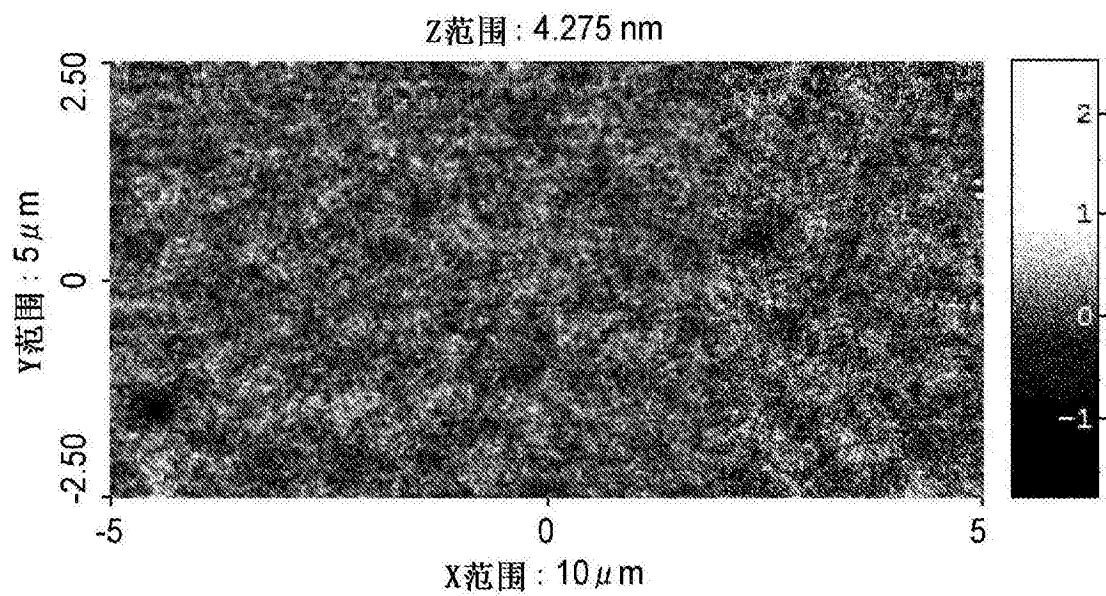


图12

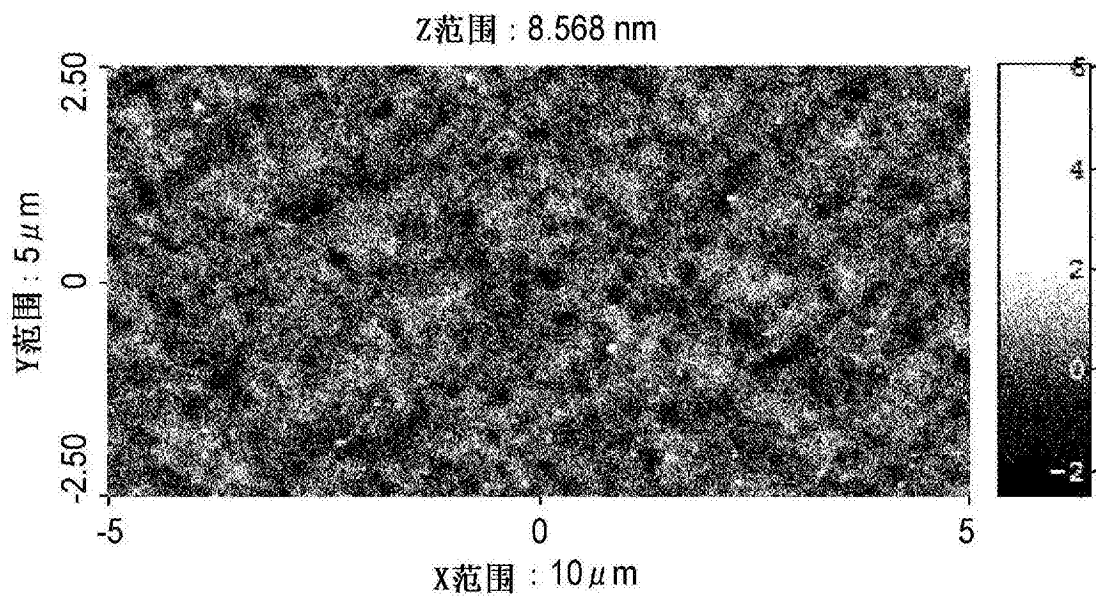


图13

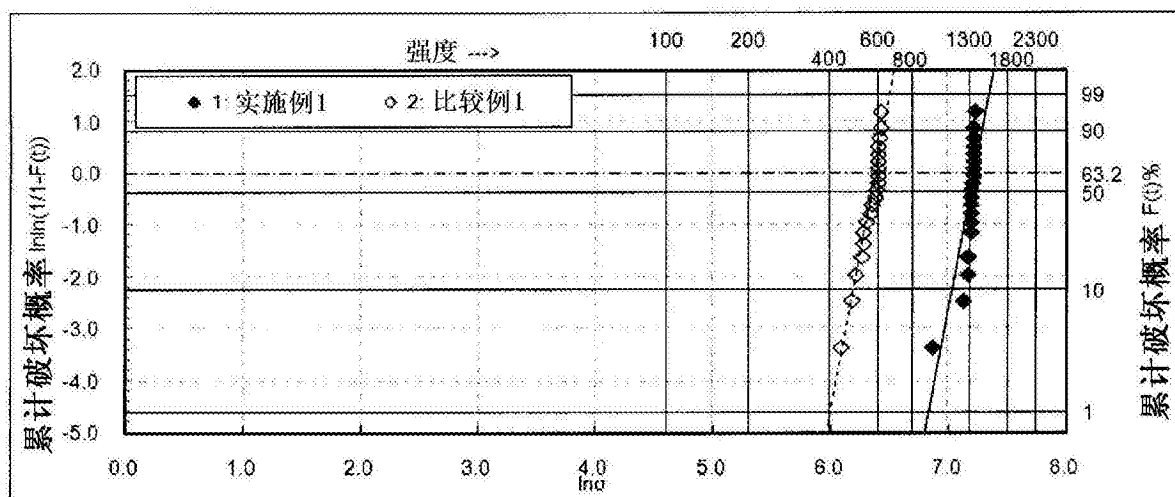


图14