



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115650601 B

(45) 授权公告日 2024.07.12

(21) 申请号 202211232234.X

(22) 申请日 2017.01.19

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 115650601 A

(43) 申请公布日 2023.01.31

(30) 优先权数据

2016-010002 2016.01.21 JP

2016-204745 2016.10.18 JP

(62) 分案原申请数据

201780007591.7 2017.01.19

(73) 专利权人 AGC株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 村山优 大原盛辉 李清

秋叶周作

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限公司 11219

专利代理人 杨青 安翔

(51) Int.CI.

C03C 21/00 (2006.01)

C03C 3/083 (2006.01)

C03C 3/085 (2006.01)

C03C 3/087 (2006.01)

C03C 3/091 (2006.01)

C03C 3/093 (2006.01)

C03C 3/097 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 102718401 A, 2012.10.10

WO 2015/127483 A2, 2015.08.27

CN 108473369 A, 2018.08.31

US 2017022092 A1, 2017.01.26

胡传杰等.热处理与二次化学强化对玻璃应力层深度的影响.《硅酸盐通报》.2019,第38卷(第3期),第783-787页.

胡伟等.复合压缩应力化学强化玻璃应力分布的测量方法.《玻璃与搪瓷》.2019,第47卷(第4期),第5-11页.

审查员 孟庆岩

权利要求书6页 说明书43页 附图15页

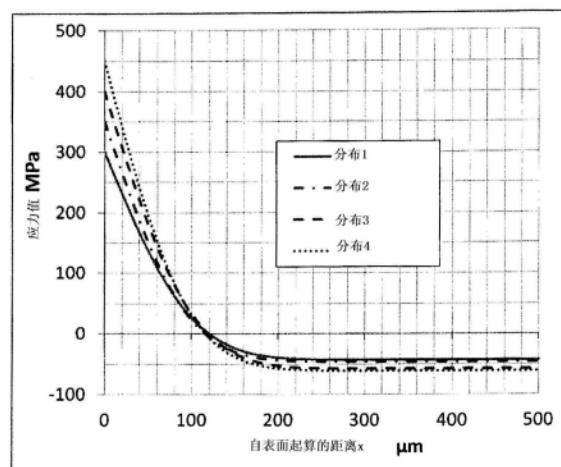
(54) 发明名称

化学强化玻璃以及化学强化用玻璃

(57) 摘要

本发明涉及化学强化玻璃以及化学强化用玻璃。根据本发明的一个方式，提供一种化学强化玻璃，其为表面压应力(CS)为300MPa以上、并且自玻璃表面起算的深度为 $90 \mu\text{m}$ 的部分的压应力值(CS_{90})为25MPa以上或者自玻璃表面起算的深度为 $100 \mu\text{m}$ 的部分的压应力值(CS_{100})为15MPa以上的化学强化玻璃，其中，使用所述化学强化玻璃的基本组成中的 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 P_2O_5 、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 和 ZrO_2 的各成分的以氧化物基准的摩尔百分率表示的含量在说明书中规定的X的值为30000以上和/或在说明书中规定的Z的值为20000以上。

CN 115650601 B



1. 一种化学强化玻璃, 其表面压应力 (CS) 为 300MPa 以上, 其中,
使用比 DOL 靠玻璃表面侧 20μm 的深度处的压应力值 CS_{DOL-20} 并且通过下式计算出的 ΔCS_{DOL-20} (单位: MPa/μm) 为 0.4 以上,

$$\Delta CS_{DOL-20} = CS_{DOL-20}/20$$

以氧化物基准的摩尔百分率表示, 所述化学强化玻璃的基本组成含有 58% ~ 69% 的 SiO₂、8% ~ 20% 的 Al₂O₃、0% ~ 5% 的 B₂O₃、0% ~ 4% 的 P₂O₅、3% ~ 10% 的 Li₂O、5% ~ 20% 的 Na₂O、0% ~ 8% 的 K₂O、0% ~ 11% 的 MgO、0% ~ 20% 的 CaO、0% ~ 20% 的 SrO、0% ~ 15% 的 BaO、0% ~ 10% 的 ZnO、0% ~ 1% 的 TiO₂、0% ~ 2% 的 ZrO₂,

所述化学强化玻璃不含 Sb₂O₃,

使用所述化学强化玻璃的基本组成中的 SiO₂、Al₂O₃、B₂O₃、P₂O₅、Li₂O、Na₂O、K₂O、MgO、CaO、SrO、BaO 和 ZrO₂ 的各成分的以氧化物基准的摩尔百分率表示的含量并且基于下式计算出的 X 的值为 34000 以上,

使用所述化学强化玻璃的基本组成中的 SiO₂、Al₂O₃、B₂O₃、P₂O₅、Li₂O、Na₂O、K₂O、MgO、CaO、SrO、BaO 和 ZrO₂ 的各成分的以氧化物基准的摩尔百分率表示的含量并且基于下式计算出的 Y 的值为 0.7 ~ 0.85,

$$\begin{aligned} X &= SiO_2 \times 329 + Al_2O_3 \times 786 + B_2O_3 \times 627 + P_2O_5 \times (-941) + Li_2O \times 927 + Na_2O \\ &\quad \times 47.5 + K_2O \times (-371) + MgO \times 1230 + CaO \times 1154 + SrO \times 733 + ZrO_2 \times 51.8, \\ Y &= SiO_2 \times 0.00884 + Al_2O_3 \times 0.0120 + B_2O_3 \times (-0.00373) + P_2O_5 \times 0.000681 + \\ &\quad Li_2O \times 0.00735 + Na_2O \times (-0.00234) + K_2O \times (-0.00608) + MgO \times 0.0105 + CaO \times 0.00789 + \\ &\quad SrO \times 0.00752 + BaO \times 0.00472 + ZrO_2 \times 0.0202. \end{aligned}$$

2. 一种化学强化玻璃, 其表面压应力 (CS) 为 300MPa 以上, 其中,

使用比 DOL 靠玻璃表面侧 20μm 的深度处的压应力值 CS_{DOL-20} 并且通过下式计算出的 ΔCS_{DOL-20} (单位: MPa/μm) 为 0.4 以上,

$$\Delta CS_{DOL-20} = CS_{DOL-20}/20$$

以氧化物基准的摩尔百分率表示, 所述化学强化玻璃的基本组成含有 58% ~ 69% 的 SiO₂、8% ~ 20% 的 Al₂O₃、0% ~ 5% 的 B₂O₃、0% ~ 4% 的 P₂O₅、3% ~ 10% 的 Li₂O、5% ~ 20% 的 Na₂O、0% ~ 8% 的 K₂O、0% ~ 11% 的 MgO、0% ~ 20% 的 CaO、0% ~ 20% 的 SrO、0% ~ 15% 的 BaO、0% ~ 10% 的 ZnO、0% ~ 1% 的 TiO₂、0% ~ 2% 的 ZrO₂,

所述化学强化玻璃不含 Sb₂O₃,

使用所述化学强化玻璃的基本组成中的 SiO₂、Al₂O₃、B₂O₃、P₂O₅、Li₂O、Na₂O、K₂O、MgO、CaO、SrO、BaO 和 ZrO₂ 的各成分的以氧化物基准的摩尔百分率表示的含量并且基于下式计算出的 Y 的值为 0.7 ~ 0.85,

使用所述化学强化玻璃的基本组成中的 SiO₂、Al₂O₃、B₂O₃、P₂O₅、Li₂O、Na₂O、K₂O、MgO、CaO、SrO、BaO 和 ZrO₂ 的各成分的以氧化物基准的摩尔百分率表示的含量并且基于下式计算出的 Z 的值为 20000 以上,

$$\begin{aligned} Y &= SiO_2 \times 0.00884 + Al_2O_3 \times 0.0120 + B_2O_3 \times (-0.00373) + P_2O_5 \times 0.000681 + \\ &\quad Li_2O \times 0.00735 + Na_2O \times (-0.00234) + K_2O \times (-0.00608) + MgO \times 0.0105 + CaO \times 0.00789 + \\ &\quad SrO \times 0.00752 + BaO \times 0.00472 + ZrO_2 \times 0.0202, \end{aligned}$$

$$Z = SiO_2 \times 237 + Al_2O_3 \times 524 + B_2O_3 \times 228 + P_2O_5 \times (-756) + Li_2O \times 538 + Na_2O$$

$\times 44.2 + K_2O \times (-387) + MgO \times 660 + CaO \times 569 + SrO \times 291 + ZrO_2 \times 510.$

3. 如权利要求1或2中任一项所述的化学强化玻璃,其中,以氧化物基准的摩尔百分率表示,所述化学强化玻璃的基本组成含有60% ~ 69%的SiO₂、13% ~ 18%的Al₂O₃、0% ~ 1%的B₂O₃、0.5% ~ 3%的P₂O₅、3% ~ 10%的Li₂O、9% ~ 18%的Na₂O、0% ~ 3%的K₂O、0% ~ 10%的MgO、0% ~ 1%的CaO、0% ~ 1%的SrO、0% ~ 1%的BaO、0% ~ 2%的ZnO、0% ~ 0.25%的TiO₂、0% ~ 1.2%的ZrO₂。

4. 如权利要求2所述的化学强化玻璃,其中,所述Z的值为24000以上。

5. 如权利要求1或2所述的化学强化玻璃,其中,所述化学强化玻璃是板厚t为2mm以下的板状。

6. 如权利要求1或2所述的化学强化玻璃,其中,以氧化物基准的摩尔百分率表示,所述化学强化玻璃的基本组成含有7% ~ 20%的Na₂O、0% ~ 1%的CaO。

7. 如权利要求1或2所述的化学强化玻璃,其中,以氧化物基准的摩尔百分率表示,所述化学强化玻璃的基本组成含有0.25% ~ 10%的ZnO。

8. 如权利要求1、2、4中任一项所述的化学强化玻璃,其中,自玻璃表面起算的深度为90μm的部分的压应力值(CS₉₀)为25MPa以上,或者自玻璃表面起算的深度为100μm的部分的压应力值(CS₁₀₀)为15MPa以上。

9. 一种化学强化玻璃,其中,所述化学强化玻璃的表面压应力(CS)为300MPa以上,并且以氧化物基准的摩尔百分率表示,所述化学强化玻璃的基本组成含有58% ~ 69%的SiO₂、8% ~ 20%的Al₂O₃、0% ~ 5%的B₂O₃、0% ~ 4%的P₂O₅、3% ~ 10%的Li₂O、5% ~ 20%的Na₂O、0% ~ 8%的K₂O、0% ~ 11%的MgO、0% ~ 20%的CaO、0% ~ 20%的SrO、0% ~ 15%的BaO、0% ~ 10%的ZnO、0% ~ 1%的TiO₂、0% ~ 2%的ZrO₂,

所述化学强化玻璃不含Sb₂O₃,

满足下述式(1)和式(2),

$$StL(t) \geq a \times t + 7000 \quad (\text{单位: MPa} \cdot \mu\text{m}) \quad (1)$$

$$a \geq 30000 \quad (\text{单位: MPa} \cdot \mu\text{m}/\text{mm}) \quad (2)$$

(在此,t为板厚(mm),StL(t)是板厚为t时的St极限的值),

使用所述化学强化玻璃的基本组成中的SiO₂、Al₂O₃、B₂O₃、P₂O₅、Li₂O、Na₂O、K₂O、MgO、CaO、SrO、BaO和ZrO₂的各成分的以氧化物基准的摩尔百分率表示的含量并且基于下式计算出的X的值为34000以上,

使用所述化学强化玻璃的基本组成中的SiO₂、Al₂O₃、B₂O₃、P₂O₅、Li₂O、Na₂O、K₂O、MgO、CaO、SrO、BaO和ZrO₂的各成分的以氧化物基准的摩尔百分率表示的含量并且基于下式计算出的Y的值为0.7 ~ 0.85,

$$\begin{aligned} X = & SiO_2 \times 329 + Al_2O_3 \times 786 + B_2O_3 \times 627 + P_2O_5 \times (-941) + Li_2O \times 927 + Na_2O \\ & \times 47.5 + K_2O \times (-371) + MgO \times 1230 + CaO \times 1154 + SrO \times 733 + ZrO_2 \times 51.8, \\ Y = & SiO_2 \times 0.00884 + Al_2O_3 \times 0.0120 + B_2O_3 \times (-0.00373) + P_2O_5 \times 0.000681 + \\ & Li_2O \times 0.00735 + Na_2O \times (-0.00234) + K_2O \times (-0.00608) + MgO \times 0.0105 + CaO \times 0.00789 + \\ & SrO \times 0.00752 + BaO \times 0.00472 + ZrO_2 \times 0.0202. \end{aligned}$$

10. 如权利要求9所述的化学强化玻璃,其中,a≥35000。

11. 如权利要求9或10中任一项所述的化学强化玻璃,其中,以氧化物基准的摩尔百分

率表示,所述化学强化玻璃的基本组成含有60%~69%的SiO₂、13%~18%的Al₂O₃、0%~1%的B₂O₃、0.5%~3%的P₂O₅、3%~10%的Li₂O、9%~18%的Na₂O、0%~3%的K₂O、0%~10%的MgO、0%~1%的CaO、0%~1%的SrO、0%~2%的BaO、0%~0.25%的TiO₂、0%~1.2%的ZrO₂。

12.一种化学强化玻璃,其中,所述化学强化玻璃的表面压应力(CS)为300MPa以上,并且

以氧化物基准的摩尔百分率表示,所述化学强化玻璃的基本组成含有58%~69%的SiO₂、8%~20%的Al₂O₃、0%~5%的B₂O₃、0%~4%的P₂O₅、3%~10%的Li₂O、5%~20%的Na₂O、0%~8%的K₂O、0%~11%的MgO、0%~20%的CaO、0%~20%的SrO、0%~15%的BaO、0%~10%的ZnO、0%~1%的TiO₂、0%~2%的ZrO₂,

所述化学强化玻璃不含Sb₂O₃,

满足下述式(3)、式(4)和式(5),

$$CTL(t) \geq -b \times \ln(t) + c \quad (\text{单位: MPa}) \quad (3)$$

$$b \geq 14 \quad (\text{单位: MPa}) \quad (4)$$

$$c \geq 48.4 \quad (\text{单位: MPa}) \quad (5)$$

(在此,t为板厚(mm),CTL(t)是板厚为t时的CT极限的值),

使用所述化学强化玻璃的基本组成中的SiO₂、Al₂O₃、B₂O₃、P₂O₅、Li₂O、Na₂O、K₂O、MgO、CaO、SrO、BaO和ZrO₂的各成分的以氧化物基准的摩尔百分率表示的含量并且基于下式计算出的X的值为3400以上,

使用所述化学强化玻璃的基本组成中的SiO₂、Al₂O₃、B₂O₃、P₂O₅、Li₂O、Na₂O、K₂O、MgO、CaO、SrO、BaO和ZrO₂的各成分的以氧化物基准的摩尔百分率表示的含量并且基于下式计算出的Y的值为0.7~0.85,

$$\begin{aligned} X = & SiO_2 \times 329 + Al_2O_3 \times 786 + B_2O_3 \times 627 + P_2O_5 \times (-941) + Li_2O \times 927 + Na_2O \\ & \times 47.5 + K_2O \times (-371) + MgO \times 1230 + CaO \times 1154 + SrO \times 733 + ZrO_2 \times 51.8, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Y = & SiO_2 \times 0.00884 + Al_2O_3 \times 0.0120 + B_2O_3 \times (-0.00373) + P_2O_5 \times 0.000681 + \\ & Li_2O \times 0.00735 + Na_2O \times (-0.00234) + K_2O \times (-0.00608) + MgO \times 0.0105 + CaO \times 0.00789 + \end{aligned}$$

$$SrO \times 0.00752 + BaO \times 0.00472 + ZrO_2 \times 0.0202.$$

13.如权利要求9、10、12中任一项所述的化学强化玻璃,其中,所述化学强化玻璃是所述板厚t为2mm以下的板状。

14.如权利要求9、10、12中任一项所述的化学强化玻璃,其中,

自玻璃表面起算的深度为90μm的部分的压应力值(CS₉₀)为25MPa以上,或者自玻璃表面起算的深度为100μm的部分的压应力值(CS₁₀₀)为15MPa以上。

15.如权利要求12所述的化学强化玻璃,其中,以氧化物基准的摩尔百分率表示,所述化学强化玻璃的基本组成含有60%~69%的SiO₂、13%~18%的Al₂O₃、0%~1%的B₂O₃、0.5%~3%的P₂O₅、3%~10%的Li₂O、9%~18%的Na₂O、0%~3%的K₂O、0%~10%的MgO、0%~1%的CaO、0%~1%的SrO、0%~1%的BaO、0%~2%的ZnO、0%~0.25%的TiO₂、0%~1.2%的ZrO₂。

16.一种化学强化玻璃,其中,

所述化学强化玻璃的通过下述条件下的砂上落下试验而得到的平均破裂高度为250mm

以上，

所述化学强化玻璃的通过下述条件下的压头压入试验而得到的破碎数为30个以下，

所述化学强化玻璃的板厚t为0.4mm~2mm，

以氧化物基准的摩尔百分率表示，所述化学强化玻璃的基本组成含有58%~69%的SiO₂、8%~20%的Al₂O₃、0%~5%的B₂O₃、0%~4%的P₂O₅、3%~10%的Li₂O、5%~20%的Na₂O、0%~8%的K₂O、0%~11%的MgO、0%~20%的CaO、0%~20%的SrO、0%~15%的BaO、0%~10%的ZnO、0%~1%的TiO₂、0%~2%的ZrO₂，

所述化学强化玻璃不含Sb₂O₃，

使用所述化学强化玻璃的基本组成中的SiO₂、Al₂O₃、B₂O₃、P₂O₅、Li₂O、Na₂O、K₂O、MgO、CaO、SrO、BaO和ZrO₂的各成分的以氧化物基准的摩尔百分率表示的含量并且基于下式计算出的X的值为34000以上，

使用所述化学强化玻璃的基本组成中的SiO₂、Al₂O₃、B₂O₃、P₂O₅、Li₂O、Na₂O、K₂O、MgO、CaO、SrO、BaO和ZrO₂的各成分的以氧化物基准的摩尔百分率表示的含量并且基于下式计算出的Y的值为0.7~0.85，

$$\begin{aligned} X &= \text{SiO}_2 \times 329 + \text{Al}_2\text{O}_3 \times 786 + \text{B}_2\text{O}_3 \times 627 + \text{P}_2\text{O}_5 \times (-941) + \text{Li}_2\text{O} \times 927 + \text{Na}_2\text{O} \\ &\quad \times 47.5 + \text{K}_2\text{O} \times (-371) + \text{MgO} \times 1230 + \text{CaO} \times 1154 + \text{SrO} \times 733 + \text{ZrO}_2 \times 51.8, \\ Y &= \text{SiO}_2 \times 0.00884 + \text{Al}_2\text{O}_3 \times 0.0120 + \text{B}_2\text{O}_3 \times (-0.00373) + \text{P}_2\text{O}_5 \times 0.000681 + \\ &\quad \text{Li}_2\text{O} \times 0.00735 + \text{Na}_2\text{O} \times (-0.00234) + \text{K}_2\text{O} \times (-0.00608) + \text{MgO} \times 0.0105 + \text{CaO} \times 0.00789 + \\ &\quad \text{SrO} \times 0.00752 + \text{BaO} \times 0.00472 + \text{ZrO}_2 \times 0.0202, \end{aligned}$$

所述化学强化玻璃的表面压应力(CS)为300MPa以上，

砂上落下试验条件：

将化学强化玻璃(50mm×50mm×板厚t(mm))经由海绵双面胶带(50mm×50mm×厚度3mm)贴合在硬质尼龙制造的模拟板(50mm×50mm、重量：54g)上，从而制作测定试样；接着将1g硅砂(竹折公司制造的5号硅砂)撒在15cm×15cm的尺寸的SUS板上使其均匀，将所制作的测定试样以化学强化玻璃朝下的方式从规定高度(落下高度)落下至撒有硅砂的SUS板的表面；落下试验以从落下高度为10mm开始，并且每次提高10mm高度的方式实施，将化学强化玻璃破裂时的高度作为破裂高度(单位:mm)；对各例实施5次以上落下试验，将落下试验中的破裂高度的平均值作为平均破裂高度(单位:mm)；

压头压入试验条件：

对于25mm×25mm×板厚t(mm)的化学强化玻璃，通过使用金刚石压头将3kgf~10kgf的载荷保持15秒的压头压入试验而使化学强化玻璃破坏，并测量破坏后的化学强化玻璃的破碎数，所述金刚石压头具有60度的相对面夹角的压头角度；使用尺寸大于25mm×25mm的化学强化玻璃时，在化学强化玻璃内示出25mm×25mm的区域，在该区域内进行压头压入试验以及破碎数的测量；化学强化玻璃具有曲面形状时，在化学强化玻璃的曲面上示出以投影面积计为25mm×25mm的尺寸，在该区域内进行压头压入试验以及破碎数的测量。

17. 如权利要求1、2、4、9、10、12、15、16中任一项所述的化学强化玻璃，其中，

自玻璃表面起算的深度为100μm的部分的压应力值与板厚t(mm)的二次方之积(CS₁₀₀×t²)为5MPa·mm²以上。

18. 如权利要求16所述的化学强化玻璃，其中，以氧化物基准的摩尔百分率表示，所述

化学强化玻璃的基本组成含有60% ~ 69%的SiO₂、13% ~ 18%的Al₂O₃、0% ~ 1%的B₂O₃、0.5% ~ 3%的P₂O₅、3% ~ 10%的Li₂O、9% ~ 18%的Na₂O、0% ~ 3%的K₂O、0% ~ 10%的MgO、0% ~ 1%的CaO、0% ~ 1%的SrO、0% ~ 1%的BaO、0% ~ 2%的ZnO、0% ~ 0.25%的TiO₂、0% ~ 1.2%的ZrO₂。

19. 如权利要求1、2、4、9、10、12、15、16、18中任一项所述的化学强化玻璃,其中,所述化学强化玻璃的压应力层的面积Sc (MPa • μm) 为30000MPa • μm以上。

20. 如权利要求1、2、4、9、10、12、15、16、18中任一项所述的化学强化玻璃,其中,所述化学强化玻璃的内部压应力的大小为表面压应力 (CS) 的二分之一的部分的深度d_h为8μm以上。

21. 如权利要求1、2、4、9、10、12、15、16、18中任一项所述的化学强化玻璃,其中,所述化学强化玻璃的压应力达到最大时的位置d_M在自玻璃表面起算5μm的范围内。

22. 如权利要求1、2、4、9、10、12、15、16、18中任一项所述的化学强化玻璃,其中,所述化学强化玻璃的压应力层深度 (DOL) 为100μm以上。

23. 如权利要求1、2、4、9、10、12、15、16、18中任一项所述的化学强化玻璃,其中,具有所述化学强化玻璃的基本组成的玻璃的断裂韧性值 (K1c) 为0.7MPa • m^{1/2}以上。

24. 如权利要求1、2、4、9、10、12、15、16、18中任一项所述的化学强化玻璃,其中,所述化学强化玻璃的内部拉伸层的面积St (MPa • μm) 为StL(t) (MPa • μm) 以下,(在此,t为板厚 (mm), StL(t) 是板厚为t时的St极限的值)。

25. 如权利要求1、2、4、9、10、12、15、16、18中任一项所述的化学强化玻璃,其中,所述化学强化玻璃的内部拉伸层应力CT (MPa) 为CTL(t) (MPa) 以下,(在此,t为板厚 (mm), CTL(t) 是板厚为t时的CT极限的值)。

26. 一种化学强化用玻璃,其中,

以氧化物基准的摩尔百分率表示,所述化学强化用玻璃含有58% ~ 69%的SiO₂、8% ~ 20%的Al₂O₃、0% ~ 5%的B₂O₃、0% ~ 4%的P₂O₅、3% ~ 10%的Li₂O、5% ~ 20%的Na₂O、0% ~ 8%的K₂O、0% ~ 11%的MgO、0% ~ 20%的CaO、0% ~ 20%的SrO、0% ~ 15%的BaO、0% ~ 10%的ZnO、0% ~ 1%的TiO₂、0% ~ 2%的ZrO₂,

所述化学强化玻璃不含Sb₂O₃,

使用所述化学强化用玻璃的基本组成中的SiO₂、Al₂O₃、B₂O₃、P₂O₅、Li₂O、Na₂O、K₂O、MgO、CaO、SrO、BaO和ZrO₂的各成分的以氧化物基准的摩尔百分率表示的含量并且基于下式计算出的X的值为34000以上,

使用所述化学强化用玻璃的基本组成中的SiO₂、Al₂O₃、B₂O₃、P₂O₅、Li₂O、Na₂O、K₂O、MgO、CaO、SrO、BaO和ZrO₂的各成分的以氧化物基准的摩尔百分率表示的含量并且基于下式计算出的Y的值为0.7 ~ 0.85,

$$X = \text{SiO}_2 \times 329 + \text{Al}_2\text{O}_3 \times 786 + \text{B}_2\text{O}_3 \times 627 + \text{P}_2\text{O}_5 \times (-941) + \text{Li}_2\text{O} \times 927 + \text{Na}_2\text{O} \times 47.5 + \text{K}_2\text{O} \times (-371) + \text{MgO} \times 1230 + \text{CaO} \times 1154 + \text{SrO} \times 733 + \text{ZrO}_2 \times 51.8,$$

$$Y = \text{SiO}_2 \times 0.00884 + \text{Al}_2\text{O}_3 \times 0.0120 + \text{B}_2\text{O}_3 \times (-0.00373) + \text{P}_2\text{O}_5 \times 0.000681 + \text{Li}_2\text{O} \times 0.00735 + \text{Na}_2\text{O} \times (-0.00234) + \text{K}_2\text{O} \times (-0.00608) + \text{MgO} \times 0.0105 + \text{CaO} \times 0.00789 + \text{SrO} \times 0.00752 + \text{BaO} \times 0.00472 + \text{ZrO}_2 \times 0.0202.$$

27. 一种化学强化用玻璃,其中,

以氧化物基准的摩尔百分率表示,所述化学强化用玻璃含有58%~69%的SiO₂、8%~20%的Al₂O₃、0%~5%的B₂O₃、0%~4%的P₂O₅、3%~10%的Li₂O、5%~20%的Na₂O、0%~8%的K₂O、0%~11%的MgO、0%~20%的CaO、0%~20%的SrO、0%~15%的BaO、0%~10%的ZnO、0%~1%的TiO₂、0%~2%的ZrO₂,

所述化学强化玻璃不含Sb₂O₃,

使用所述化学强化用玻璃的基本组成中的SiO₂、Al₂O₃、B₂O₃、P₂O₅、Li₂O、Na₂O、K₂O、MgO、CaO、SrO、BaO和ZrO₂的各成分的以氧化物基准的摩尔百分率表示的含量并且基于下式计算出的Y的值为0.7~0.85,

使用所述化学强化用玻璃的基本组成中的SiO₂、Al₂O₃、B₂O₃、P₂O₅、Li₂O、Na₂O、K₂O、MgO、CaO、SrO、BaO和ZrO₂的各成分的以氧化物基准的摩尔百分率表示的含量并且基于下式计算出的Z的值为20000以上,

$$\begin{aligned} Y = & \text{SiO}_2 \times 0.00884 + \text{Al}_2\text{O}_3 \times 0.0120 + \text{B}_2\text{O}_3 \times (-0.00373) + \text{P}_2\text{O}_5 \times 0.000681 + \\ & \text{Li}_2\text{O} \times 0.00735 + \text{Na}_2\text{O} \times (-0.00234) + \text{K}_2\text{O} \times (-0.00608) + \text{MgO} \times 0.0105 + \text{CaO} \times 0.00789 + \\ & \text{SrO} \times 0.00752 + \text{BaO} \times 0.00472 + \text{ZrO}_2 \times 0.0202, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Z = & \text{SiO}_2 \times 237 + \text{Al}_2\text{O}_3 \times 524 + \text{B}_2\text{O}_3 \times 228 + \text{P}_2\text{O}_5 \times (-756) + \text{Li}_2\text{O} \times 538 + \text{Na}_2\text{O} \\ & \times 44.2 + \text{K}_2\text{O} \times (-387) + \text{MgO} \times 660 + \text{CaO} \times 569 + \text{SrO} \times 291 + \text{ZrO}_2 \times 510. \end{aligned}$$

28. 如权利要求26、27中任一项所述的化学强化用玻璃,其中,以氧化物基准的摩尔百分率表示,所述化学强化用玻璃的基本组成含有7%~20%的Na₂O、0%~1%的CaO。

29. 如权利要求26、27中任一项所述的化学强化用玻璃,其中,以氧化物基准的摩尔百分率表示,所述化学强化用玻璃的基本组成含有0.25%~10%的ZnO。

30. 如权利要求26或27中任一项所述的化学强化用玻璃,其中,以氧化物基准的摩尔百分率表示,所述化学强化用玻璃的基本组成含有60%~69%的SiO₂、13%~18%的Al₂O₃、0%~1%的B₂O₃、0.5%~3%的P₂O₅、3%~10%的Li₂O、9%~18%的Na₂O、0%~3%的K₂O、0%~10%的MgO、0%~1%的CaO、0%~1%的SrO、0%~1%的BaO、0%~2%的ZnO、0%~0.25%的TiO₂、0%~1.2%的ZrO₂。

31. 如权利要求27所述的化学强化用玻璃,其中,所述Z的值为24000以上。

32. 如权利要求26、27中任一项所述的化学强化用玻璃,其中,失透温度T为粘度达到10⁴dPa·s时的温度T4以下。

化学强化玻璃以及化学强化用玻璃

[0001] 本申请为申请日为2017年1月19日、申请号为201780007591.7的中国专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及化学强化玻璃。

背景技术

[0003] 近年来,为了提高手机、智能手机、便携式信息终端(PDA)、平板终端等移动设备的显示装置的保护以及美观,使用包含化学强化玻璃的保护玻璃。

[0004] 对于化学强化玻璃而言,具有表面压应力(值)(CS)、压应力层深度(DOL)越高则强度越高的倾向。另一方面,为了保持与表面压应力的平衡,在玻璃内部产生内部拉应力(CT),因此,CS、DOL越大则CT越大。CT大的玻璃破裂时,成为碎片数多且剧烈的破裂方式,碎片飞散的危险性增大。

[0005] 因此,例如专利文献1公开了表示强化玻璃的内部拉应力的容许极限的式(10),通过调节下述CT'而得到即使增大化学强化玻璃的强度、碎片的飞散也少的化学强化玻璃。专利文献1中记载的内部拉应力CT'使用CS和DOL'的测定值并且通过下述式(11)推导出。

$$CT' \leq -38.7 \times \ln(t) + 48.2 \quad (10)$$

$$CS \times DOL' = (t - 2 \times DOL') \times CT' \quad (11)$$

[0008] 在此,DOL'相当于离子交换层的深度。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1:美国专利第8075999号说明书

发明内容

[0012] 发明所要解决的问题

[0013] 根据本发明人的研究,对于专利文献1的方法而言,有时化学强化玻璃的强度不足。认为其原因在于:未充分考虑玻璃组成的影响;在求出CT'的上述式中,将应力分布进行了线性近似;假设应力为零的点等于离子扩散层深度;等。本发明提供一种改善了这些问题、进一步提高了强度的化学强化玻璃。

[0014] 用于解决问题的手段

[0015] 本发明的第一方式为一种化学强化玻璃,其表面压应力(CS)为300MPa以上,其中,自玻璃表面起算的深度为90μm的部分的压应力值(CS₉₀)为25MPa以上,或者自玻璃表面起算的深度为100μm的部分的压应力值(CS₁₀₀)为15MPa以上,

[0016] 使用上述化学强化玻璃的基本组成中的SiO₂、Al₂O₃、B₂O₃、P₂O₅、Li₂O、Na₂O、K₂O、MgO、CaO、SrO、BaO和ZrO₂的各成分的以氧化物基准的摩尔百分率表示的含量并且基于下式计算出的X的值为30000以上。

[0017] $X = \text{SiO}_2 \times 329 + \text{Al}_2\text{O}_3 \times 786 + \text{B}_2\text{O}_3 \times 627 + \text{P}_2\text{O}_5 \times (-941) + \text{Li}_2\text{O} \times 927 + \text{Na}_2\text{O} \times 47.5 + \text{K}_2\text{O} \times (-371) + \text{MgO} \times 1230 + \text{CaO} \times 1154 + \text{SrO} \times 733 + \text{ZrO}_2 \times 51.8$

[0018] 本发明的第一方式也可以是一种化学强化玻璃,其表面压应力 (CS) 为300MPa以上,其中,自玻璃表面起算的深度为90 μm 的部分的压应力值 (CS_{90}) 为25MPa以上,或者自玻璃表面起算的深度为100 μm 的部分的压应力值 (CS_{100}) 为15MPa以上,

[0019] 使用上述化学强化玻璃的基本组成中的 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 P_2O_5 、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 和 ZrO_2 的各成分的以氧化物基准的摩尔百分率表示的含量并且基于下式计算出的Z的值为20000以上。

[0020] $Z = \text{SiO}_2 \times 237 + \text{Al}_2\text{O}_3 \times 524 + \text{B}_2\text{O}_3 \times 228 + \text{P}_2\text{O}_5 \times (-756) + \text{Li}_2\text{O} \times 538 + \text{Na}_2\text{O} \times 44.2 + \text{K}_2\text{O} \times (-387) + \text{MgO} \times 660 + \text{CaO} \times 569 + \text{SrO} \times 291 + \text{ZrO}_2 \times 510$

[0021] 第一方式的化学强化玻璃优选是板厚t为2mm以下的板状。

[0022] 本发明的第二方式为一种化学强化玻璃,其表面压应力 (CS) 为300MPa以上,并且满足下述式(1)和式(2)。

[0023] $StL(t) \geq a \times t + 7000$ (单位: MPa \cdot μm) (1)

[0024] $a \geq 30000$ (单位: MPa \cdot $\mu\text{m}/\text{mm}$) (2)

[0025] (在此,t为板厚 (mm), $StL(t)$ 是板厚为t时的St极限的值。)

[0026] 上述第二方式的化学强化玻璃优选 $a \geq 35000$ 。

[0027] 另外,第二方式也可以是一种化学强化玻璃,其表面压应力 (CS) 为300MPa以上,并且满足下述式(3)、式(4)和式(5)。

[0028] $CTL(t) \geq -b \times \ln(t) + c$ (单位: MPa) (3)

[0029] $b \geq 14$ (单位: MPa) (4)

[0030] $c \geq 48.4$ (单位: MPa) (5)

[0031] (在此,t为板厚 (mm), $CTL(t)$ 是板厚为t时的CT极限的值。)

[0032] 第二方式的化学强化玻璃优选是板厚t为2mm以下的板状。

[0033] 第二方式的化学强化玻璃优选自玻璃表面起算的深度为90 μm 的部分的压应力值 (CS_{90}) 为25MPa以上,或者自玻璃表面起算的深度为100 μm 的部分的压应力值 (CS_{100}) 为15MPa以上。

[0034] 本发明的第三方式为一种化学强化玻璃,其中,通过后述的砂上落下试验而得到的平均破裂高度为250mm以上,通过后述的压头压入试验而得到的破碎数为30个以下,板厚t为0.4mm~2mm,表面压应力 (CS) 为300MPa以上,并且压应力层深度 (DOL) 为100 μm 以上。

[0035] 本发明的化学强化玻璃优选自玻璃表面起算的深度为100 μm 的部分的压应力值与板厚t (mm) 的二次方之积 ($CS_{100} \times t^2$) 为5MPa \cdot mm^2 以上。

[0036] 本发明的化学强化玻璃优选压应力层的面积 Sc (MPa \cdot μm) 为30000MPa \cdot μm 以上。

[0037] 本发明的化学强化玻璃优选内部压应力的大小为表面压应力 (CS) 的二分之一的部分的深度 d_h 为8 μm 以上。

[0038] 本发明的化学强化玻璃优选压应力达到最大时的位置 d_M 在自玻璃表面起算5 μm 的范围内。

[0039] 本发明的化学强化玻璃优选压应力层深度 (DOL) 为110 μm 以上。

[0040] 另外,对于本发明的化学强化玻璃而言,优选使用比DOL靠玻璃表面侧20 μm 的深度

处的压应力值 CS_{DOL-20} 并且通过下式计算出的 ΔCS_{DOL-20} (单位:MPa/ μm)为0.4以上。

[0041] $\Delta CS_{DOL-20} = CS_{DOL-20}/20$

[0042] 另外,对于本发明的化学强化玻璃而言,优选使用 CS_{90} 和 CS_{100} 并且通过下式计算出的 ΔCS_{100-90} (单位:MPa/ μm)为0.4以上。

[0043] $\Delta CS_{100-90} = (CS_{90} - CS_{100}) / (100 - 90)$

[0044] 对于本发明的化学强化玻璃而言,优选具有化学强化玻璃的基本组成的基本组成的玻璃的断裂韧性值(K1c)为0.7MPa \cdot m^{1/2}以上。

[0045] 本发明的化学强化玻璃优选内部拉伸层的面积St(MPa \cdot μm)为 $StL(t)$ (MPa \cdot μm)以下。

[0046] (在此,t为板厚(mm), $StL(t)$ 是板厚为t时的St极限的值。)

[0047] 本发明的化学强化玻璃优选内部拉伸层应力CT(MPa)为 $CTL(t)$ (MPa)以下。

[0048] (在此,t为板厚(mm), $CTL(t)$ 是板厚为t时的CT极限的值。)

[0049] 本发明的化学强化玻璃优选:以氧化物基准的摩尔百分率表示,上述化学强化玻璃的基本组成含有50% ~ 80%的SiO₂、1% ~ 30%的Al₂O₃、0% ~ 6% 的B₂O₃、0% ~ 6% 的P₂O₅、0% ~ 20%的Li₂O、0% ~ 8%的Na₂O、0% ~ 10%的K₂O、0% ~ 20%的MgO、0% ~ 20%的CaO、0% ~ 20%的SrO、0% ~ 15%的BaO、0% ~ 10%的ZnO、0% ~ 5%的TiO₂、0% ~ 8%的ZrO₂。

[0050] 另外,本发明还涉及一种化学强化用玻璃,其中,

[0051] 以氧化物基准的摩尔百分率表示,所述化学强化用玻璃含有63% ~ 80%的SiO₂、7% ~ 30%的Al₂O₃、0% ~ 5%的B₂O₃、0% ~ 4%的P₂O₅、5% ~ 15%的Li₂O、4% ~ 8%的Na₂O、0% ~ 2%的K₂O、3% ~ 10%的MgO、0% ~ 5%的CaO、0% ~ 20%的SrO、0% ~ 15%的BaO、0% ~ 10%的ZnO、0% ~ 1%的TiO₂、0% ~ 8%的ZrO₂,

[0052] 所述化学强化用玻璃不含Ta₂O₅、Gd₂O₃、As₂O₃、Sb₂O₃,

[0053] 使用SiO₂、Al₂O₃、B₂O₃、P₂O₅、Li₂O、Na₂O、K₂O、MgO、CaO、SrO、BaO和ZrO₂的各成分的以氧化物基准的摩尔百分率表示的含量并且基于下式计算出的X的值为30000以上。

$$[0054] X = SiO_2 \times 329 + Al_2O_3 \times 786 + B_2O_3 \times 627 + P_2O_5 \times (-941) + Li_2O \times 927 + Na_2O \times 47.5 + K_2O \times (-371) + MgO \times 1230 + CaO \times 1154 + SrO \times 733 + ZrO_2 \times 51.8$$

[0055] 对于上述化学强化用玻璃而言,优选以氧化物基准的摩尔百分率表示的ZrO₂的含量为1.2%以下。

[0056] 另外,优选以氧化物基准的摩尔百分率表示的K₂O的含量为0.5%以上。

[0057] 另外,优选以氧化物基准的摩尔百分率表示的B₂O₃的含量为1%以下。

[0058] 另外,优选以氧化物基准的摩尔百分率表示的Al₂O₃的含量为11%以下。

[0059] 另外,优选失透温度T为粘度达到10⁴dPa \cdot s时的温度T4以下。

[0060] 发明效果

[0061] 本发明提供一种抑制了由破坏产生的碎片的飞散的高强度的化学强化玻璃。

附图说明

[0062] 图1是示出化学强化玻璃的应力分布的概念图,(a)是示出化学强化玻璃的应力分布的一例的图,(b)是(a)的应力分布的左半部分的放大图,(c)是示出分布A和分布B各自中

的压应力达到最大时的位置的深度的图。

[0063] 图2是示出制作用于测定化学强化玻璃的表面压应力(CS)的样品的情况的示意图,(a)示出研磨前的样品,(b)示出研磨后的薄片化的样品。

[0064] 图3是示出砂上落下试验的试验方法的示意图。

[0065] 图4是对化学强化玻璃或玻璃的DOL与平均破裂高度的关系进行作图而得到的图。

[0066] 图5是对化学强化玻璃或玻璃的CT与平均破裂高度的关系进行作图而得到的图。

[0067] 图6是对化学强化玻璃的CT与平均破裂高度的关系进行作图而得到的图。

[0068] 图7是对化学强化玻璃或玻璃的表面压应力值CS与平均破裂高度的关系进行作图而得到的图。

[0069] 图8是对化学强化玻璃或玻璃的压应力值 CS_{90} 与平均破裂高度的关系进行作图而得到的图。

[0070] 图9是对化学强化玻璃或玻璃的压应力值 CS_{100} 与平均破裂高度的关系进行作图而得到的图。

[0071] 图10是对化学强化玻璃或玻璃的压应力值 CS_{100} 和板厚t的二次方之积($CS_{100} \times t^2$)与平均破裂高度的关系进行作图而得到的图。

[0072] 图11是示出关于化学强化玻璃的四点弯曲试验的试验结果的图。

[0073] 图12是对化学强化玻璃的CS与抗弯强度的关系进行作图而得到的图。

[0074] 图13是对化学强化玻璃的DOL与抗弯强度的关系进行作图而得到的图。

[0075] 图14是示出假想的化学强化玻璃的应力分布的图。

[0076] 图15示出St极限和CT极限的测定例,(a)是示出内部拉应力层的面积St与破碎数的关系的图,(b)是(a)中的由虚线包围的部分的放大图,(c)是示出内部拉应力CT与破碎数的关系的图,(d)是(c)中的由虚线包围的部分的放大图。

[0077] 图16是在利用DCDC法进行的断裂韧性值测定中使用的样品的说明图。

[0078] 图17是示出在利用DCDC法进行的断裂韧性值测定中使用的、表示应力扩大系数K1与裂纹扩展速度v的关系的K1-v曲线的图。

[0079] 图18是对化学强化玻璃的St极限与X值的关系进行作图而得到的图。

[0080] 图19是对化学强化玻璃的St极限与Z值的关系进行作图而得到的图。

[0081] 图20是对化学强化玻璃的St极限与杨氏模量的关系进行作图而得到的图。

[0082] 图21是对化学强化玻璃的X值与Z值的关系进行作图而得到的图。

[0083] 图22是对化学强化玻璃的ST极限相对于板厚t进行作图而得到的图。

[0084] 图23是对化学强化玻璃的CT极限相对于板厚t进行作图而得到的图。

具体实施方式

[0085] 以下,对本发明的化学强化玻璃详细地进行说明。

[0086] <第一方式>

[0087] 首先,对第一方式的化学强化玻璃进行说明。

[0088] 第一方式为如下所述的化学强化玻璃,其表面压应力(CS)为300MPa以上,并且自玻璃表面起算的深度为90μm的部分的压应力值(CS_{90})为25MPa以上,或者自玻璃表面起算的深度为100μm的部分的压应力值(CS_{100})为15MPa以上。

[0089] 本方式中,使用上述化学强化玻璃的基本组成中的 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 P_2O_5 、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 和 ZrO_2 的各成分的以氧化物基准的摩尔百分率表示的含量并且基于下式计算出的X的值为30000以上、和/或、基于下式计算出的Z的值为20000以上。

$$[0090] X = \text{SiO}_2 \times 329 + \text{Al}_2\text{O}_3 \times 786 + \text{B}_2\text{O}_3 \times 627 + \text{P}_2\text{O}_5 \times (-941) + \text{Li}_2\text{O} \times 927 + \text{Na}_2\text{O} \times 47.5 + \text{K}_2\text{O} \times (-371) + \text{MgO} \times 1230 + \text{CaO} \times 1154 + \text{SrO} \times 733 + \text{ZrO}_2 \times 51.8$$

$$[0091] Z = \text{SiO}_2 \times 237 + \text{Al}_2\text{O}_3 \times 524 + \text{B}_2\text{O}_3 \times 228 + \text{P}_2\text{O}_5 \times (-756) + \text{Li}_2\text{O} \times 538 + \text{Na}_2\text{O} \times 44.2 + \text{K}_2\text{O} \times (-387) + \text{MgO} \times 660 + \text{CaO} \times 569 + \text{SrO} \times 291 + \text{ZrO}_2 \times 510$$

[0092] 第一方式的化学强化玻璃在表面具有通过化学强化处理(离子交换处理)而形成的压应力层。化学强化处理中,对玻璃的表面进行离子交换,从而形成残留有压应力的表面层。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使存在于玻璃板表面附近的离子半径小的碱金属离子(典型地为Li离子或Na离子)置换成离子半径较大的碱金属离子(典型地,对于Li离子而言为Na离子或K离子,对于Na离子而言为K离子)。由此,在玻璃的表面残留压应力,玻璃的强度提高。

[0093] 在第一方式中,化学强化玻璃的表面压应力(CS)为300MPa以上。智能手机、平板电脑落下时,在保护玻璃表面产生拉应力,其大小达到约350MPa。此时,CS为300MPa以上时,会抵消因落下而产生的拉应力,因而不容易破坏,因此优选。化学强化玻璃的CS优选为350MPa以上、更优选为400MPa以上、进一步优选为450MPa以上。

[0094] 另一方面,化学强化玻璃的CS的上限没有特别限定,CS过大时,在万一发生破坏的情况下,碎片飞散等危险增大,因此,从破坏时的安全性的观点出发,例如为2000MPa以下、优选为1500MPa以下、更优选为1000MPa以下、进一步优选为800MPa以下。

[0095] 需要说明的是,化学强化玻璃的CS可以通过调节化学强化条件、玻璃的组成等而适当调节。

[0096] 另外,第一方式中的化学强化玻璃的CS由通过下述两种测定方法而得到的值 CS_F 和 CS_A 以下述方式定义。对于自玻璃表面起算的深度为 $x\mu\text{m}$ 的部分的压应力值(CS_x)也一样。

$$[0097] CS = CS_F = 1.28 \times CS_A$$

[0098] 在此, CS_F 是利用折原制作所公司制造的表面应力计FSM-6000测定并利用表面应力计的附带程序FsmV求出的值。

[0099] 另外, CS_A 是利用株式会社东京仪器制造的双折射成像系统Abrio-IM通过下述步骤测定的值。如图2所示,将尺寸为 $10\text{mm} \times 10\text{mm}$ 以上、厚度约 0.2mm ~约 2mm 的化学强化玻璃的截面研磨至 $150\mu\text{m}$ ~ $250\mu\text{m}$ 的范围内而进行薄片化。作为研磨步骤,利用#1000金刚石电沉积磨石磨削至目标厚度+约 $50\mu\text{m}$,然后使用#2000金刚石电沉积磨石磨削至目标厚度+约 $10\mu\text{m}$,最后利用氧化铈进行镜面抛光,从而制成目标厚度。对于以上述方式制作的薄片化至约 $200\mu\text{m}$ 的样品,使用 $\lambda=546\text{nm}$ 的单色光作为光源,进行透射光的测定,利用双折射成像系统进行化学强化玻璃所具有的相位差(延迟)的测定,通过使用所得到的值和下述式(A)而计算出应力。

$$[0100] F = \delta / (C \times t') \cdots \text{式(A)}$$

[0101] 式(A)中,F表示应力(MPa), δ 表示相位差(延迟)(nm),C表示光弹性常数($\text{nm} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{MPa}$), t' 表示样品的厚度(cm)。

[0102] 另外,本发明人发现:DOL为规定值以上并且压应力层内部的规定深度处的压应力

值为规定值以上的化学强化玻璃(以下,也称为高DOL玻璃)具有优良的砂上落下耐受性。另外,发现这样的高DOL玻璃即使在CT较大的情况下砂上落下耐受性也高。

[0103] 从上述观点出发,在第一方式中,优选化学强化玻璃的自玻璃表面起算的深度为90μm的部分的压力值(CS_{90})为25MPa以上、更优选为30MPa以上。另外,优选化学强化玻璃的自玻璃表面起算的深度为100μm的部分的压力值(CS_{100})为15MPa以上、更优选为20MPa以上。另外,对于第一方式的化学强化玻璃而言,优选自玻璃表面起算的深度为100μm的部分的压力值与板厚t(mm)的二次方之积 $CS_{100} \times t^2$ 为5MPa·mm²以上。

[0104] CS_{90} 为25MPa以上时,对于由于通过与在实际场合下可能与化学强化玻璃发生碰撞的砂等锐角物的碰撞而产生的损伤而引起的破坏,能够具有充分的耐受性,即砂上落下耐受性优良。另外,本发明人发现,对于 CS_{90} 为25MPa以上的化学强化玻璃而言,能够提供即使CT较大、砂上落下耐受性也高的化学强化玻璃。

[0105] CS_{90} 更优选为30MPa以上、进一步优选为35MPa以上、更进一步优选为40MPa以上、特别优选为45MPa以上、最优选为50MPa以上。

[0106] 另一方面, CS_{90} 的上限没有特别限定,从破坏时的安全性的观点出发,例如为250MPa以下、优选为200MPa以下、进一步优选为150MPa以下、特别优选为100MPa以下、最优选为75MPa以下。

[0107] 与上述同样地, CS_{100} 更优选为20MPa以上、进一步优选为23MPa以上、更进一步优选为26MPa以上、特别优选为30MPa以上、最优选为33MPa以上。 CS_{100} 的上限没有特别限定,从破坏时的安全性的观点出发,例如为200MPa以下、优选为150MPa以下、进一步优选为100MPa以下、特别优选为75MPa以下、最优选为50MPa以下。

[0108] 另外, $CS_{100} \times t^2$ 优选为5MPa·mm²以上、更优选为7MPa·mm²以上、进一步优选为10MPa·mm²以上、特别优选为15MPa·mm²以上、最优选为20MPa·mm²以上。 $CS_{100} \times t^2$ 的上限没有特别限定,从破坏时的安全性的观点出发,例如为120MPa·mm²以下、优选为100MPa·mm²以下、进一步优选为80MPa·mm²以下、特别优选为60MPa·mm²以下、最优选为40MPa·mm²以下。

[0109] 对于第一方式的化学强化玻璃而言,优选内部压力的大小为表面压力(CS)的二分之一的部分的深度d_h(参见图1(b))为8μm以上。d_h为8μm以上时,对于产生损伤时的抗弯强度的强度降低的耐性提高。d_h优选为8μm以上、更优选为10μm以上、进一步优选为12μm以上、特别优选为15μm以上。另一方面,d_h的上限没有特别限定,从破坏时的安全性的观点出发,例如为70μm以下、优选为60μm以下、更优选为50μm以下、进一步优选为40μm以下、特别优选为30μm以下。

[0110] 对于第一方式的化学强化玻璃而言,优选压力达到最大时的位置的深度d_M(参见图1(c))在自玻璃表面起算10μm以下的范围内。在d_M位于比自玻璃表面起算10μm更深的部分的情况下,不能充分得到基于化学强化处理的抗弯强度提高的效果,有可能导致抗弯强度降低。d_M优选为10μm以下、更优选为8μm以下、进一步优选为5μm以下。

[0111] 在第一方式中,DOL优选为100μm以上。DOL为100μm以上时,对于由于通过与在实际场合下可能与化学强化玻璃发生碰撞的砂等锐角物的碰撞而产生的损伤而引起的破坏,能够具有充分的耐受性。DOL更优选为110μm以上、进一步优选为120μm以上、特别优选为130μm以上。

[0112] 另一方面,DOL的上限没有特别限定,从破碎时的安全性的观点出发,例如为200 μm 以下、优选为180 μm 以下、进一步优选为160 μm 以下、特别优选为150 μm 以下。

[0113] 需要说明的是,DOL可以通过调节化学强化条件、玻璃的组成等而适当调节。

[0114] 对于本发明的化学强化玻璃而言,优选使用比DOL靠玻璃表面侧20 μm 的深度处的压应力值CS_{DOL-20}并且通过下式计算出的 $\Delta \text{CS}_{\text{DOL}-20}$ (单位:MPa/ μm)为0.4以上。

$$[0115] \Delta \text{CS}_{\text{DOL}-20} = \text{CS}_{\text{DOL}-20} / 20$$

[0116] 通过将 $\Delta \text{CS}_{\text{DOL}-20}$ 调节为0.4以上,能够提高因锐角物产生损伤后的抗弯强度(产生损伤后的抗弯强度)。 $\Delta \text{CS}_{\text{DOL}-20}$ 更优选以下逐级为0.5以上、0.6以上、0.7以上、0.8以上、0.9以上、1.0以上、1.2以上、1.4以上、1.5以上。另一方面, $\Delta \text{CS}_{\text{DOL}-20}$ 的上限没有特别限定,从破碎的安全性的观点出发,例如为4.0以下、优选为3.0以下、更优选为2.0以下、进一步优选为1.7以下、典型地为1.6以下。

[0117] 另外,对于本发明的化学强化玻璃而言,优选使用CS₉₀和CS₁₀₀并且通过下式计算出的 $\Delta \text{CS}_{100-90}$ (单位:MPa/ μm)为0.4以上。

$$[0118] \Delta \text{CS}_{100-90} = (\text{CS}_{90} - \text{CS}_{100}) / (100 - 90)$$

[0119] 通过将 $\Delta \text{CS}_{100-90}$ 调节为0.4以上,能够提高因锐角物产生损伤后的抗弯强度(产生损伤后的抗弯强度)。 $\Delta \text{CS}_{100-90}$ 更优选以下逐级为0.5以上、0.6以上、0.7以上、0.8以上、0.9以上、1.0以上、1.2以上、1.4以上、1.5以上。另一方面, $\Delta \text{CS}_{100-90}$ 的上限没有特别限定,从破碎的安全性的观点出发,例如为4.0以下、优选为3.0以下、更优选为2.0以下、进一步优选为1.7以下、典型地为1.6以下。

[0120] 另外,第一方式中的化学强化玻璃的DOL是在应力分布中应力为零的部分的自玻璃表面起算的深度,是利用折原制作所公司制造的表面应力计FSM-6000进行测定并利用附带程序FsmV进行分析而得到的值。另外,也可以利用株式会社东京仪器制造的双折射成像系统Abrio-IM并且使用图2(b)所示的薄片化样品进行测定。

[0121] 对于第一方式的化学强化玻璃而言,优选压应力层的面积Sc(MPa · μm)的值为30000MPa · μm 以上。压应力层的面积Sc(MPa · μm)的值为30000MPa · μm 以上时,通过引入较大的CS和DOL,可以得到对于由于通过与在实际场合下可能与化学强化玻璃发生碰撞的砂等锐角物的碰撞而产生的损伤而引起的破坏具有充分的耐受性的化学强化玻璃。Sc更优选为32000MPa · μm 以上,进一步优选以下逐级为34000MPa · μm 以上、36000MPa · μm 以上、38000MPa · μm 以上、40000MPa · μm 以上、42000MPa · μm 以上、44000MPa · μm 以上、46000MPa · μm 以上。

[0122] 另外,第一方式中的化学强化玻璃的Sc(MPa · μm)由通过下述两种测定方法而得到的值Sc_F和Sc_A以下述方式定义。

$$[0123] \text{Sc} = \text{Sc}_F = 1.515 \times \text{Sc}_A$$

[0124] 在此,Sc_F是使用利用折原制作所公司制造的表面应力计FSM-6000进行测定并利用附带程序FsmV进行分析而得到的值计算出的值,Sc_A是通过作为与上述CS_A测定同样的方法的、使用双折射成像系统Abrio-IM以及薄片化样品的测定而得到的值。

[0125] 另外,第一方式中的化学强化玻璃的内部拉伸层的面积St(MPa · μm)由通过下述两种测定方法而得到的值St_F和St_A以下述方式定义。

$$[0126] \text{St} = \text{St}_F = 1.515 \times \text{St}_A$$

[0127] 在此,St_F是使用利用折原制作所公司制造的表面应力计FSM-6000进行测定并利用附带程序FsmV进行分析而得到的值计算出的值,St_A是通过作为与上述CS_A测定同样的方法的、使用双折射成像系统Abrio-IM以及薄片化样品的测定而得到的值。与上述同样地,利用两种方法制作应力分布,并计算出St_F或St_A,从而可以得到St。

[0128] 图1(a)示出Sc和St的概念图。Sc与St是原理上相等的值,优选计算使得0.95<Sc/St<1.05。

[0129] 另外,在第一方式中,使用化学强化玻璃的基本组成中的SiO₂、Al₂O₃、B₂O₃、P₂O₅、Li₂O、Na₂O、K₂O、MgO、CaO、SrO、BaO和ZrO₂的各成分的以氧化物基准的摩尔百分率表示的含量并且基于下式计算出的下述X的值为30000以上、和/或、基于下式计算出的下述Z的值为20000以上。

[0130] 需要说明的是,化学强化玻璃的基本组成是指化学强化前的玻璃(以下,也称为化学强化用玻璃)的组成。在此,化学强化玻璃的具有拉应力的部分(以下,也称为拉应力部分)是未进行离子交换的部分。而且,在化学强化玻璃的厚度足够大的情况下,化学强化玻璃的拉应力部分具有与化学强化前的玻璃相同的组成。在这种情况下,可以将拉应力部分的组成视为基本组成。另外,关于化学强化玻璃的基本组成的优选方式如后所述。

$$X = SiO_2 \times 329 + Al_2O_3 \times 786 + B_2O_3 \times 627 + P_2O_5 \times (-941) + Li_2O \times 927 + Na_2O \times 47.5 + K_2O \times (-371) + MgO \times 1230 + CaO \times 1154 + SrO \times 733 + ZrO_2 \times 51.8$$

$$Z = SiO_2 \times 237 + Al_2O_3 \times 524 + B_2O_3 \times 228 + P_2O_5 \times (-756) + Li_2O \times 538 + Na_2O \times 44.2 + K_2O \times (-387) + MgO \times 660 + CaO \times 569 + SrO \times 291 + ZrO_2 \times 510$$

[0133] 本发明人实验上发现,基于上式计算出的X值和Z值与化学强化玻璃的破坏(破碎)时产生的碎片的数量(破碎数)密切相关,并且具有如下倾向:X值和Z值越大,则玻璃的破坏时的破碎数越少。

[0134] 基于上述发现,从制成破碎数少且安全性更高的玻璃的观点出发,对于第一方式的化学强化玻璃而言,X值优选为30000MPa·μm以上,更优选以下逐级为32000MPa·μm以上、34000MPa·μm以上、36000MPa·μm以上、38000MPa·μm以上、40000MPa·μm以上、42000MPa·μm以上、44000MPa·μm以上、45000MPa·μm以上、46000MPa·μm以上。

[0135] 另外,从同样的观点出发,Z值优选为20000MPa·μm以上,更优选以下逐级为22000MPa·μm以上、24000MPa·μm以上、26000MPa·μm以上、28000MPa·μm以上、29000MPa·μm以上、30000MPa·μm以上。

[0136] X值和Z值可以通过化学强化玻璃的基本组成中的上述各成分量而进行调节。在第一方式中,化学强化玻璃的基本组成没有特别限定,适当选择能够应用对化学强化后的玻璃赋予上述化学强化特性的化学强化处理并且上述X的值为30000以上和/或上述Z的值为20000以上的玻璃组成即可。

[0137] 另外,实验上发现基于下式计算出的Y值与化学强化玻璃的破坏(破碎)时产生的碎片的数量(破碎数)有关,并且具有如下倾向:Y值越大,则玻璃的破坏时的破碎数越少。

$$Y = SiO_2 \times 0.00884 + Al_2O_3 \times 0.0120 + B_2O_3 \times (-0.00373) + P_2O_5 \times 0.000681 + Li_2O \times 0.00735 + Na_2O \times (-0.00234) + K_2O \times (-0.00608) + MgO \times 0.0105 + CaO \times 0.00789 + SrO \times 0.00752 + BaO \times 0.00472 + ZrO_2 \times 0.0202$$

[0139] 基于上述发现,从制成即使在玻璃发生破坏的情况下破碎数也少且安全性更高的

玻璃的观点出发,对于第一方式的化学强化玻璃而言,Y值优选为0.7以上、更优选为0.75以上、进一步优选为0.77以上、特别优选为0.80以上、最优选为0.82以上。

[0140] 本发明的化学强化用玻璃优选失透温度T为粘度达到 $10^4\text{dPa}\cdot\text{s}$ 时的温度T4以下。这是因为:在失透温度T高于T4的情况下,在利用浮法等进行的玻璃板成形时容易产生因失透引起的品质下降。

[0141] 在第一方式的化学强化玻璃为板状(玻璃板)的情况下,其板厚(t)没有特别限定,为了提高化学强化的效果,例如为2mm以下、优选为1.5mm以下、更优选为1mm以下、进一步优选为0.9mm以下、特别优选为0.8mm以下、最优选为0.7mm以下。另外,从得到基于化学强化处理的充分的强度提高的效果的观点出发,该板厚例如为0.1mm以上、优选为0.2mm以上、更优选为0.4mm以上、进一步优选为0.5mm以上。

[0142] 需要说明的是,第一方式的化学强化玻璃根据将要应用的产品、用途等也可以为除板状以外的形状。另外,玻璃板可以具有外周的厚度不同的镶边(縁取り)形状等。另外,上述玻璃板具有两个主面以及与这两个主面邻接而形成板厚的端面,两个主面可以形成相互平行的平坦面。但是,玻璃板的形态并非限定于此,例如两个主面也可以相互不平行,另外,两个主面中的一个主面或两个主面的全部或一部分也可以为曲面。更具体而言,玻璃板例如可以为无翘曲的平板状的玻璃板,另外,也可以为具有弯曲的表面的曲面玻璃板。

[0143] 根据第一方式,可以得到即使CT或St大、破碎数也较少且安全性高的化学强化玻璃。

[0144] 例如,当智能手机等移动设备不留神落下时,与砂等具有角度小的碰撞部分的碰撞物(以下,也称为锐角物)碰撞从而作为保护玻璃的化学强化玻璃发生破损的机会较高,因此,要求即使在与锐角物碰撞的情况下也不容易破损的化学强化玻璃。

[0145] 第一方式的化学强化玻璃的对于由于通过与在实际场合下可能发生碰撞的砂等锐角物的碰撞而产生的损伤而引起的破坏的耐受性(砂上落下耐受性)也优良。

[0146] <第二方式>

[0147] 接着,对第二方式的化学强化玻璃进行说明。

[0148] 第二方式的一种化学强化玻璃为如下所述的化学强化玻璃,其表面压应力(CS)为300MPa以上,并且满足下述式(1)和式(2)。

$$[0149] StL(t) \geq a \times t + 7000 \quad (\text{单位: MPa} \cdot \mu\text{m}) \quad (1)$$

$$[0150] a \geq 30000 \quad (\text{单位: MPa} \cdot \mu\text{m}/\text{mm}) \quad (2)$$

[0151] (在此,t为板厚(mm),StL(t)是板厚为t时的St极限的值。)

[0152] 在此,StL(t)是通过下述测定而求出的值。在各种化学强化处理条件下对25mm×25mm×板厚t(mm)的玻璃进行化学强化处理以使得内部拉应力面积(St;单位MPa·μm)变化,从而制作具有各种内部拉应力面积(St;单位MPa·μm)的化学强化玻璃。然后,通过使用金刚石压头将3kgf~10kgf的载荷保持15秒的压头压入试验而使这些化学强化玻璃各自破坏,并分别测量破坏后的化学强化玻璃的碎片的数量(破碎数),所述金刚石压头具有60度的相对面夹角的压头角度。然后,将破碎数为10个时的内部拉应力面积(St;单位MPa·μm)规定为板厚为t(mm)时的St极限值=StL(t)。在破碎数跳过10个的情况下,使用Stn值和Stm值并且通过下式规定StL(t)值,Stn值为破碎数小于10个时的最大破碎数为n个时的St值,Stm值为破碎数超过10个时的最小破碎数为m个时的St值。

[0153] $StL(t) \text{ 值} = Stn + (10-n) \times (Stm - Stn) / (m-n)$

[0154] 使用尺寸大于 $25\text{mm} \times 25\text{mm}$ 的化学强化玻璃时,在化学强化玻璃内示出 $25\text{mm} \times 25\text{mm}$ 的区域,并在该区域内进行上述 $StL(t)$ 测定。

[0155] 另外, $StL(t)$ 是取决于板厚 t (mm) 和 a 的参数, a 是取决于玻璃组成的参数。 $StL(t)$ 相对于 t 线性变化,并且其斜率可以根据组成而变化的参数 a 描述。另外,通过将 a 的值调节为 $30000\text{MPa} \cdot \mu\text{m/mm}$ 以上,即使引入了较大的CS和DOL时,也能够成为破碎数较少且安全性较高的破碎模式。

[0156] a 的值更优选为 $32000\text{MPa} \cdot \mu\text{m/mm}$ 以上,更优选以下逐级为 $34000\text{MPa} \cdot \mu\text{m/mm}$ 以上、 $36000\text{MPa} \cdot \mu\text{m/mm}$ 以上、 $38000\text{MPa} \cdot \mu\text{m/mm}$ 以上、 $40000\text{MPa} \cdot \mu\text{m/mm}$ 以上、 $42000\text{MPa} \cdot \mu\text{m/mm}$ 以上、 $44000\text{MPa} \cdot \mu\text{m/mm}$ 以上、 $46000\text{MPa} \cdot \mu\text{m/mm}$ 以上、 $48000\text{MPa} \cdot \mu\text{m/mm}$ 以上、 $50000\text{MPa} \cdot \mu\text{m/mm}$ 以上。

[0157] 另外,对于本实施方式的化学强化玻璃而言,在 a 大于 $53000\text{MPa} \cdot \mu\text{m/mm}$ 的情况下,有可能玻璃的失透温度升高,在玻璃制造中生产率变差。因此, a 的值优选为 $53000\text{MPa} \cdot \mu\text{m/mm}$ 以下。

[0158] 另外,第二方式的一种化学强化玻璃为如下所述的化学强化玻璃,其表面压应力(CS)为 300MPa 以上,并且满足下述式(3)、式(4)和式(5)。

[0159] $CTL(t) \geq -b \times \ln(t) + c$ (单位: MPa) (3)

[0160] $b \geq 14$ (单位: MPa) (4)

[0161] $c \geq 48.4$ (单位: MPa) (5)

[0162] (在此,t为板厚 (mm), $CTL(t)$ 是板厚为 t 时的CT极限的值。)

[0163] 在此, $CTL(t)$ 是通过下述测定而求出的值。具体而言,在各种化学强化处理条件下对 $25\text{mm} \times 25\text{mm} \times$ 板厚 t (mm) 的玻璃进行化学强化处理以使得内部拉应力 CT (单位: MPa) 变化,从而制作具有各种内部拉应力 CT (单位: MPa) 的化学强化玻璃。然后,通过使用金刚石压头将 $3\text{kgf} \sim 10\text{kgf}$ 的载荷保持15秒的压头压入试验而使这些化学强化玻璃各自破坏,并分别测量破坏后的化学强化玻璃的碎片的数量(破碎数),所述金刚石压头具有60度的相对面夹角的压头角度。然后,将破碎数为10个时的内部拉应力 CT (单位: MPa) 规定为板厚为 t (mm) 时的 CT 极限值= $CTL(t)$ 。在破碎数跳过10个的情况下,使用 CTn 值和 CTm 值并且通过下式规定 $CTL(t)$ 值, CTn 值为破碎数小于10个时的最大破碎数为 n 个时的 CT 值, CTm 值为破碎数超过10个时的最小破碎数为 m 个时的 CT 值。

[0164] $CTL(t) \text{ 值} = CTn + (10-n) \times (CTm - CTn) / (m-n)$

[0165] 使用尺寸大于 $25\text{mm} \times 25\text{mm}$ 的化学强化玻璃时,在化学强化玻璃内示出 $25\text{mm} \times 25\text{mm}$ 的区域,并在该区域内进行上述 $CTL(t)$ 测定。

[0166] 另外, $CTL(t)$ 是取决于板厚 t (mm) 、 b 和 c 的参数, b 和 c 是取决于玻璃组成的参数。 $CTL(t)$ 相对于 t 的增加而减小,可以如式(3)所示使用自然对数来描述。根据本实施方式,通过将 b 和 c 的值分别调节为 14MPa 以上和 48.4MPa 以上,即使引入了与以往相比较大的CS和DOL时,也能够成为破碎数较少且安全性较高的破碎模式。

[0167] b 的值更优选为 14MPa 以上,优选以下逐级为 15MPa 以上、 16MPa 以上、 17MPa 以上、 18MPa 以上、 19MPa 以上、 20MPa 以上、 21MPa 以上、 22MPa 以上、 23MPa 以上、 24MPa 以上、 25MPa 以上、 26MPa 以上、 27MPa 以上、 28MPa 以上、 29MPa 以上、 30MPa 以上。

[0168] c的值更优选为48.4MPa以上,优选以下逐级为49MPa以上、50MPa以上、51MPa以上、52MPa以上、53MPa以上、54MPa以上、55MPa以上、56MPa以上、57MPa以上、58MPa以上、59MPa以上、60MPa以上、61MPa以上、62MPa以上、63MPa以上、64MPa以上、65MPa以上。

[0169] 对于本实施方式的化学强化玻璃而言,在b大于35MPa、并且c大于75MPa的情况下,通常有可能玻璃的透性变差、在玻璃制造时生产率变差。因此,CTL(t)优选小于 $-35 \times \ln(t) + 75$ 。

[0170] 需要说明的是,St值和CT值分别使用 St_F 和 CT_F 或者 St_A 和 CT_A 以下述方式定义, St_F 和 CT_F 为利用折原制作所公司制造的表面应力计FSM-6000进行测定并利用附带程序FsmV进行分析而得到的值, St_A 和 CT_A 为通过使用双折射成像系统Abrio-IM以及薄片化样品的测定而得到的值。

$$[0171] St = St_F = 1.515 \times St_A$$

$$[0172] CT = CT_F = 1.28 \times CT_A$$

[0173] 在此, CT_F 是与利用FsmV进行分析而得到的值 CT_{CV} 相等的值,是与通过下述式(11)而求出的 CT' 不同的值。

$$[0174] CS \times DOL' = (t - 2 \times DOL') \times CT' \quad (11)$$

[0175] 在此,DOL'相当于离子交换层的深度。求出 CT' 的上述式中,由于将应力分布进行了线性近似、并且假设应力为零的点等于离子扩散层深度,因此,存在与实际的内部拉应力相比估算得较大的问题,不适合作为本实施方式中的内部拉应力的指标。

[0176] 第二方式的化学强化玻璃在表面具有通过化学强化处理(离子交换处理)而形成的压应力层。

[0177] 第二方式的化学强化玻璃的表面压应力(CS)为300MPa以上。在此,第二方式的化学强化玻璃的CS的限定原因以及优选的数值范围与第一方式一样。

[0178] 另外,第二方式的化学强化玻璃的 CS_{90} 、 CS_{100} 和 $CS_{100} \times t^2$ 的优选的数值范围以及与此相伴的技术效果与第一方式一样。特别是,如果自玻璃表面起算的深度为90μm的部分的压应力值(CS_{90})为25MPa以上或者自玻璃表面起算的深度为100μm的部分的压应力值(CS_{100})为15MPa以上,则能够制成对于由于通过与在实际场合下可能与化学强化玻璃发生碰撞的砂等锐角物的碰撞而产生的损伤而引起的破坏具有充分的耐受性、即砂上落下耐受性也优良的化学强化玻璃。

[0179] 另外,第二方式的化学强化玻璃的 d_h 和 d_M 的优选的数值范围以及与此相伴的技术效果与第一方式一样。

[0180] 另外,第二方式的化学强化玻璃的DOL的优选的数值范围以及与此相伴的技术效果与第一方式一样。

[0181] 此外,第二方式的化学强化玻璃的Sc和St的优选的数值范围以及与此相伴的技术效果与第一方式一样。

[0182] 另外,第二方式的化学强化玻璃优选为板厚t为2mm以下的板状。第二方式的化学强化玻璃的板厚t的优选的数值范围以及与此相伴的技术效果与第一方式一样。

[0183] 另外,与第一方式的化学强化玻璃同样地,第二方式的化学强化玻璃可以采用除板状以外的各种形状。

[0184] <第三方式>

- [0185] 接着,对第三方式的化学强化玻璃进行说明。
- [0186] 第三方式涉及如下所述的化学强化玻璃,其中,
- [0187] 通过下述条件下的砂上落下试验而得到的平均破裂高度为250mm以上,
- [0188] 通过下述条件下的压头压入试验而得到的破碎数为30个以下,
- [0189] 板厚t为0.4mm ~ 2mm,
- [0190] 表面压应力(CS)为300MPa以上,并且,
- [0191] 压应力层深度(DOL)为100μm以上。
- [0192] 从具有优良的砂上落下耐受性的观点出发,第三方式中的化学强化玻璃的通过砂上落下试验而得到的平均破裂高度为250mm以上、优选为300mm以上、更优选为350mm以上。在此,第三方式中的化学强化玻璃的平均破裂高度设定为通过下述条件下的砂上落下试验而测定的值。
- [0193] 砂上落下试验条件:
- [0194] 将化学强化玻璃(50mm × 50mm × 板厚t (mm))经由海绵双面胶带(50mm × 50mm × 厚度3mm)贴合在硬质尼龙制的模拟板(50mm × 50mm、重量:54g)上,从而制作出测定试样。接着,将1g硅砂(竹折公司制造的5号硅砂)撒在15cm × 15cm的尺寸的SUS板上使其均匀,将所制作的测定试样以化学强化玻璃朝下的方式从规定高度(落下高度)落下至撒有硅砂的SUS板的表面。落下试验以从落下高度为10mm开始、并且每次提高10mm高度的方式实施,将化学强化玻璃破裂时的高度作为破裂高度(单位:mm)。对各例实施5次以上落下试验,将落下试验中的破裂高度的平均值作为平均破裂高度(单位:mm)。
- [0195] 另外,从即使万一发生破坏(破碎)也为较安全的破坏(破碎)的观点出发,第三方式中的化学强化玻璃的通过压头压入试验而得到的破碎数为30个以下、优选为20个以下、更优选为10个以下、进一步优选为5个以下、特别优选为2个以下。在此,第三方式中的化学强化玻璃的破坏数设定为通过下述条件下的压头压入试验而测定的值。
- [0196] 压头压入试验条件:
- [0197] 对于25mm × 25mm × 板厚t (mm)的化学强化玻璃,通过使用金刚石压头将3kgf ~ 10kgf的载荷保持15秒的压头压入试验而使化学强化玻璃破坏,并测量破坏后的化学强化玻璃的破碎数,所述金刚石压头具有60度的相对面夹角的压头角度。使用尺寸大于25mm × 25mm的化学强化玻璃时,在化学强化玻璃内示出25mm × 25mm的区域,在该区域内进行压头压入试验以及破碎数的测量。化学强化玻璃具有曲面形状时,在化学强化玻璃的曲面上示出以投影面积计为25mm × 25mm的尺寸,在该区域内进行压头压入试验以及破碎数的测量。
- [0198] 另外,第三方式的化学强化玻璃为板状(玻璃板),从通过化学强化能够显著地提高强度的观点出发,其板厚(t)例如为2mm以下、优选为1.5mm以下、更优选为1mm以下、进一步优选为0.9mm以下、特别优选为0.8mm以下、最优选为0.7mm以下。另外,从得到基于化学强化处理的充分的强度提高的效果的观点出发,该板厚例如为0.3mm以上、优选为0.4mm以上、更优选为0.5mm以上。
- [0199] 第三方式的化学强化玻璃的表面压应力(CS)为300MPa以上。在此,第三方式的化学强化玻璃的CS的限定原因以及优选的数值范围与第一方式一样。
- [0200] 另外,从对于由于通过与在实际场合下可能与化学强化玻璃发生碰撞的砂等锐角物的碰撞而产生的损伤而引起的破坏具有充分的耐受性的观点出发,第三方式的化学强化

玻璃的DOL为100μm以上。DOL更优选为110μm以上、进一步优选为120μm以上、特别优选为130μm以上。

[0201] 另外,第三方式的化学强化玻璃的 CS_{90} 、 CS_{100} 和 $CS_{100} \times t^2$ 的优选的数值范围以及与此相伴的技术效果与第一方式一样。

[0202] 另外,第三方式的化学强化玻璃的 d_h 和 d_M 的优选的数值范围以及与此相伴的技术效果与第一方式一样。

[0203] 此外,第三方式的化学强化玻璃的Sc和St的优选的数值范围以及与此相伴的技术效果也与第一方式一样。

[0204] 第三方式的化学强化玻璃是即使CT或St大、破碎数也少且安全性高的化学强化玻璃。

[0205] <化学强化用玻璃>

[0206] 接着,对本发明的化学强化用玻璃进行说明。

[0207] 以下,有时将化学强化用玻璃的玻璃组成称为化学强化玻璃的基本组成。

[0208] 在化学强化玻璃的厚度足够大的情况下,化学强化玻璃的具有拉应力的部分(以下,也称为拉应力部分)是未进行离子交换的部分,因此,化学强化玻璃的拉应力部分具有与化学强化前的玻璃相同的组成。在这种情况下,可以将化学强化玻璃的拉应力部分的组成视为化学强化玻璃的基本组成。

[0209] 玻璃的组成也可以简单地通过利用荧光X射线法的半定量分析而求出,更准确地,可以通过ICP发光分析等湿式分析法进行测定。

[0210] 需要说明的是,只要没有特别说明,各成分的含量以氧化物基准的摩尔百分率表示。

[0211] 作为本发明的化学强化用玻璃的组成(本发明的化学强化玻璃的基本组成),例如优选含有50%~80%的SiO₂、1%~30%的Al₂O₃、0%~5%的B₂O₃、0%~4%的P₂O₅、3%~20%的Li₂O、0%~8%的Na₂O、0%~10%的K₂O、3%~20%的MgO、0%~20%的CaO、0%~20%的SrO、0%~15%的BaO、0%~10%的ZnO、0%~1%的TiO₂、0%~8%的ZrO₂的玻璃。

[0212] 可以列举例如含有63%~80%的SiO₂、7%~30%的Al₂O₃、0%~5%的B₂O₃、0%~4%的P₂O₅、5%~15%的Li₂O、4%~8%的Na₂O、0%~2%的K₂O、3%~10%的MgO、0%~5%的CaO、0%~20%的SrO、0%~15%的BaO、0%~10%的ZnO、0%~1%的TiO₂、0%~8%的ZrO₂、且不含有Ta₂O₅、Gd₂O₃、As₂O₃、Sb₂O₃的玻璃。

[0213] 本化学强化用玻璃优选基于

[0214] $X = SiO_2 \times 329 + Al_2O_3 \times 786 + B_2O_3 \times 627 + P_2O_5 \times (-941) + Li_2O \times 927 + Na_2O \times 47.5 + K_2O \times (-371) + MgO \times 1230 + CaO \times 1154 + SrO \times 733 + ZrO_2 \times 51.8$

[0215] 计算出的X的值为30000以上。

[0216] 另外,优选基于

[0217] $Z = SiO_2 \times 237 + Al_2O_3 \times 524 + B_2O_3 \times 228 + P_2O_5 \times (-756) + Li_2O \times 538 + Na_2O \times 44.2 + K_2O \times (-387) + MgO \times 660 + CaO \times 569 + SrO \times 291 + ZrO_2 \times 510$

[0218] 计算出的Z的值为20000以上。

[0219] SiO₂是构成玻璃的骨架的成分。另外,SiO₂是提高化学耐久性的成分,是能够减少在玻璃表面带有损伤(压痕)时的裂纹的产生的成分,SiO₂的含量优选为50%以上。SiO₂的含

量更优选以下逐级为54%以上、58%以上、60%以上、63%以上、66%以上、68%以上。另一方面, SiO_2 的含量大于80%时, 熔融性显著降低。 SiO_2 的含量为80%以下、更优选为78%以下、进一步优选为76%以下、特别优选为74%以下、最优选为72%以下。

[0220] Al_2O_3 是提高化学强化玻璃的破碎性的成分。在此, 玻璃的破碎性高是指玻璃破裂时的碎片数少。破碎性高的玻璃由于在破坏时碎片不易飞散, 因此可以说安全性高。另外, Al_2O_3 是对提高化学强化时的离子交换性能、增大强化后的表面压应力有效的成分, 因此 Al_2O_3 的含量优选为1%以上。 Al_2O_3 是提高玻璃的Tg的成分, 也是提高杨氏模量的成分。 Al_2O_3 的含量更优选以下逐级为3%以上、5%以上、7%以上、8%以上、9%以上、10%以上、11%以上、12%以上、13%以上。另一方面, Al_2O_3 的含量大于30%时, 玻璃的耐酸性降低、或者失透温度升高。另外, 玻璃的粘性增大, 熔融性降低。 Al_2O_3 的含量优选为30%以下、更优选为25%以下、进一步优选为20%以下、特别优选为18%以下、最优选为15%以下。另一方面, 在 Al_2O_3 的含量大的情况下, 玻璃熔融时的温度增大, 生产率降低。在考虑玻璃的生产率的情况下, Al_2O_3 的含量优选为11%以下, 优选以下逐级为10%以下、9%以下、8%以下、7%以下。

[0221] B_2O_3 是提高化学强化用玻璃或化学强化玻璃的耐崩裂性、并且提高熔融性的成分。 B_2O_3 不是必要成分, 但是, 为了提高熔融性, 在含有 B_2O_3 的情况下的含量优选为0.5%以上、更优选为1%以上、进一步优选为2%以上。另一方面, B_2O_3 的含量大于5%时, 在熔融时产生波筋, 化学强化用玻璃的品质容易降低, 因此优选为5%以下。 B_2O_3 的含量更优选为4%以下、进一步优选为3%以下、特别优选为1%以下。为了提高耐酸性, 优选不含有 B_2O_3 。

[0222] P_2O_5 是提高离子交换性能和耐崩裂性的成分。可以不含有 P_2O_5 , 但是, 在含有 P_2O_5 的情况下的含量优选为0.5%以上、更优选为1%以上、进一步优选为2%以上。另一方面, P_2O_5 的含量大于4%时, 化学强化玻璃的破碎性降低, 并且耐酸性显著降低。 P_2O_5 的含量优选为4%以下、更优选为3%以下、进一步优选为2%以下、特别优选为1%以下。为了提高耐酸性, 优选不含有 P_2O_5 。

[0223] Li_2O 是通过离子交换而形成表面压应力的成分, 是改善化学强化玻璃的破碎性的成分。

[0224] 在进行将玻璃表面的 Li 离子交换为 Na 离子、以使得上述 CS_{90} 达到30MPa以上的化学强化处理的情况下, Li_2O 的含量优选为3%以上、更优选为4%以上、进一步优选为5%以上、特别优选为6%以上、典型地为7%以上。另一方面, Li_2O 的含量大于20%时, 玻璃的耐酸性显著降低。 Li_2O 的含量优选为20%以下、更优选为18%以下、进一步优选为16%以下、特别优选为15%以下、最优选为13%以下。

[0225] 另一方面, 在进行将玻璃表面的 Na 离子交换为 K 离子、以使得上述 CS_{90} 达到30MPa以上的化学强化处理的情况下, Li_2O 的含量大于3%时, 压应力的大小降低, 难以使 CS_{90} 达到30MPa以上。在这种情况下, Li_2O 的含量优选为3%以下、更优选为2%以下、进一步优选为1%以下、特别优选为0.5%以下、最优选实质上不含有 Li_2O 。

[0226] 需要说明的是, 在本说明书中, “实质上不含有”是指除了原材料等中所含的不可避免的杂质以外不含有、即并非有意地含有。具体而言, 是指玻璃组成中的含量小于0.1摩尔%。

[0227] Na_2O 是通过离子交换而形成表面压应力层、并且提高玻璃的熔融性的成分。

[0228] 在进行将玻璃表面的 Li 离子交换为 Na 离子、以使得上述 CS_{90} 达到30MPa以上的化学

强化处理的情况下,可以不含有Na₂O,但是,在重视玻璃的熔融性的情况下,可以含有Na₂O。在含有Na₂O的情况下,含量优选为1%以上。Na₂O的含量更优选为2%以上、进一步优选为3%以上。另一方面,Na₂O的含量大于8%时,通过离子交换而形成的表面压应力显著降低。Na₂O的含量优选为8%以下、更优选为7%以下、进一步优选为6%以下、特别优选为5%以下、最优选为4%以下。

[0229] 另一方面,在进行将玻璃表面的Na离子交换为K离子、以使得上述CS₉₀达到30MPa以上的化学强化处理的情况下,Na是必要成分,其含量为5%以上。Na₂O的含量优选为5%以上、更优选为7%以上、进一步优选为9%以上、特别优选为11%以上、最优选为12%以上。另一方面,Na₂O的含量大于20%时,玻璃的耐酸性显著降低。Na₂O的含量优选为20%以下、更优选为18%以下、进一步优选为16%以下、特别优选为15%以下、最优选为14%以下。

[0230] 在通过浸渍于硝酸钾与硝酸钠的混合熔融盐中等方法而使玻璃表面的Li离子与Na离子、Na离子与K离子同时进行离子交换的情况下,Na₂O的含量优选为10%以下、更优选为9%以下、进一步优选为7%以下、特别优选为6%以下、最优选为5%以下。另外,Na₂O的含量优选为2%以上、更优选为3%以上、进一步优选为4%以上。

[0231] 为了提高离子交换性能等,可以含有K₂O。在含有K₂O的情况下,含量优选为0.5%以上、更优选为1%以上、进一步优选为2%以上、特别优选为3%以上。另一方面,K₂O的含量大于10%时,化学强化玻璃的破碎性降低,因此,K₂O的含量优选为10%以下。K₂O的含量更优选为8%以下、进一步优选为6%以下、特别优选为4%以下、最优选为2%以下。

[0232] MgO是使化学强化玻璃的表面压应力增大的成分,并且是改善破碎性的成分,优选含有MgO。在含有MgO的情况下,含量优选为3%以上、更优选以下逐级为4%以上、5%以上、6%以上、7%以上、8%以上。另一方面,MgO的含量大于20%时,化学强化用玻璃在熔融时容易发生失透。MgO的含量优选为20%以下,更优选以下逐级为18%以下、15%以下、14%以下、13%以下、12%以下、11%以下、10%以下。

[0233] CaO是提高化学强化用玻璃的熔融性的成分,并且是改善化学强化玻璃的破碎性的成分,可以含有CaO。在含有CaO的情况下,含量优选为0.5%以上、更优选为1%以上、进一步优选为2%以上、特别优选为3%以上、最优选为5%以上。另一方面,CaO的含量大于20%时,离子交换性能显著降低,因此优选为20%以下。CaO的含量更优选为14%以下,进一步优选以下逐级为10%以下、8%以下、6%以下、3%以下、1%以下。

[0234] SrO是提高化学强化用玻璃的熔融性的成分,并且是改善化学强化玻璃的破碎性的成分,可以含有SrO。在含有SrO的情况下,含量优选为0.5%以上、更优选为1%以上、进一步优选为2%以上、特别优选为3%以上、最优选为5%以上。另一方面,SrO的含量大于20%时,离子交换性能显著降低,因此优选为20%以下。SrO的含量更优选为14%以下、进一步优选以下逐级为10%以下、8%以下、6%以下、3%以下、1%以下。

[0235] BaO是提高化学强化用玻璃的熔融性的成分,并且是改善化学强化玻璃的破碎性的成分,可以含有BaO。在含有BaO的情况下,含量优选为0.5%以上、更优选为1%以上、进一步优选为2%以上、特别优选为3%以上、最优选为5%以上。另一方面,BaO的含量大于15%时,离子交换性能显著降低。BaO的含量优选为15%以下,更优选以下逐级为10%以下、8%以下、6%以下、3%以下、1%以下。

[0236] ZnO是提高玻璃的熔融性的成分,可以含有ZnO。在含有ZnO的情况下,含量优选为

0.25%以上、更优选为0.5%以上。另一方面，ZnO的含量大于10%时，玻璃的耐候性显著降低。ZnO的含量优选为10%以下，更优选为7%以下、进一步优选为5%以下、特别优选为2%以下、最优选为1%以下。

[0237] TiO₂是改善化学强化玻璃的破碎性的成分，可以含有TiO₂。在含有TiO₂的情况下，含量优选为0.1%以上、更优选为0.15%以上、进一步优选为0.2%以上。另一方面，TiO₂的含量大于5%时，有可能在熔融时容易发生失透、化学强化玻璃的品质降低。TiO₂的含量优选为1%以下、更优选为0.5%以下、进一步优选为0.25%以下。

[0238] ZrO₂是使通过离子交换而产生的表面压应力增大的成分，并且具有改善化学强化用玻璃的破碎性的效果，可以含有ZrO₂。在含有ZrO₂的情况下，含量优选为0.5%以上、更优选为1%以上。另一方面，ZrO₂的含量大于8%时，有可能在熔融时容易发生失透，化学强化玻璃的品质降低。ZrO₂的含量优选为8%以下、更优选为6%以下、进一步优选为4%以下、特别优选为2%以下、最优选为1.2%以下。

[0239] Y₂O₃、La₂O₃、Nb₂O₅是改善化学强化玻璃的破碎性的成分，可以含有Y₂O₃、La₂O₃、Nb₂O₅。在含有这些成分的情况下，各自的含量优选为0.5%以上、更优选为1%以上、进一步优选为1.5%以上、特别优选为2%以上、最优选为2.5%以上。另一方面，Y₂O₃、La₂O₃、Nb₂O₅的含量各自大于8%时，有可能在熔融时玻璃容易发生失透，化学强化玻璃的品质降低。Y₂O₃、La₂O₃、Nb₂O₅的含量各自优选为8%以下、更优选为6%以下、进一步优选为5%以下、特别优选为4%以下、最优选为3%以下。

[0240] 为了改善化学强化玻璃的破碎性，可以含有少量Ta₂O₅、Gd₂O₃，但是，由于折射率、反射率升高，因此优选为1%以下、更优选为0.5%以下、进一步优选不含有Ta₂O₅、Gd₂O₃。

[0241] 此外，在对玻璃进行着色而使用时，可以在不阻碍实现期望的化学强化特性的范围内添加着色成分。作为着色成分，可以举出例如Co₃O₄、MnO₂、Fe₂O₃、NiO、CuO、Cr₂O₃、V₂O₅、Bi₂O₃、SeO₂、TiO₂、CeO₂、Er₂O₃、Nd₂O₃等作为适当的着色成分。

[0242] 以氧化物基准的摩尔百分率表示，着色成分的含量优选合计在7%以下的范围内。着色成分的含量大于7%时，玻璃容易发生失透，不优选。该含量优选为5%以下、更优选为3%以下、进一步优选为1%以下。在优先考虑玻璃的可见光透射率的情况下，优选实质上不含有这些成分。

[0243] 可以适当含有S0₃、氯化物、氟化物等作为玻璃熔融时的澄清剂。优选不含有As₂O₃。在含有Sb₂O₃的情况下，优选为0.3%以下、更优选为0.1%以下、最优选不含有Sb₂O₃。

[0244] 另外，对于本发明的化学强化玻璃而言，通过在表面具有银离子，能够赋予抗菌性。

[0245] 另外，本发明的化学强化用玻璃的断裂韧性值(K1c)优选为0.7MPa·m^{1/2}以上、更优选为0.75MPa·m^{1/2}以上、进一步优选为0.77MPa·m^{1/2}以上、特别优选为0.80MPa·m^{1/2}以上、最优选为0.82MPa·m^{1/2}以上。该断裂韧性值(K1c)为0.7MPa·m^{1/2}以上时，能够有效地抑制玻璃的破坏时的破碎数。

[0246] 需要说明的是，本说明书中的断裂韧性值(K1c)是通过后述的实施例中详细说明的DCDC法测定K1-v曲线而求出的断裂韧性值。

[0247] 另外，本发明的化学强化玻璃优选内部拉伸层的面积St(MPa·μm)为StL(t)(MPa·μm)以下。如果St为StL(t)以下，则即使实际发生破坏，破碎数也减少。

[0248] 另外,对于本发明的化学强化玻璃而言,优选内部拉应力CT (MPa) 为CTL (t) (MPa) 以下。如果CT为CTL (t) 以下,则即使实际发生破坏,破碎数也减少。

[0249] 另外,在本发明中,优选化学强化用玻璃的杨氏模量为70GPa以上、并且化学强化玻璃的最外表面的压应力值(CS_0)与自玻璃表面起算的深度为1 μm 的部分的压应力值(CS_1)之差为50MPa以下。如此,不容易产生在化学强化处理后进行玻璃表面的研磨处理时的翘曲,因此优选。

[0250] 化学强化用玻璃的杨氏模量更优选为74GPa以上、特别优选为78GPa以上、进一步优选为82GPa以上。杨氏模量的上限没有特别限定,例如为90GPa以下、优选为88GPa以下。杨氏模量例如可以通过超声波脉冲法进行测定。

[0251] 另外, CS_0 与 CS_1 之差优选为50MPa以下、更优选为40MPa以下、进一步优选为30MPa以下。

[0252] 另外, CS_0 优选为300MPa以上、更优选为350MPa以上、进一步优选为400MPa以上。另一方面, CS_0 的上限没有特别限定,例如为1200MPa以下、优选为1000MPa以下、进一步优选为800MPa以下。

[0253] 另外, CS_1 优选为250MPa以上、更优选为300MPa以上、进一步优选为350MPa以上。另一方面, CS_1 的上限没有特别限定,例如为1150MPa以下、优选为1100MPa以下、进一步优选为1050MPa以下。

[0254] 本发明的化学强化玻璃例如可以以下述方式制造。

[0255] 首先,准备供于化学强化处理的玻璃。供于化学强化处理的玻璃优选本发明的化学强化用玻璃。供于化学强化处理的玻璃可以通过通常的方法进行制造。例如,调配玻璃的各成分的原料,并利用玻璃熔窑进行加热熔融。然后,通过公知的方法使玻璃均质化,成形为玻璃板等期望的形状,并缓慢冷却。

[0256] 作为玻璃板的成形法,可以举出例如:浮法、压制法、熔合法以及下拉法。特别优选适合于大量生产的浮法。另外,也优选除浮法以外的连续成形法、即熔合法和下拉法。

[0257] 然后,将成形后的玻璃根据需要进行磨削和研磨处理,从而形成玻璃基板。需要说明的是,在将玻璃基板切割成规定的形状和尺寸、或者进行玻璃基板的倒角加工的情况下,如果在实施后述的化学强化处理之前进行玻璃基板的切割或倒角加工,则通过之后的化学强化处理,在端面也会形成压应力层,因此优选。

[0258] 对所得到的玻璃板实施化学强化处理,然后进行清洗和干燥,由此能够制造本发明的化学强化玻璃。

[0259] 化学强化处理可以通过现有公知的方法进行。在化学强化处理中,通过浸渍等而使玻璃板与含有离子半径大的金属离子(典型地为K离子)的金属盐(例如硝酸钾)的熔融液接触,由此,将玻璃板中的离子半径小的金属离子(典型地为Na离子或Li离子)置换成离子半径大的金属离子。

[0260] 化学强化处理(离子交换处理)没有特别限定,例如可以通过将玻璃板在加热至360~600℃的硝酸钾等熔融盐中浸渍0.1小时~500小时来进行。需要说明的是,作为熔融盐的加热温度,优选375℃~500℃,另外,在熔融盐中的玻璃板的浸渍时间优选为0.3小时~200小时。

[0261] 作为用于进行化学强化处理的熔融盐,可以列举硝酸盐、硫酸盐、碳酸盐、氯化物

等。其中,作为硝酸盐,可以列举硝酸锂、硝酸钠、硝酸钾、硝酸铯、硝酸银等。作为硫酸盐,可以列举硫酸锂、硫酸钠、硫酸钾、硫酸铯、硫酸银等。作为碳酸盐,可以列举碳酸锂、碳酸钠、碳酸钾等。作为氯化物,可以列举氯化锂、氯化钠、氯化钾、氯化铯、氯化银等。这些熔融盐可以单独使用,也可以将多种组合使用。

[0262] 在本发明中,化学强化处理的处理条件没有特别限定,考虑玻璃的特性和组成、熔融盐的种类、以及最终所得到的化学强化玻璃所期望的表面压应力(CS)、压应力层深度(DOL)等化学强化特性等,选择适当的条件即可。

[0263] 另外,在本发明中,可以只进行一次化学强化处理,或者可以在两种以上不同的条件下进行多次化学强化处理(多段强化)。在此,例如,在CS相对较低的条件下进行化学强化处理作为第一阶段的化学强化处理,然后在CS相对较高的条件下进行化学强化处理作为第二阶段的化学强化处理时,能够提高化学强化玻璃的最外表面的CS、并且能够抑制内部拉应力面积(St),结果能够将内部拉应力(CT)抑制得较低。

[0264] 本发明的化学强化玻璃作为手机、智能手机、便携式信息终端(PDA)、平板终端等移动设备等中使用的保护玻璃特别有用。此外,作为并非以便携为目的的、电视机(TV)、个人电脑(PC)、触控面板等的显示装置的保护玻璃、电梯壁面、住宅或大厦等建筑物的壁面(整面显示器)、窗玻璃等建筑用材料、桌面、汽车或飞机等的内部等或它们的保护玻璃,以及在通过弯曲加工、成形而具有并非板状的曲面形状的壳体等用途中也是有用的。

[0265] 实施例

[0266] 以下,通过实施例对本发明进行说明,但是本发明并非限于这些例子。需要说明的是,关于表中的各测定结果,空白栏表示未测定。

[0267] (化学强化玻璃的制作)

[0268] 以下述方式制作表1~表9所示的例S-1~S-13、S-15~S-29和S-31~S-53的各化学强化玻璃以及例S-14和S-30的玻璃。

[0269] 首先,关于例S-1~S-6、S-13~S-23、S-30~S-33,利用浮抛窑制作玻璃板以使得达到表中所示的以氧化物基准的摩尔百分率表示的各玻璃组成。适当选择氧化物、氢氧化物、碳酸盐或硝酸盐等通常使用的玻璃原料并利用熔窑进行熔化,通过浮法进行成形以使得板厚达到 $1.1\text{mm}\sim 1.3\text{mm}$ 。对所得到的平板玻璃进行切割、磨削,最后将双面加工成镜面,从而得到纵向 $50\text{mm}\times$ 横向 $50\text{mm}\times$ 板厚t(mm)的板状玻璃。需要说明的是,板厚t(mm)示于表中。

[0270] 另外,关于例S-7~S-12、S-24~S-29、S-34~S-53的玻璃,通过铂坩埚熔融而制作玻璃板以使得达到表中所示的以氧化物基准的摩尔百分率表示的各玻璃组成。适当选择氧化物、氢氧化物、碳酸盐或硝酸盐等通常使用的玻璃原料,并进行称量以使得以玻璃计为1000g。接着,将混合后的原料放入铂坩埚中,投入到 $1500^{\circ}\text{C}\sim 1700^{\circ}\text{C}$ 的电阻加热式电炉中并进行约3小时熔融,进行脱泡、均质化。将所得到的熔融玻璃浇注到模具材料中,在玻璃化转变温度+50°C的温度下保持1小时,然后以 $0.5^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的速度冷却至室温,从而得到玻璃块。对所得到的玻璃块进行切割、磨削,最后将双面加工成镜面,从而得到纵向 $50\text{mm}\times$ 横向 $50\text{mm}\times$ 板厚t(mm)的板状玻璃。需要说明的是,板厚t(mm)示于表中。

[0271] 接着,对例S-1~S-13、S-15~S-29和S-31~S-53的各玻璃进行化学强化处理,由此得到化学强化玻璃。关于各玻璃的化学强化处理条件,示于表中。

[0272] 需要说明的是,对于例S-14和S-30的玻璃,未进行化学强化处理。

[0273] 对于例S-1~S-13和S-15~S-27的各化学强化玻璃,利用折原制作所公司制造的表面应力计FSM-6000以及附带程序FsmV测定表面压应力CS(单位:MPa)、压应力层厚度DOL(单位: μm)、内部拉应力CT(单位:MPa)、自玻璃表面起算的深度为 $x\mu\text{m}$ 的部分的压应力值 CS_x (单位:MPa)、自玻璃表面起算的深度为 $x\mu\text{m}$ 的部分的压应力值与板厚 t (mm)的二次方之积 $CS_x \times t^2$ (单位:MPa \cdot mm 2)、压应力值为表面压应力的二分之一时的自玻璃表面起算的深度 d_h (单位: μm)。对于例S-28~S-29和S-31~S-37、S-39、S-42、S-44,通过上述使用株式会社东京仪器制造的双折射成像系统Abrio-IM以及薄片样品的方法,测定CS、DOL、CT、 CS_x 、 $CS_x \times t^2$ 、 d_h 。对于S-38、S-40、S-41、S-43、S-45~S-53,利用折原制作所公司制造的表面应力计FSM-6000测定CS,另外,通过上述使用Abrio-IM以及薄片样品的方法,测定DOL、CT、 CS_x 、 $CS_x \times t^2$ 、 d_h 。将它们的结果示于表中。

[0274] 另外,对于几个例子,一并示出Sc值(单位:MPa \cdot μm)、 ΔCS_{100-90} (单位:MPa/ μm)、 CS_{DOL-20} (单位:MPa)、 ΔCS_{DOL-20} (单位:MPa/ μm)。

[0275] 另外,对于例S-1~S-53的各例,基于玻璃的组成,计算出X、Z值。需要说明的是,对于例S-1~S-13、S-15~S-29和S-31~S-53的各化学强化玻璃,基于化学强化处理前的玻璃组成(化学强化玻璃的基本组成)计算出X、Z值。将它们的结果示于表中。

[0276] <失透温度T>

[0277] 将化学强化前的玻璃粉碎,使用网眼为4mm和网眼为2mm的筛进行分级,利用纯水进行清洗,然后进行干燥,从而得到碎玻璃。将2g~5g碎玻璃载置于铂皿中并在保持于恒定温度的电炉中保持17小时,取出至室温的大气中并进行冷却,然后利用偏振光显微镜观察有无失透,反复进行上述操作,并估算出失透温度T。将其结果示于表1中。在此,失透温度T为T1~T2的记载是指:利用T1表示有失透、利用T2表示无失透。

[0278] <T4>

[0279] 对于化学强化前的玻璃,利用旋转粘度计(依据ASTM C 965-96)测定粘度达到 $10^4\text{dPa} \cdot \text{s}$ 时的温度T4。将结果示于表中。需要说明的是,带有*的数值为计算值。

[0280] <砂上落下试验>

[0281] 接着,对于例S-1~S-13、S-15~S-29和S-31~S-45的各化学强化玻璃以及例S-14、S-30的玻璃,通过以下的试验方法进行砂上落下试验,并测定平均破裂高度(单位:mm)。

[0282] 图3中示出表示砂上落下试验的试验方法的示意图。需要说明的是,在以下的关于砂上落下试验的试验方法的说明中,化学强化玻璃也记载为“玻璃”。

[0283] 首先,将玻璃13(50mm \times 50mm \times 板厚 t (mm))经由海绵双面胶带12(积水化学公司制造的#2310、50mm \times 50mm \times 厚度3mm)贴合在硬质尼龙制的模拟板11(50mm \times 50mm \times 厚度18mm、重量:54g)上,从而制作出测定试样1(总重量:61g)。接着,将1g硅砂22(竹折公司制造的5号硅砂)撒在15cm \times 15cm的尺寸的SUS板21上使其均匀,将所制作的测定试样1以玻璃13朝下的方式从规定高度(落下高度)落下至撒有硅砂22的SUS板21的表面。落下试验以从落下高度为10mm开始、并且每次提高10mm高度的方式实施,将玻璃13破裂时的高度作为破裂高度(单位mm)。对各例实施5~10次落下试验,将落下试验中的破裂高度的平均值作为平均破裂高度(单位:mm)。将它们的结果示于表中。

[0284] 图4中示出对例S-1~S-35的化学强化玻璃或玻璃的DOL(单位: μm)与平均破裂高

度(单位:mm)的关系进行作图而得到的图。

[0285] 图5中示出对例S-1~S-35的化学强化玻璃或玻璃的CT(单位:MPa)与平均破裂高度(单位:mm)的关系进行作图而得到的图。

[0286] 另外,图6中示出对于例S-1~S-35的化学强化玻璃中DOL小于50 μm 的例子,对玻璃的CT(单位:MPa)与平均破裂高度(单位:mm)的关系进行作图而得到的图。

[0287] 图7中示出对例S-1~S-35的化学强化玻璃或玻璃的、表面压应力值CS(单位:MPa)与平均破裂高度(单位:mm)的关系进行作图而得到的图。另外,图8中示出对例S-1~S-35的化学强化玻璃或玻璃的、自玻璃表面起算的深度为90 μm 的部分的压应力值CS₉₀(单位:MPa)与平均破裂高度(单位:mm)的关系进行作图而得到的图。此外,图9中示出对例S-1~S-35的化学强化玻璃或玻璃的、自玻璃表面起算的深度为100 μm 的部分的压应力值CS₁₀₀(单位:MPa)与平均破裂高度(单位:mm)的关系进行作图而得到的图。

[0288] 图10中示出对例S-1~S-35的化学强化玻璃或玻璃的、自玻璃表面起算的深度为100 μm 的部分的压应力值CS₁₀₀(单位:MPa)和板厚t(mm)的二次方之积(CS₁₀₀ × t²)(单位:MPa · mm²)与平均破裂高度(单位:mm)的关系进行作图而得到的图。

[0289] [表1]

No.		例 S-1	例 S-2	例 S-3	例 S-4	例 S-5	例 S-6
样品板厚(mm)		0.55	0.558	0.558	0.558	0.558	0.558
组成成分 摩尔%	SiO ₂	67.58	67.58	67.58	67.58	67.58	67.58
	Al ₂ O ₃	10.08	10.08	10.08	10.08	10.08	10.08
	B ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	P ₂ O ₅	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	Li ₂ O						
	Na ₂ O	14.17	14.17	14.17	14.17	14.17	14.17
	K ₂ O	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	MgO	8.01	8.01	8.01	8.01	8.01	8.01
	CaO	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
	SrO	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	BaO						
	ZnO						
	TiO ₂						
	ZrO ₂	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
	合计	100	100	100	100	100	100
X 值		40738	40738	40738	40738	40738	40738
Z 值		27245	27245	27245	27245	27245	27245
T(℃)		1210-1220	1210-1220	1210-1220	1210-1220	1210-1220	1210-1220
T4(℃)		1263	1263	1263	1263	1263	1263
[0290] 第一阶段 化学强化 条件	KNO ₃ 浓度(重量%)	100	100	100	100	50	40
	NaNO ₃ 浓度(重量%)					50	60
	强化温度(℃)	425	550	450	500	450	450
	强化时间(小时)	4	19	133	40	270	340
第二阶段 化学强化 条件	KNO ₃ 浓度(重量%)						80
	NaNO ₃ 浓度(重量%)						20
	强化温度(℃)						450
	强化时间(小时)						4
[0291] 强化分布	CS(MPa)	1014.0	259.5	586.1	376.1	153.7	408.4
	DOL(μm)	27.7	142.5	109.0	123.3	111.4	104.8
	CT(MPa)	56.8	211.6	223.8	203.7	59.3	88.0
	dh(μm)		76	50	58	53	17
	Sc 值		38911	61103	44740	16568	22306
	CS@DOL120μm(MPa)		46.7	-44.5	8.6	-9.9	-15.4
	CS@DOL110μm(MPa)		66.5	-4.2	35.5	1.6	-4.2
	CS@DOL100μm(MPa)		85.9	39.2	63.3	13.7	9.1
	CS@DOL90μm(MPa)		104.7	85.4	92.0	26.3	20.0
	CS@DOL50μm(MPa)		176.0	294.1	214.0	80.7	69.9
	CS@DOL30μm(MPa)		209.8	408.5	278.1	109.5	118.7
	CS@DOL120μm×(t^2)		14.5	-13.8	2.7	-3.1	-4.8
	CS@DOL110μm×(t^2)		20.7	-1.3	11.1	0.5	-1.3
	CS@DOL100μm×(t^2)		26.7	12.2	19.7	4.3	2.8
	CS@DOL90μm×(t^2)		32.6	26.6	28.7	8.2	6.2
	CS@DOL50μm×(t^2)		54.8	91.6	66.6	25.1	21.8
	CS@DOL30μm×(t^2)		65.3	127.2	86.6	34.1	37.0
砂上落下试验破裂落下高度平均值(mm)		104.0	432.5	420.0	541.0	228.0	270.0
$\Delta CS_{100-90}(\text{MPa}/\mu\text{m})$			1.88	4.63	2.87	1.26	1.08

[0291] [表2]

No.	例 S-7	例 S-8	例 S-9	例 S-10	例 S-11	例 S-12
样品板厚(mm)	0.55	0.55	0.55	0.8	0.8	0.8
组成成分 摩尔%	SiO ₂	68	68	68	68	68
	Al ₂ O ₃	10	10	10	10	10
	B ₂ O ₃					
	P ₂ O ₅					
	Li ₂ O					
	Na ₂ O	8	8	8	8	8
	K ₂ O					
	MgO	14	14	14	14	14
	CaO					
	SrO					
	BaO					
	ZnO					
	TiO ₂					
	ZrO ₂					
合计		100	100	100	100	100
X 值		47832	47832	47832	47832	47832
Z 值		30950	30950	30950	30950	30950
T(℃)		1400 以上				
T4(℃)		※1312	※1312	※1312	※1312	※1312
第一阶段 化学强化 条件	KNO ₃ 浓度(重量%)	80	80	80	80	80
	NaNO ₃ 浓度(重量%)	20	20	20	20	20
	强化温度(℃)	500	500	500	500	500
	强化时间(小时)	578	578	578	578	578
第二阶段 化学强化 条件	KNO ₃ 浓度(重量%)		100	100		100
	NaNO ₃ 浓度(重量%)					
	强化温度(℃)		500	500		500
	强化时间(小时)		1	3		1
强化分布	CS(MPa)	334.6	600.0	588.6	294.1	600.0
	DOL(μm)	110.7	112.0	113.6	127.0	130.0
	CT(MPa)	136.4		163.1	70.5	
	dh(μm)	64		19	56	
	Sc 值					
	CS@DOL120μm(MPa)	-21.6		-12.2	11.6	
	CS@DOL110μm(MPa)	1.6		7.0	29.5	
	CS@DOL100μm(MPa)	26.4		26.8	48.9	
	CS@DOL90μm(MPa)	52.6		47.2	69.6	
	CS@DOL50μm(MPa)	170.2		134.5	162.9	
	CS@DOL30μm(MPa)	234.5		206.9	214.2	
	CS@DOL120μm×(t^2)	-6.5		-3.7	7.4	
	CS@DOL110μm×(t^2)	0.5		2.1	18.9	
	CS@DOL100μm×(t^2)	8.0		8.1	31.3	
	CS@DOL90μm×(t^2)	15.9		14.3	44.5	
	CS@DOL50μm×(t^2)	51.5		40.7	104.2	
	CS@DOL30μm×(t^2)	70.9		62.6	137.1	
砂上落下试验破裂落下高度平均值(mm)		438.0	480.0	576.7	532.0	485.0
$\Delta CS_{100-90}(\text{MPa}/\mu\text{m})$		2.63		2.04	2.07	2.15

[0292]

[0293] [表3]

No.		例 S-13	例 S-14	例 S-15	例 S-16	例 S-17	例 S-18
样品板厚(mm)		0.78	0.825	0.825	0.825	0.825	0.809
组成成分 摩尔%	SiO ₂	67.58	67.58	67.58	67.58	67.58	67.58
	Al ₂ O ₃	10.08	10.08	10.08	10.08	10.08	10.08
	B ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	P ₂ O ₅	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	Li ₂ O						
	Na ₂ O	14.17	14.17	14.17	14.17	14.17	14.17
	K ₂ O	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	MgO	8.01	8.01	8.01	8.01	8.01	8.01
	CaO	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
	SrO	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	BaO						
	ZnO						
	TiO ₂						
	ZrO ₂	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
总计		100	100	100	100	100	100
X 值		40738	40738	40738	40738	40738	40738
Z 值		27245	27245	27245	27245	27245	27245
T(℃)		1210-1220	1210-1220	1210-1220	1210-1220	1210-1220	1210-1220
T4(℃)		1263	1263	1263	1263	1263	1263
第一阶段 化学强化 条件	KNO ₃ 浓度(重量%)	50	无强化处理	100	100	100	70
	NaNO ₃ 浓度(重量%)	50	无强化处理				30
	强化温度(℃)	450		450	450	450	450
	强化时间(小时)	270		4 小时	6 小时		159
第二阶段 化学强化 条件	KNO ₃ 浓度(重量%)						
	NaNO ₃ 浓度(重量%)						
	强化温度(℃)						
	强化时间(小时)						
强化分布	CS(MPa)	208.0	0.0	957.3	920.0	602.8	319.3
	DOL(μm)	118.1	0.0	34.6	46.9	145.5	130.4
	CT(MPa)	67.5	0.0	34.5	59.0	177.3	78.7
	dh(μm)	59		16		67	62
	Sc 值	34238		31334		82538	38312
	CS@DOL120μm(MPa)	-2.4	0.0	0.0		86.6	12.1
	CS@DOL110μm(MPa)	7.4	0.0	0.0		123.7	35.8
	CS@DOL100μm(MPa)	32.5	0.0	0.0		162.3	59.9
	CS@DOL90μm(MPa)	48.0	0.0	0.0		202.4	81.6
	CS@DOL50μm(MPa)	121.8	0.0	0.0		373.8	193.4
	CS@DOL30μm(MPa)	158.4	0.0	104.2		464.3	251.3
	CS@DOL120μm×(t^2)	-1.5	0.0	0.0		58.9	7.9
	CS@DOL110μm×(t^2)	4.5	0.0	0.0		84.2	23.4
	CS@DOL100μm×(t^2)	19.8	0.0	0.0		110.5	39.2
	CS@DOL90μm×(t^2)	29.2	0.0	0.0		137.7	53.4
	CS@DOL50μm×(t^2)	74.1	0.0	0.0		254.4	126.6
	CS@DOL30μm×(t^2)	96.3	0.0	70.9		316.0	164.5
砂上落下试验破裂落下高度平均值(mm)		422.5	139.0	129.0	91.0	449.0	426.0
25mm×25mm 尺寸破碎数(个)							
ΔCS ₁₀₀₋₉₀ (MPa/μm)		1.55				4.00	2.17

[0294]

[表4]

No.		例 S-19	例 S-20	例 S-21	例 S-22	例 S-23	例 S-24
样品板厚(mm)		0.979	0.75	0.75	0.75	0.75	0.8
组成成分 摩尔%	SiO ₂	67.58	64.2	64.2	64.2	64.2	64.48
	Al ₂ O ₃	10.08	8	8	8	8	14.38
	B ₂ O ₃	0.00					5.06
	P ₂ O ₅	0.00					
	Li ₂ O						
	Na ₂ O	14.17	12.5	12.5	12.5	12.5	13.7
	K ₂ O	0.05	4	4	4	4	0.01
	MgO	8.01	10.5	10.5	10.5	10.5	2.31
	CaO	0.06	0.1	0.1	0.1	0.1	0.04
	SrO	0.01	0.1	0.1	0.1	0.1	
	BaO		0.1	0.1	0.1	0.1	
	ZnO						
	TiO ₂						
	ZrO ₂	0.04	0.5	0.5	0.5	0.5	
	合计	100	100	100	100	100	99.98
X 值		40738					39224
Z 值		27245					26120
T(℃)		1210-1220	1154 以下	1154 以下	1154 以下	1154 以下	
T4(℃)		1263	1176	1176	1176	1176	
第一阶段 化学强化 条件	KNO ₃ 浓度(重量%)	50	100	100	100	100	100
	NaNO ₃ 浓度(重量%)	50					
	强化温度(℃)	450	450	450	450	450	450
	强化时间(小时)	217					3hr
第二阶段 化学强化 条件	KNO ₃ 浓度(重量%)						
	NaNO ₃ 浓度(重量%)						
	强化温度(℃)						
	强化时间(小时)						
强化 分布	CS(MPa)	216.0	401.4	322.7	631.4	600.0	1025.0
	DOL(μm)	124.5	90.7	117.2	95.9	150.0	25.5
	CT(MPa)	35.8	54.3	82.3	107.1	200.0	34.9
	dh(μm)	55	29	53	38		
	Sc 值	24747	26914	35176	51737		
	CS@DOL120μm(MPa)	5.2	-45.1	-5.7	-72.9		
	CS@DOL110μm(MPa)	17.8	-34.0	14.9	-45.3		
	CS@DOL100μm(MPa)	31.7	-18.5	37.1	-14.4		
	CS@DOL90μm(MPa)	46.9	1.3	60.8	21.4		
	CS@DOL50μm(MPa)	116.7	118.8	169.0	231.3		
	CS@DOL30μm(MPa)	155.5	195.3	229.0	377.7		
	CS@DOL120μm×(t^2)	4.9	-25.4	-3.2	-41.0		
	CS@DOL110μm×(t^2)	17.1	-19.1	8.4	-25.5		
	CS@DOL100μm×(t^2)	30.4	-10.4	20.9	-8.1		
	CS@DOL90μm×(t^2)	44.9	0.7	34.2	12.0		
	CS@DOL50μm×(t^2)	111.8	66.8	95.1	130.1		
	CS@DOL30μm×(t^2)	149.0	109.9	128.8	212.5		
砂上落下试验破裂落下高度平均值(mm)		401.0	172.0	370.0	203.0	390.0	94.0
25mm×25mm 尺寸破碎数(个)		2					
$\Delta CS_{100-90}(\text{MPa}/\mu\text{m})$		1.51	1.98	2.38	3.57		

[0296]

[表5]

No.		例 S-25	例 S-26	例 S-27	例 S-28	例 S-29	例 S-30
样品板厚(mm)		0.8	0.817	0.843	0.6	0.6	1.1
组成成分 摩尔%	SiO ₂	64.48	56.12	56.12	70	70	64.5
	Al ₂ O ₃	14.38	17.18	17.18	6	6	12
	B ₂ O ₃	5.06			0	0	0
	P ₂ O ₅		6.84	6.84			
	Li ₂ O				16	16	12.8
	Na ₂ O	13.7	16.77	16.77	4	4	5.5
	K ₂ O	0.01	0.30	0.30	0	0	3.4
	MgO	2.31	2.66	2.66	2	2	0
	CaO	0.04			0	0	0
	SrO				0	0	0
	BaO				0	0	0
	ZnO						
	TiO ₂						
	ZrO ₂				2	2	1.8
合计		99.98	99.88	99.88	100	100	100
X 值		39224	29493	29493	45332	45332	41611
Z 值		26120	19516	19516	30859	30859	28306
T(℃)					1000 以下	1000 以下	1000-1050
T4(℃)					1037	1037	1063
第一阶段 化学强化 条件	KNO ₃ 浓度(重量%)	80	99.5	50			无强化处理
	NaNO ₃ 浓度(重量%)	20	0.5	50	100	100	无强化处理
	强化温度(℃)	450	400	450			
	强化时间(小时)	230hr	2	20			
第二阶段 化学强化 条件	KNO ₃ 浓度(重量%)			96			
	NaNO ₃ 浓度(重量%)						
	强化温度(℃)			400			
	强化时间(小时)			0.33			
强化分布	CS(MPa)	430	1000	887	360	300	0
	DOL(μm)	139	21	94.3	102	150	0
	CT(MPa)	133.0	27.1	45.0			
	dh(μm)	70		7			
	Sc 值	62383		28077			
	CS@DOL120μm(MPa)	74.8		-37.5			0
	CS@DOL110μm(MPa)	100.3		-24.0			0
	CS@DOL100μm(MPa)	94.8		-9.2			0
	CS@DOL90μm(MPa)	156.9		7.4			0
	CS@DOL50μm(MPa)	263.9		96.6			0
	CS@DOL30μm(MPa)	343.0		154.4			0
	CS@DOL120μm×(t^2)	47.9		-26.6			0
	CS@DOL110μm×(t^2)	64.2		-17.1			0
	CS@DOL100μm×(t^2)	60.7		-6.6			0
	CS@DOL90μm×(t^2)	100.4		5.2			0
	CS@DOL50μm×(t^2)	168.9		68.6			0
	CS@DOL30μm×(t^2)	219.5		109.7			0
砂上落下试验破裂落下高度平均值(mm)		514.0	136.0	150.0	129.0	436.0	158.0
$\Delta CS_{100-90}(\text{MPa}/\mu\text{m})$		6.21		1.66			
CS _{DOL-20} (MPa)				34.3			
$\Delta CS_{DOL-20}(\text{MPa}/\mu\text{m})$				1.72			

[0298]

[表6]

No.		例 S-31	例 S-32	例 S-33	例 S-34	例 S-35
样品板厚(mm)		1.1	0.8	0.8	0.6	0.6
组成成分 摩尔%	SiO ₂	64.5	64.5	64.5	65.67	65.67
	Al ₂ O ₃	12	12	12	11.67	11.67
	B ₂ O ₃	0	0	0	0.41	0.41
	P ₂ O ₅					
	Li ₂ O	12.8	12.8	12.8	10.69	10.69
	Na ₂ O	5.5	5.5	5.5	9.60	9.60
	K ₂ O	3.4	3.4	3.4	0.07	0.07
	MgO	0	0	0	0.00	0.00
	CaO	0	0	0	0.83	0.83
	SrO	0	0	0	0.00	0.00
	BaO	0	0	0		
	ZnO					
	TiO ₂					
	ZrO ₂	1.8	1.8	1.8	1.07	1.07
合计		100	100	100	100	100
X 值		41611	41611	41611	42387	42387
Z 值		28306	28306	28306	28937	28937
T(℃)		1000-1050	1000-1050	1000-1050		
T4(℃)		1063	1063	1063		
第一阶段 化学强化 条件	KNO ₃ 浓度(重量%)		95	95	95	95
	NaNO ₃ 浓度(重量%)	100	5	5	5	5
	强化温度(℃)	425	380	380	380	380
	强化时间(小时)	6	8	15	8	15
第二阶段 化学强化 条件	KNO ₃ 浓度(重量%)					
	NaNO ₃ 浓度(重量%)					
	强化温度(℃)					
	强化时间(小时)					
强化 分布	CS(MPa)	300	432.0	339.4	457.4	452.6
	DOL(μm)	150	100.7	129.5	116.6	118.6
	CT(MPa)		34.3	41.5	55.5	50.4
	dh(μm)		6.5	13.5	4	4.5
	Sc 值					
	CS@DOL120μm(MPa)		-12.6	4.4	-4.5	-2.9
	CS@DOL110μm(MPa)		-8.4	12.1	4.3	3.9
	CS@DOL100μm(MPa)		4.2	18.1	11.1	11.8
	CS@DOL90μm(MPa)		9.4	27.8	18.5	17.7
	CS@DOL50μm(MPa)		56.8	67.3	59.7	45.9
	CS@DOL30μm(MPa)		92.0	90.2	84.2	59.0
	CS@DOL120μm×(t^2)		-8.1	2.8	-1.6	-1.1
	CS@DOL110μm×(t^2)		-5.4	7.8	1.6	1.4
	CS@DOL100μm×(t^2)		2.7	11.6	4.0	4.2
	CS@DOL90μm×(t^2)		6.0	17.8	6.6	6.4
	CS@DOL50μm×(t^2)		36.4	43.1	21.5	16.5
	CS@DOL30μm×(t^2)		58.9	57.7	30.3	21.2
砂上落下试验破裂落下高度平均值(mm)		548.0	256.0	222.0	232.0	204.0
$\Delta CS_{100-90}(\text{MPa}/\mu\text{m})$			0.52	0.97	0.74	0.59
CS _{DOL-20} (MPa)			18.6	14.1	13.9	12.7
$\Delta CS_{DOL-20}(\text{MPa}/\mu\text{m})$			0.93	0.70	0.70	0.64

[0300]

[表7]

No.		例 S-36	例 S-37	例 S-38	例 S-39	例 S-40
样品板厚(mm)		0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
组成成分 摩尔%	SiO ₂	70	70	70	70	70
	Al ₂ O ₃	10	10	10	10	10
	B ₂ O ₃					
	P ₂ O ₅					
	Li ₂ O	10	10	10	10	10
	Na ₂ O	3	3	3	3	3
	K ₂ O	1	1	1	1	1
	MgO	5	5	5	5	5
	CaO					
	SrO					
	BaO					
	ZnO					
	TiO ₂					
	ZrO ₂	1	1.00	1.00	1	1
合计		100	100	100	100	100
X 值		46133	46133	46133	46133	46133
Z 值		30766	30766	30766	30766	30766
T(℃)		1194-1200	1194-1200	1194-1200	1194-1200	1194-1200
T4(℃)		1211	1211	1211	1211	1211
第一阶段 化学强化 条件	KNO ₃ 浓度(重量%)	100	98	98	98	96.5
	NaNO ₃ 浓度(重量%)		2	2	2	3.5
	强化温度(℃)	450	400	450	450	450
	强化时间(小时)	6	6	6	6	6
第二阶段 化学强化 条件	KNO ₃ 浓度(重量%)					
	NaNO ₃ 浓度(重量%)	100	100	100	100	100
	强化温度(℃)	425	425	425	425	425
	强化时间(小时)	5	1	3	3.25	2.5
强化分布	CS(MPa)	416	298	537	310	484
	DOL(μm)	124	115	127	124	130
	CT(MPa)	-61	-69	-61	-73	-77
	dh(μm)					
	Sc 值	31703	34235	27916	32402	32098
	CS@DOL120μm(MPa)					
	CS@DOL110μm(MPa)					
	CS@DOL100μm(MPa)	22.8	16.5	23.5	26.0	29.2
	CS@DOL90μm(MPa)	36.9	28.9	31.8	38.4	40.0
	CS@DOL50μm(MPa)					
	CS@DOL30μm(MPa)					
	CS@DOL120μm×(t^2)					
	CS@DOL110μm×(t^2)					
	CS@DOL100μm×(t^2)	14.6	10.5	15.0	16.7	18.7
	CS@DOL90μm×(t^2)	23.6	18.5	20.4	24.6	25.6
	CS@DOL50μm×(t^2)					
	CS@DOL30μm×(t^2)					
砂上落下试验破裂落下高度平均值(mm)		488.0	413.0	460.0	478.0	496.7
25mm×25mm 尺寸破碎数(个)		4	2	2	12	6
$\Delta CS_{100-90}(\text{MPa}/\mu\text{m})$		1.41	1.25	0.83	1.24	1.08
CS _{DOL-20} (MPa)		21.4	25.0	17.3	20.5	16.4
$\Delta CS_{DOL-20}(\text{MPa}/\mu\text{m})$		1.07	1.25	0.86	1.02	0.82

[0302]

[表8]

No.		例 S-41	例 S-42	例 S-43	例 S-44	例 S-45
样品板厚(mm)		0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
组成成分 摩尔%	SiO ₂	70	70	70	70	70
	Al ₂ O ₃	10	10	10	10	10
	B ₂ O ₃					
	P ₂ O ₅					
	Li ₂ O	10	10	10	10	10
	Na ₂ O	3	3	3	3	3
	K ₂ O	1	1	1	1	1
	MgO	5	5	5	5	5
	CaO					
	SrO					
	BaO					
	ZnO					
	TiO ₂					
	ZrO ₂	1	1	1	1	1.00
合计		100	100	100	100	100
X 值		46133	46133	46133	46133	46133
Z 值		30766	30766	30766	30766	30766
T(℃)		1194-1200	1194-1200	1194-1200	1194-1200	1194-1200
T4(℃)		1211	1211	1211	1211	1211
第一阶段 化学强化 条件	KNO ₃ 浓度(重量%)	95		95	92.5	90
	NaNO ₃ 浓度(重量%)	5	100	5	7.5	10
	强化温度(℃)	450	425	450	450	450
	强化时间(小时)	6	1.5	7.5	2.5	1.5
第二阶段 化学强化 条件	KNO ₃ 浓度(重量%)		95			
	NaNO ₃ 浓度(重量%)	100	5			
	强化温度(℃)	425	450			
	强化时间(小时)	2	6			
强化 分布	CS(MPa)	554	469	691		715
	DOL(μm)	149	173	164	129	120
	CT(MPa)	-83	-77	-44	-73	-55
	dh(μm)					
	Sc 值	38570	29319	18731	34849	33479
	CS@DOL120μm(MPa)					
	CS@DOL110μm(MPa)					
	CS@DOL100μm(MPa)	41.0	51.7	37.8	34.2	27.0
	CS@DOL90μm(MPa)	52.3	55.3	42.0	47.6	42.0
	CS@DOL50μm(MPa)					
	CS@DOL30μm(MPa)					
	CS@DOL120μm×(t^2)					
	CS@DOL110μm×(t^2)					
	CS@DOL100μm×(t^2)	26.2	33.1	24.2	21.9	17.3
	CS@DOL90μm×(t^2)	33.5	35.4	26.9	30.5	26.9
	CS@DOL50μm×(t^2)					
	CS@DOL30μm×(t^2)					
砂上落下试验破裂落下高度平均值(mm)		509.0	360.0	456.0	313.0	406.0
25mm×25mm 尺寸破碎数(个)		322	2	2	6	2
$\Delta CS_{100-90}(\text{MPa}/\mu\text{m})$		1.14	0.36	0.42	1.34	1.50
CS _{DOL-20} (MPa)		17.2	10.6	14.6	23.0	27.0
$\Delta CS_{DOL-20}(\text{MPa}/\mu\text{m})$		0.86	0.53	0.73	1.15	1.35

[0304]

[表9]

No.	例 S-46	例 S-47	例 S-48	例 S-49	例 S-50	例 S-51	例 S-52	例 S-53
样品板厚(mm)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
组成成分 摩尔%	SiO ₂	69	69	69	69	70	70	70
	Al ₂ O ₃	9	9	9	9	8	8	8
	B ₂ O ₃							
	P ₂ O ₅							
	Li ₂ O	9.5	10	10	10	8	8	8
	Na ₂ O	4.5	5	5	5	5	5	5
	K ₂ O	1	1	1	1	1	1	1
	MgO	6	6	6	6	7	7	7
	CaO					0.2	0.2	0.2
	SrO							
	BaO							
	ZnO							
	TiO ₂	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
	ZrO ₂	1	1.00	1.00	1	1	1	1
	合计	100.04	100.04	100.04	100.04	100	100	100
X 值	45856	45856	45856	45856	45114	45114	45114	45114
Z 值	30462	30462	30462	30462	29915	29915	29915	29915
T(℃)	1116-1130	1116-1130	1116-1130	1116-1130	1090-1100	1090-1100	1090-1100	1090-1100
T4(℃)	1163	1163	1163	1163	1159	1159	1159	1159
第一阶段 化学强化 条件	KNO ₃ 浓度(重量%)							
	NaNO ₃ 浓度(重量%)	100	100	100	100	100	100	100
	强化温度(℃)	450	450	450	450	450	450	450
	强化时间(小时)	1	1	1	1	1	1	1
第二阶段 化学强化 条件	KNO ₃ 浓度(重量%)	100	99	98	95	100	99	98
	NaNO ₃ 浓度(重量%)		1	2	5		1	2
	强化温度(℃)	450	450	450	450	450	450	450
	强化时间(小时)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
强化分布	CS(MPa)	910	862	859	792	885	851	821
	DOL(μm)	149	143	147	142	134	139	135
	CT(MPa)	56	63	57	67	48	49	49
	dh(μm)							
	Sc 值	23020	29456	24529	32824	19597	20477	20660
	CS@DOL120μm(MPa)	22.1	25.3	22.0	21.0	9.5	10.7	12.0
	CS@DOL110μm(MPa)	29.9	32.7	30.0	33.6	16.7	19.1	17.6
	CS@DOL100μm(MPa)	39.5	43.9	41.3	48.1	23.6	27.3	27.6
	CS@DOL90μm(MPa)	46.9	54.2	49.8	60.3	31.2	35.5	37.6
	CS@DOL50μm(MPa)	79.0	101.5	84.4	119.0	59.7	67.6	74.8
	CS@DOL30μm(MPa)	88.3	121.7	94.3	152.1	68.8	77.5	91.0
	CS@DOL120μm×(t^2)	14.2	16.2	14.1	13.5	6.1	6.9	7.7
	CS@DOL110μm×(t^2)	19.1	20.9	19.2	21.5	10.7	12.2	11.3
	CS@DOL100μm×(t^2)	25.3	28.1	26.4	30.8	15.1	17.5	17.7
	CS@DOL90μm×(t^2)	30.0	34.7	31.9	38.6	19.9	22.7	24.1
	CS@DOL50μm×(t^2)	50.6	65.0	54.0	76.1	38.2	43.3	47.9
	CS@DOL30μm×(t^2)	56.5	77.9	60.3	97.3	44.1	49.6	58.3
	砂上落下试验破裂落下高度平均值(mm)							
	25mm×25mm 尺寸破碎数(个)	2	2	2	2	2	2	2
	ΔCS ₁₀₀₋₉₀ (MPa/μm)	0.74	1.03	0.85	1.22	0.76	0.82	1.00
	CS _{DOL-20} (MPa)	13.8	19.6	15.3	19.0	13.6	13.5	15.1
	ΔCS _{DOL-20} (MPa/μm)	0.69	0.98	0.77	0.95	0.68	0.68	0.76

[0306]

[0307] 根据表1~9以及图4~6的结果,了解到:在DOL为0~50μm附近的区域中,具有随着DOL增大而平均破裂高度略微降低的倾向。另外,可知:在DOL小于50μm的区域中,具有CT越大则平均破裂高度越低的倾向。另一方面,了解到:在DOL为100μm以上的例子中,具有平均破裂高度升高的倾向。

[0308] 根据图7~9可知,平均破裂高度与CS的相关性小,平均破裂高度与内部的压应力CS₉₀、CS₁₀₀的相关性高。可知:CS₉₀超过30MPa、CS₁₀₀超过20MPa时,平均破裂高度为约300mm以

上,能够实现大幅的强度提高。

[0309] 根据图10可知,平均破裂高度与 $CS_{100} \times t^2$ 的相关性高。可知: $CS_{100} \times t^2$ 超过 $5\text{MPa} \cdot \text{mm}^2$ 时,平均破裂高度为约300mm以上,能够实现大幅的强度提高。

[0310] <压头压入试验>

[0311] 对于具有 $25\text{mm} \times 25\text{mm} \times$ 板厚 t (mm) 的尺寸的例S-19以及例S-36 ~ S-53的化学强化玻璃,通过使用金刚石压头将3kgf ~ 10kgf的载荷保持15秒的压头压入试验而使化学强化玻璃破坏,并测量破坏后的化学强化玻璃的破碎数,所述金刚石压头具有60度的相对面夹角的压头角度。将它们的结果示于表4和表7 ~ 9中。

[0312] <产生损伤后或未产生损伤时的四点弯曲试验>

[0313] 在与例S-1相同的条件下通过浮法制作具有与例S-1相同的玻璃组成、厚度为 $1.1\text{mm} \sim 1.3\text{mm}$ 的玻璃板。对所得到的平板玻璃进行切割、磨削,最后将双面加工成镜面,从而得到纵向 $5\text{mm} \times$ 横向 $40\text{mm} \times$ 厚度 1.0mm 的板状玻璃。然后,在表10的例4PB-1 ~ 4PB-6的栏中所示的各化学强化条件下进行化学强化处理,从而制作出例4PB-1 ~ 4PB-6的各化学强化玻璃。

[0314] 另外,在与例S-7相同的条件下通过铂坩埚熔融而制作具有与例S-7相同玻璃组成的玻璃块。对所得到的玻璃块进行切割、磨削,最后将双面加工成镜面,从而得到纵向 $5\text{mm} \times$ 横向 $40\text{mm} \times$ 厚度 0.8mm 的板状玻璃。然后,在下述表10的例4PB-7 ~ 4PB-9的栏中所示的各化学强化条件下进行化学强化处理,从而制作出例4PB-7 ~ 4PB-9的各化学强化玻璃。

[0315] 需要说明的是,表10中的强化温度(单位:°C)是指化学强化处理时的熔融盐的温度。另外,盐浓度表示在化学强化处理时所使用的熔融盐中的以重量基准计的 KNO_3 的比例 $= (\text{KNO}_3 / (\text{KNO}_3 + \text{Na}_2\text{O})) \times 100$ (单位:%)。另外,强化时间表示在熔融盐中的玻璃的浸渍时间(单位:小时)。

[0316] 另外,对于例4PB-1 ~ 4PB-9的各化学强化玻璃,利用折原制作所公司制造的表面应力计FSM-6000以及附带程序FsmV测定表面压应力(CS、单位:MPa)以及压应力层厚度(DOL、单位: μm)。另外,基于所得到的CS和DOL,计算出内部拉应力(CT、单位:MPa)。将它们的结果示于表10和表11中。

[表 10]

No.	板厚	强化温度 1	盐浓度 1	强化时间 1	强化温度 2	盐浓度 2	强化时间 2	CS	DOL	CT	dh
例 4PB-1	1.0	550	80	18				239	138	66.7	
例 4PB-2	1.0	550	100	13				352	127	82.9	
例 4PB-3	1.0	550	80	37				185	162	71.6	
例 4PB-4	1.0	500	100	40				475	153	161	
例 4PB-5	1.0	450	50	4				270	26	9.8	13
例 4PB-6	1.0	550	80	6				320	91	43.9	
例 4PB-7	0.8	500	80	578				294	127	70	56
例 4PB-8	0.8	500	80	578	500	100	1	655	124	86	13.5
例 4PB-9	0.8	500	80	578	500	100	3	647	140	113	22

[0318] 对于例4PB-1 ~ 4PB-9的各化学强化玻璃,以0.5kgf、1kgf、1.5kgf或2kgf的载荷将金刚石压头(相对面夹角的压头角度:110°)按压15秒,由此使玻璃表面产生损伤。接着,在下跨距为30mm、上跨距为10mm、十字头速度为0.5mm/分钟的条件下进行四点弯曲试验,测定

各产生损伤条件下的断裂应力(MPa)。将进行未产生损伤时的四点弯曲试验以及各压头压入载荷时的四点弯曲试验的情况下断裂应力值(抗弯强度、单位:MPa)示于表11和图11中。需要说明的是,图11中,(a)~(i)分别示出对于例4PB-1~4PB-9的各化学强化玻璃的试验结果。

[表 11]

	例 4PB-1	例 4PB-2	例 4PB-3	例 4PB-4	例 4PB-5	例 4PB-6	例 4PB-7	例 4PB-8	例 4PB-9
CS	239	352	185	475	270	320	294	655	647
DOL	138	127	162	153	26	91	127	124	140
CT	66.7	82.9	71.6	160.5	9.8	43.9	70	86	113
dh					13		56.0	13.5	22.0
未产生损伤时的抗弯强度 MPa	254	465	223	654	526	400	346	646	653
0.5kgf 产生损伤时的抗弯强度 MPa	253	450	222	634	86	403	340	459	616
1 kgf 产生损伤时的抗弯强度 MPa	257	493	221	624	69	301	339	335	344
2 kgf 产生损伤时的抗弯强度 MPa	254	480	222	613	52	0	311	281	330

[0319]

[0320] 图12中示出对未产生损伤时的断裂强度与CS的关系进行作图而得到的图。根据图12可知,CS为300MPa以上时,未产生损伤时的断裂强度能够达到350MPa以上。智能手机、平板电脑落下时,在保护玻璃表面产生拉应力,其大小达到约350MPa。因此,期望CS为300MPa以上。图13中示出对例4PB-1~4PB-9的2kgf产生损伤时的断裂强度与DOL的关系进行作图而得到的图。对于DOL为100μm以上的化学强化玻璃而言,即使利用金刚石压头(相对面夹角

的压头角度:110°)以2kgf产生损伤后,断裂强度也为200MPa以上,即使以较高载荷产生损伤后,也保持较高的断裂强度,表示即使在带有损伤的状态下作为保护玻璃也具有较高的可靠性。DOL优选为100μm以上、更优选为110μm以上、进一步优选为120μm以上、特别优选为130μm以上。

[0321] 根据上述结果可知,CS₉₀大于30MPa、CS₁₀₀大于20MPa并且CS₁₀₀ × t²大于5MPa · mm²时,对于砂上落下试验,能够实现明确的强度提高。另外,CS₉₀大于50MPa、CS₁₀₀大于30MPa并且CS₁₀₀ × t²大于7MPa · mm²时,对于砂上落下试验,能够实现大幅的强度提高。另外可知,CS大于300MPa时,断裂强度充分地超过350MPa,能够实现足以作为保护玻璃的断裂强度。

[0322] 图14中示出板厚1mm的假想的化学强化玻璃的应力分布。另外,在表12中示出各自分布的CS、DOL、CT、Sc、St。图14和表12的强化分布通过下式制作。

$$F(x) = \alpha + ERFC(\beta \times x) - CT$$

[0324] 需要说明的是,x为自玻璃表面起算的深度、函数ERFC(c)为互补误差函数。常数α、β的值示于表12中。

[0325] [表12]

	α	β	CS MPa	DOL μm	CT MPa	CS90 MPa	CS100 MPa	压应力层的面积 Sc MPa · μm	内部拉应力层的面积 St MPa · μm
分布 1	344	0.009	300	120	43.6	43.1	26.3	30000	30200
分布 2	398	0.0096	350	115	47.1	41.1	22.3	33300	33400
分布 3	458	0.0091	400	119	57.6	55.5	33.2	39600	40000
分布 4	511	0.0095	450	116	60.9	54.9	30.7	43100	42900

[0327] 根据上述结果预测具有这些分布的化学强化玻璃对于砂上落下试验以及端面弯曲能够实现高的强度。预测越是引入了较高的CS值以及较高的CS₉₀、CS₁₀₀的化学强化玻璃,则强度越高,根据表12可知,本发明的化学强化玻璃的Sc值为约30000MPa · μm以上。此时,如上所述,St值为与Sc值相等的值。期望万一发生破坏时玻璃成为更安全的破碎,因此,期望后述的St极限值为较大的值。

[0328] <X、Y、Z值与玻璃的破碎数的关系>

[0329] 为了对玻璃组成与化学强化玻璃的破碎性的关系进行评价,利用各种化学强化条件制作了具有各种St值的化学强化玻璃,并对破坏时的破碎数与St值的关系进行了考察。具体而言,在各种化学强化处理条件下对25mm × 25mm × 厚度t (mm)的玻璃进行化学强化处理以使得内部拉应力面积(St;单位MPa · μm)变化,从而制作了具有各种内部拉应力面积(St;单位MPa · μm)的化学强化玻璃。然后,将破碎数为10个时的内部拉应力面积(St;单位MPa · μm)规定为St极限值,另外,将破碎数为10个时的内部拉伸应力CT(单位:MPa)规定为CT极限值。在破碎数跳过10个的情况下,使用Stn值和Stm值并且通过下式规定St极限值,Stn值为破碎数小于10个时的最大破碎数为n个时的St值,Stm值为破碎数超过10个时的最小破碎数为m个时的St值。

$$St\text{极限值} = St_n + (10-n) \times (St_m - St_n) / (m-n)$$

[0331] 另外,在破碎数跳过10个的情况下,使用CTn值和CTm值并且通过下式规定CT极限值,CTn值为破碎数小于10个时的最大破碎数为n个时的CT值,CTm值为破碎数超过10个时的最小破碎数为m个时的CT值。

[0332] CT极限值=CT_n+(10-n) × (CT_m-CT_n) / (m-n)

[0333] 需要说明的是,St值和CT值使用St_F、CT_F或者St_A、CT_A以下述方式定义,St_F、CT_F为利用折原制作所公司制造的表面应力计FSM-6000进行测定并利用附带程序FsmV进行分析而得到的值,St_A、CT_A为通过使用双折射成像系统Abrio-IM以及薄片化样品的测定而得到的值。

[0334] St=St_F=1.515×St_A

[0335] CT=CT_F=1.28×CT_A

[0336] 在此,CTF是与利用FsmV进行分析而得到的值CT_CV相等的值。

[0337] 图15和表13中示出t为1mm时的测定例。图15中示出St极限以及CT极限的测定例,(a)是示出板厚(t)为1mm时的内部拉应力层的面积St(MPa·μm)与破碎数的关系的图,(b)是(a)中的由虚线包围的部分的放大图。另外,(c)是示出板厚(t)为1mm时的内部拉应力CT(MPa)与破碎数的关系的图,(d)是(c)中的由虚线包围的部分的放大图。(b)的StL10以及(d)的CTL10分别表示破碎数为10个时的内部拉应力面积(St;单位MPa·μm)以及内部拉应力(CT;单位MPa)。

[0338] [表13]

熔融盐	浓度(%)	温度(℃)	时间 (小时)	t/μm	CS/MPa	DOL/μm	CT/MPa	内部拉应力层的 面积 St MPa · μm	碎片数	
[0339]	KNO ₃	100	450	4.00	1010	957.3	34.6	33.1	31129	2
	KNO ₃	100	450	7.17	1010	904.3	48.0	41.3	37524	2
	KNO ₃	100	450	7.58	1010	915.0	48.5	42.7	38775	7
	KNO ₃	100	450	8.00	1010	905.1	50.2	43.6	39432	8
	KNO ₃	100	450	8.00	1020	901.6	52.7	45.7	41460	11
	KNO ₃	100	450	9.00	1020	889.2	54.7	48.0	43398	27
	KNO ₃	100	450	10.00	1020	880.0	52.5	50.2	45312	83

[0340] St极限值、CT极限值越大的玻璃,越是改善了破碎性的玻璃。需要说明的是,St极限值、CT极限值是用于表示破碎性的程度的指标,并非规定破碎模式的容许极限。

[0341] 与上述方法同样地,求出St极限值。示于表14~15中。

[0342] 将对于化学强化前的玻璃测定杨氏模量E(单位;GPa)、通过DCDC法测定断裂韧性值K_{1c}(单位;MPa·m^{1/2})的结果一并示于表14~15中。

[0343] 需要说明的是,杨氏模量E通过超声波脉冲法(JIS R1602)进行测定。

[0344] 另外,对于断裂韧性值而言,参考M.Y.He,M.R.Turner和A.G.Evans,Acta Metall.Mater.43(1995)3453中记载的方法通过DCDC法并且使用图16所示的形状的样品以及Orientech公司制造的Tensilon UTA-5kN测定如图17所示的、示出应力扩大系数K₁(单位:MPa·m^{1/2})与裂纹扩展速度v(单位:m/s)的关系的K₁-v曲线,对所得到的Region III的数据利用一阶方程进行回归、外推,将0.1m/s的应力扩大系数K₁作为断裂韧性值K_{1c}。

[0345] 对于例CT-1~CT-27的各例,基于化学强化前的玻璃的组成(化学强化玻璃的基本组成),由下式计算出X、Y、Z值。将它们的结果示于表14~15中。

[0346] X=SiO₂×329+Al₂O₃×786+B₂O₃×627+P₂O₅×(-941)+Li₂O×927+Na₂O×47.5+K₂O×(-371)+MgO×1230+CaO×1154+SrO×733+ZrO₂×51.8

[0347] $Y = SiO_2 \times 0.00884 + Al_2O_3 \times 0.0120 + B_2O_3 \times (-0.00373) + P_2O_5 \times 0.000681 + Li_2O \times 0.00735 + Na_2O \times (-0.00234) + K_2O \times (-0.00608) + MgO \times 0.0105 + CaO \times 0.00789 + SrO \times 0.00752 + BaO \times 0.00472 + ZrO_2 \times 0.0202$

[0348] $Z = SiO_2 \times 237 + Al_2O_3 \times 524 + B_2O_3 \times 228 + P_2O_5 \times (-756) + Li_2O \times 538 + Na_2O \times 44.2 + K_2O \times (-387) + MgO \times 660 + CaO \times 569 + SrO \times 291 + ZrO_2 \times 510$

[0349] 对于例CT-1、CT-5、CT-7 ~ CT-12、CT-14 ~ CT-19以及CT-21 ~ CT-24的化学强化玻璃,将对厚度t为1mm时的St极限与X值的关系进行作图而得到的图示于图18中,将对厚度t为1mm时的St极限与Z值的关系进行作图而得的图示于图19中,将对厚度t为1mm时的St极限与杨氏模量的关系进行作图而得到的图示于图20中,将对X值与Z值的关系进行作图而得到的图示于图21中。

[0350] [表14]

摩尔%	例 CT-1	例 CT-2	例 CT-3	例 CT-4	例 CT-5	例 CT-6	例 CT-7	例 CT-8	例 CT-9	例 CT-10	例 CT-11	例 CT-12	例 CT-13
SiO ₂	64	62	58	54	58	58	62	62	64	64	64.4	64.48	56.12
Al ₂ O ₃	12	12	12	12	15	14	12	12	12	12	6	14.38	17.18
B ₂ O ₃		2				2	4					5.06	
P ₂ O ₅								4					6.84
Li ₂ O	16	16	16	16	19	18	16	16	16	16			
Na ₂ O											12	13.7	16.77
K ₂ O											4	0.01	0.30
MgO	6	6	6	8	6	6	4	4			11	2.31	2.66
CaO			6	8					6		0.1	0.04	
SrO										6	0.1		
BaO													
ZrO ₂	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2.5		
合计	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100.1	99.98	99.88
E	90.3	89.0	95.7	96.9	92.2	90.8	86.4	83.4	90.9	89.4	78.0	68.9	64.0
K _{IC}	0.92	0.91	0.93		0.93	0.92	0.88				0.76	0.71	0.69
StA 极限	33852			37356		32998	29460	35501	34245				
StF 极限										39443	40926		
St 极限	51286			56594		49992	44632	53785	51880	39443	40926		
X 值	52804	53400	57754	61206	55969	55510	52194	45922	52348	49822	38838	39224	29493
Y 值	0.93	0.91	0.93	0.93	0.94	0.91	0.88	0.89	0.92	0.91	0.76	0.72	0.69
Z 值	35044	35026	37036	38546	36808	36202	34162	30226	34498	32830	26010	26120	19516

[0352] [表15]

摩尔%	例 CT-14	例 CT-15	例 CT-16	例 CT-17	例 CT-18	例 CT-19	例 CT-20	例 CT-21	例 CT-22	例 CT-23	例 CT-24	例 CT-25	例 CT-26	例 CT-27
SiO ₂	68	68	68	68	68	68	68	60	50	60	58	71.1	68.0	68.0
Al ₂ O ₃	10	10	10	10	10	10	10	20	30	20	18	1.1	10.0	10.0
B ₂ O ₃														
P ₂ O ₅											4			
Li ₂ O										10	10			
Na ₂ O	12	10	8	14	14	14	14	10	10	10	10	12.4	12.0	10.0
K ₂ O	6	12										0.2		
MgO	4		14	8				10	10			6.9	10.0	12.0
CaO					8							8.3		
SrO						8								
BaO							8							
ZrO ₂														
合计	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100.0	100.0	100.0
E	70.9	66.9	80.9	72.0	75.3	74.4	72.6	86.0	99.1	83.3		71.9		
K _{IC}	0.69	0.63	0.84	0.78	0.75	0.75	0.73	0.89	0.87			0.75		
StA 极限			30901	28014				32109						
StF 极限	33852	25829	48877	39917	38987	35159		49249	51622	44950	40463		43266	
St 极限	33852	25829	48877	39917	38987	35159		49249	51622	44950	40463		43266	
X 值	33496	26255	47832	40737	40129	36761	30897	48235	52805	45205	39211	42834	43102	45467
Y 值	0.70	0.62	0.85	0.77	0.75	0.75	0.73	0.85	0.88	0.82	0.78	0.75	0.80	0.82
Z 值	22204	17154	30950	27255	26527	24303	21975	31742	34612	30522	25976	27172	28486	29718

[0354] 根据表14~15以及图18~21的结果可知,X值和Z值与1mm时的St极限高精度地相关,是高精度地表示化学强化玻璃破坏时的破碎性的参数。另外可知,X值和Z值越大,则St极限越大。在此,化学强化玻璃的St极限越大,表示即使化学强化玻璃发生破坏也成为破碎数少、更安全的破坏。例如,如果是X值为30000以上并且Z值为20000以上的化学强化玻璃,则可以说能够实现即使对于St极限大于30000MPa、例如如上所述Sc或St为30000MPa以上的1mm的高强度化学强化玻璃的例子而言,玻璃的破坏时的破碎数也充分少且安全性更高的玻璃。

[0355] 以下述方式制作玻璃以使得达到表16~20的例2-1~2-53所示的以氧化物基准的摩尔百分率表示的各玻璃组成。适当选择氧化物、氢氧化物、碳酸盐或硝酸盐等通常使用的玻璃原料,进行称量以使得以玻璃计为1000g。接着,将混合后的原料放入铂坩埚中,投入1500℃~1700℃的电阻加热式电炉中并熔融约3小时,进行脱泡、均质化。将所得到的熔融玻璃浇注到模具材料中,在玻璃化转变温度+50℃的温度下保持1小时,然后以0.5℃/分钟的速度冷却至室温,从而得到玻璃块。对所得到的玻璃块进行切割、磨削、研磨加工,并进行下述测定。

[0356] 密度测定利用液体中称量法(JISZ8807固体的密度和比重的测定方法)进行。

[0357] 线性膨胀系数α以及玻璃化转变温度Tg测定依据JISR3102“玻璃的平均线性膨胀系数的试验方法”的方法进行测定。

[0358] 杨氏模量E和剪切模量G以及泊松比测定通过超声波脉冲法(JIS R1602)进行测定。

[0359] 另外,对于例2-1~2-53,示出X值、Y值以及Z值。

[0360] 另外,与上述同样地,估算失透温度T,并且测定粘度达到10⁴dPa·s时的温度T4。

[0361] 将它们的结果示于表16~20中。

[0362] 需要说明的是,例2-51所记载的例子是美国专利申请公开第2015/0259244号说明书中记载的实施例。

[0363] 对于例2-1、2-3~2-50、2-52而言,X值为30000以上,是即使引入了较大的CS、DOL时、也能够实现玻璃的破坏时的破碎数充分少且安全性更高的玻璃的例子。另一方面,对于例2-2、例2-51而言,X值为30000以下。

[0364] 对于例2-1、2-3~2-50、2-52而言,Z值为20000以上,是即使引入了较大的CS、DOL时、也能够实现玻璃的破坏时的破碎数充分少且安全性更高的玻璃的例子。另一方面,对于例2-2、例2-51而言,Z值为20000以下。

[0365] [表16]

(摩尔%)	例 2-1	例 2-2	例 2-3	例 2-4	例 2-5	例 2-6	例 2-7	例 2-8	例 2-9	例 2-10	例 2-11	例 2-12
SiO ₂	68	68	68	68	68	68	60	50	50	50	60	60
Al ₂ O ₃	10	10	10	10	10	10	20	30	25	30	20	20
B ₂ O ₃	0											
P ₂ O ₅	0											
Li ₂ O	0									10	10	10
Na ₂ O	12	10	8	14	14	14	10	10	10			10
K ₂ O	6	12	0	0	0	0	0					0
MgO	4	0	14				10	10	10	10	5	0
CaO	0			8								
SrO	0				8							
BaO	0					8						
ZnO												
TiO ₂												
ZrO ₂	0								5		5	0
合计	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
密度(g/cm ³)	2.44	2.45	2.45	2.48	2.61	2.73	2.50	2.58	2.72	2.58	2.60	2.44
α50-350 (10 ⁷ /℃)			58.0				57.0					
Tg(℃)			722				748					
E(GPa)	70.9	66.9	80.9	75.3	74.4	72.6	86.0	99.1	101.0	111.0	100.3	83.3
G	29.1	27.3	33.0	30.3	28.5	26.6	34.4	38.4	37.2	43.0	38.5	34.1
泊松比	0.22	0.23	0.22	0.22	0.22	0.22	0.23	0.22	0.21	0.23	0.23	0.22
K1c	0.69	0.63	0.84	0.75	0.75	0.73	0.89	0.87		1.03		0.84
X 值	33496	26255	47832	40129	36761	30897	48235	52805	49134	61600	51139	45205
Y 值	0.70	0.62	0.85	0.75	0.75	0.73	0.85	0.88	0.92	0.98	1.00	0.82
Z 值	22204	17154	30950	26527	24303	21975	31742	34612	34542	39550	35930	30522
T(℃)			1400 以上									
T4(℃)			※1312									

[0367] [表17]

(摩尔%)	例 2-13	例 2-14	例 2-15	例 2-16	例 2-17	例 2-18	例 2-19	例 2-20	例 2-21	例 2-22	例 2-23	例 2-24
SiO ₂	58	58	58	58	68	68	62	58	54	58	58	62
Al ₂ O ₃	18	18	18	20	10	10	12	12	12	15	14	12
B ₂ O ₃	4						2	0	0	0	2	4
P ₂ O ₅		4	4	2								
Li ₂ O	10	10					16	16	16	19	18	16
Na ₂ O	10	10	10	8	8	8	0	0	0	0	0	0
K ₂ O				2	0	0	0	0	0	0		0
MgO			10	10	12	12	6	6	8	6	6	4
CaO							0	6	8	0	0	0
SrO							0	0	0	0	0	0
BaO					2		0	0	0	0	0	0
ZnO												
TiO ₂												
ZrO ₂						2	2	2	2	2	2	2
合计	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
密度 (g/cm ³)					2.52	2.50	2.47	2.56	2.58	2.50	2.49	2.45
α_{50-350} (10 ⁷ /°C)												
Tg(°C)												
E(GPa)					79.6	82.3	89.0	95.7	96.9	92.2	90.8	86.4
G					31.6	32.9	36.0	37.3	37.5	36.9	36.5	35.3
泊松比					0.22	0.22	0.23	0.24	0.24	0.23	0.23	0.23
K _{1c}		0.78					0.91	0.93		0.93	0.92	0.88
X 值	45483	39211	42241	44858	45372	45476	53400	57754	61206	55969	55510	52194
Y 值	0.76	0.78	0.81	0.83	0.84	0.87	0.91	0.93	0.93	0.94	0.91	0.88
Z 值	29912	25976	27196	28894	29630	30650	35026	37036	38546	36808	36202	34162
T(°C)												
T ₄ (°C)												

[0368]

[表18]

说 明 书

CN 115650601 B

39/43 页

(摩尔%)	例 2-25	例 2-26	例 2-27	例 2-28	例 2-29	例 2-30	例 2-31	例 2-32	例 2-33	例 2-34	例 2-35	例 2-36
SiO ₂	62	64	64	64	70	70	70	70	70	70	70	70
Al ₂ O ₃	12	12	12	12	10	10	10	8	11	11	10	10
B ₂ O ₃		0							2	2		
P ₂ O ₅	4											
Li ₂ O	16	16	16	16	12	12	10	8	11	11	10	8
Na ₂ O	0	0	0	0	3	1	1	1	1		4	5
K ₂ O	0	0	0	0							1	2
MgO	4	0	0	0	4	6	8	12	4	5	4	4
CaO	0	6	0	0								
SrO	0	0	6	0								
BaO	0	0	0	6								
ZnO												
TiO ₂												
ZrO ₂	2	2	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1
合计	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
密度(g/cm ³)	2.44	2.52	2.61	2.70	2.42	2.42	2.43	2.45	2.40	2.40	2.43	2.43
α50-350 (10 ⁷ /°C)												
Tg(°C)												
E(GPa)	83.4	90.9	89.4	87.4	87.3	86.5	87.3	88.3	83.7	83.9	83.5	81.7
G	34.2	36.1	34.3	32.3	36.1	35.7	35.9	36.1	34.9	35.0	34.4	33.6
泊松比	0.21	0.23	0.23	0.23	0.23	0.22	0.22	0.22	0.21	0.22	0.21	0.21
K1c												
X 值	45922	52348	49822	45424	47128	49493	50099	51593	48146	49329	44951	42773
Y 值	0.89	0.92	0.91	0.90	0.88	0.91	0.91	0.92	0.88	0.90	0.86	0.84
Z 值	30226	34498	32830	31084	31569	32800	33044	33560	31922	32538	30150	28731
T(°C)					1250 以上			1300 以上		1300 以上	1140-1150	1091-1110
T4(°C)					※1161			※1223		※1225	1195	1219

[0371] [表19]

[0372]

(摩尔%)	例 2-37	例 2-38	例 2-39	例 2-40	例 2-41	例 2-42	例 2-43	例 2-44	例 2-45	例 2-46	例 2-47	例 2-48
SiO ₂	70	70	70	70	70	70	70	70	67	65	70	66
Al ₂ O ₃	10	10	11	11	12	12	12	12	16	18	10	14
B ₂ O ₃			2	2			2	2				
P ₂ O ₅												
Li ₂ O	10	8	8	6	8	6	7	6	9	10	10	8
Na ₂ O	2	3	2	3	3	4	3	3	4	4	3	5
K ₂ O	1	2	1	2	1	2	1	1	3	2	1	2
MgO	6	6	5	5	6	6	4	4			5	4
CaO												
SrO												
BaO												
ZnO												
TiO ₂												
ZrO ₂	1	1	1	1			1	2	1	1	1	1
合计	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
密度 (g/cm ³)	2.43	2.43	2.41	2.41	2.40	2.41	2.40	2.43	2.42	2.44	2.42	2.45
α_{50-350} (10 ⁷ /°C)												
Tg(°C)												
E(GPa)	85.0	83.2	82.4	80.6	83.8	81.9	81.7	82.6	81.3	83.7	84.2	83.6
G	35.0	34.2	34.3	33.4	34.9	34.0	34.0	34.0	33.6	34.4	34.7	34.2
泊松比	0.22	0.21	0.22	0.21	0.22	0.21	0.22	0.22	0.21	0.22	0.21	0.22
K1c												
X 值	47316	45138	46272	44094	47030	44852	44948	44073	42091	44303	46133	44601
Y 值	0.88	0.86	0.86	0.84	0.87	0.85	0.86	0.87	0.84	0.86	0.87	0.85
Z 值	31381	29963	30625	29207	30888	29469	29996	29968	28631	30130	30766	29879
T(°C)	1230- 1238										1194- 1200	
T4(°C)	※1210											1211

[0373]

[表20]

[0374]

(摩尔%)	例2-49	例2-50	例2-51	例2-52	例2-53
SiO ₂	65	60	57.43	69	70
Al ₂ O ₃	14	10	16.1	9	7.5
B ₂ O ₃					
P ₂ O ₅			6.54		
Li ₂ O	8	8		9.5	8
Na ₂ O	6	4	17.05	4.5	5.3
K ₂ O	2	2		1	1
MgO	4	8	2.81	6	7
CaO		8			0.2
SrO					
BaO					
ZnO					

TiO ₂				0.04	0.04
ZrO ₂	1			1	1
合计	100	100	99.9	100.0	100.0
密度(g/cm ³)	2.46	2.53		2.44	2.44
$\alpha_{50-350}(10^7/^\circ\text{C})$				70	72
Tg(°C)				552	548
E(GPa)	83.6	88.5		84	82.6
G	34.0	34.9			33.8
泊松比	0.22	0.23		0.22	0.22
K1c					
X值	44320	53536	29661	45856	
Y值	0.84	0.83	0.69	0.85	
Z值	29686	32999	19711	30462	
T(°C)	1250以上	1120-1133		1116-1130	1090-1100
T4(°C)	1227	1027		1163	1159

[0375] <玻璃板厚与St、CT以及玻璃的破碎数的关系>

[0376] 为了评价玻璃板厚与化学强化玻璃的破碎性的关系,制作了各种组成以及根据化学强化条件而具有各种St值、CT值的化学强化玻璃,并对破坏时的板厚、破碎数、St值以及CT值的关系进行了考察。具体而言,在各种化学强化处理条件下对25mm×25mm×厚度t(mm)的玻璃进行化学强化处理以使得内部拉应力面积(St;单位MPa·μm)或内部拉应力CT(单位:MPa)变化,从而制作出具有各种内部拉应力面积(St;单位MPa·μm)或内部拉应力CT(单位:MPa)的化学强化玻璃。然后,通过使用金刚石压头将3kgf的载荷保持15秒的压头压入试验而使这些化学强化玻璃各自破坏,并分别测量破坏后的玻璃的碎片的数量(破碎数),所述金刚石压头具有60度的相对面夹角的压头角度。然后,将破碎数为10个时的内部拉应力面积(St;单位MPa·μm)规定为St极限值,另外,将破碎数为10个时的内部拉应力CT(单位:MPa)规定为CT极限值。在破碎数跳过10个的情况下,使用St_n值和St_m值并且通过下式规定St极限值,St_n值为破碎数小于10个时的最大破碎数为n个时的St值,St_m值为破碎数大于10个时的最小破碎数为m个时的St值。

$$\text{[0377]} \quad \text{St极限值} = \text{St}_n + (10-n) \times (\text{St}_m - \text{St}_n) / (m-n)$$

[0378] 另外,在破碎数跳过10个的情况下,使用CT_n值和CT_m值并且通过下式规定CT极限值,CT_n值为破碎数小于10个时的最大破碎数为n个时的CT值,CT_m值为破碎数大于10个时的最小破碎数为m个时的CT值。

$$\text{[0379]} \quad \text{CT极限值} = \text{CT}_n + (10-n) \times (\text{CT}_m - \text{CT}_n) / (m-n)$$

[0380] 需要说明的是,St值和CT值使用St_F、CT_F或者St_A、CT以下述方式定义,St_F、CT_F为利用折原制作所公司制造的表面应力计FSM-6000进行测定并利用附带程序FsmV进行分析而得到的值,St_A、CT_A为通过使用双折射成像系统Abrio-IM以及薄片化样品的测定而得到的值。

$$\text{[0381]} \quad \text{St} = \text{St}_F = 1.515 \times \text{St}_A$$

$$\text{[0382]} \quad \text{CT} = \text{CT}_F = 1.28 \times \text{CT}_A$$

[0383] 在此,CTF是与利用FsmV进行分析而得到的值CT_CV相等的值。

[0384] 表21和22中示出与例CT-5、CT-16、CT-17和CT-26的各化学强化玻璃以及板厚相关的、St极限以及CT极限的值。另外,图22和23中示出将例CT-5、CT-16、CT-17和CT-26的各化学强化玻璃的ST极限以及CT极限分别相对于板厚t (mm) 进行作图而得到的图。

[0385] 根据表21和图22可知,St极限具有相对于板厚线性增加的倾向,通过下式近似表示。

[0386] $St(a, t) = a \times t + 7000$ (单位: MPa • μm)

[0387] 另外可知,上述式中的常数a根据化学强化玻璃而变化。在此,a的值越大则各板厚情况下ST极限越大,能够作为即使引入了较大的CS和DOL、破碎数也较少的化学强化玻璃使用。

[0388] 根据表22和图23,CT极限具有相对于板厚的增加而减小的倾向,通过下式近似表示。

[0389] $CT(b, c, t) = -b \times \ln(t) + c$ (单位: MPa)

[0390] 另外可知,上述式中的常数b和c根据化学强化玻璃而变化,b具有相对于c单调增加的倾向。根据图23可知,b和c的值越大则各板厚情况下CT极限越大,能够作为即使引入了较大的CS和DOL、破碎数也较少的化学强化玻璃使用。

[0391] [表21]

		例 CT-13	例 CT-17	例 CT-16	例 CT-26	例 CT-5
板厚 (mm)	0.4			22476	21252	
	0.55		25519	31734	26847	35000
	0.8	30107		43007	35680	
	1		39917	48877	43266	56594
	a		33092	43000	36100	49900

[0393] [表22]

		例 CT-13	例 CT-17	例 CT-16	例 CT-26	例 CT-5
板厚 (mm)	0.4			72.4	61.3	
	0.55		52.2	75.4	55.8	72
	0.8	42.6		66.4	50.3	
	1		44.6	56.9	48.4	57.8
	b		13	21	14	23
			44.6	56.9	48.4	57.8

[0395] 参考特定的方式对本发明详细地进行说明,但是,对于本领域技术人员显而易见的是,在不脱离本发明的精神和范围的情况下可以进行各种变更和修正。

[0396] 需要说明的是,本申请基于2016年1月21日提出申请的日本专利申请(日本特愿2016-010002)以及2016年10月18日提出申请的日本专利申请(日本特愿2016-204745),通过引用而援引其整体。

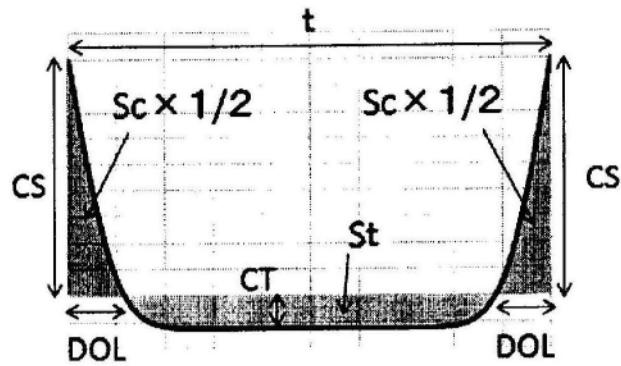
[0397] 附图标记

[0398] 1 测定试样

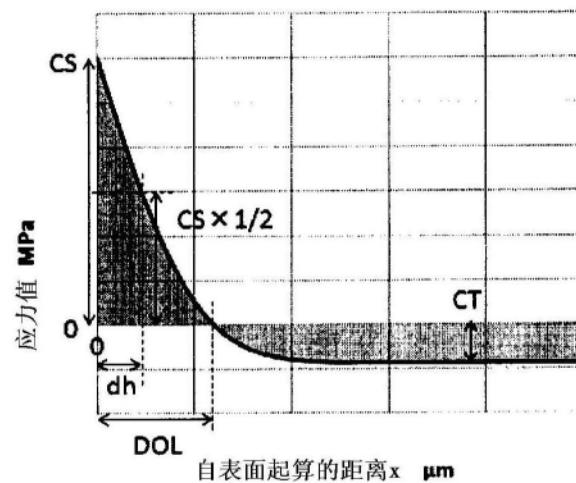
[0399] 11 模拟板

- [0400] 12 海绵双面胶带
- [0401] 13 玻璃
- [0402] 21 SUS板
- [0403] 22 硅砂

(a)



(b)



(c)

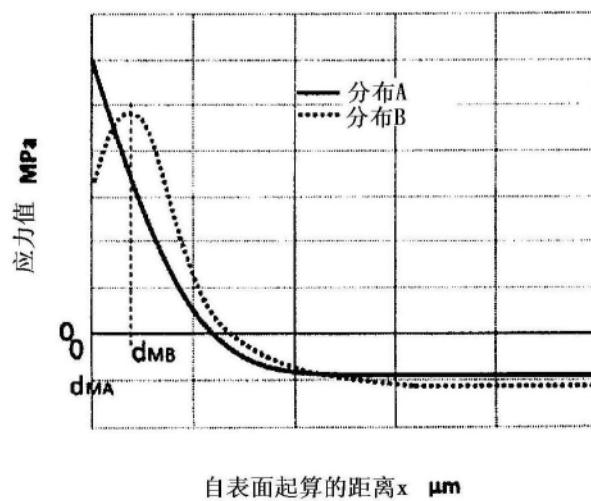


图1

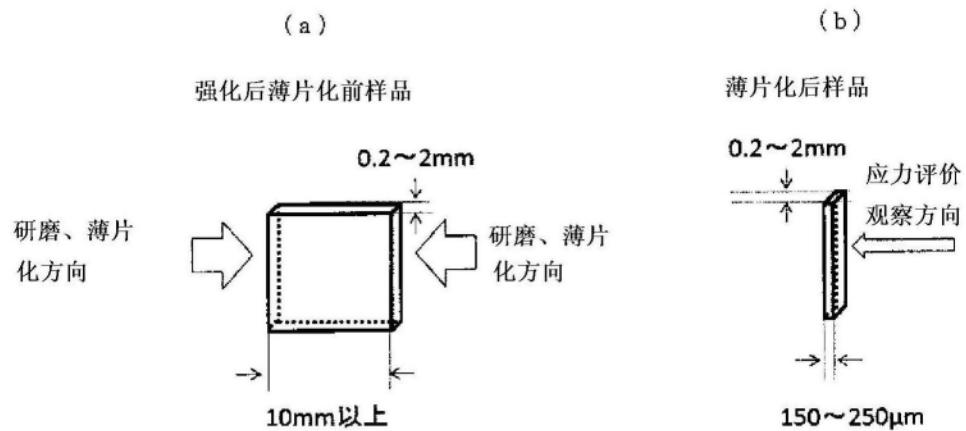


图2

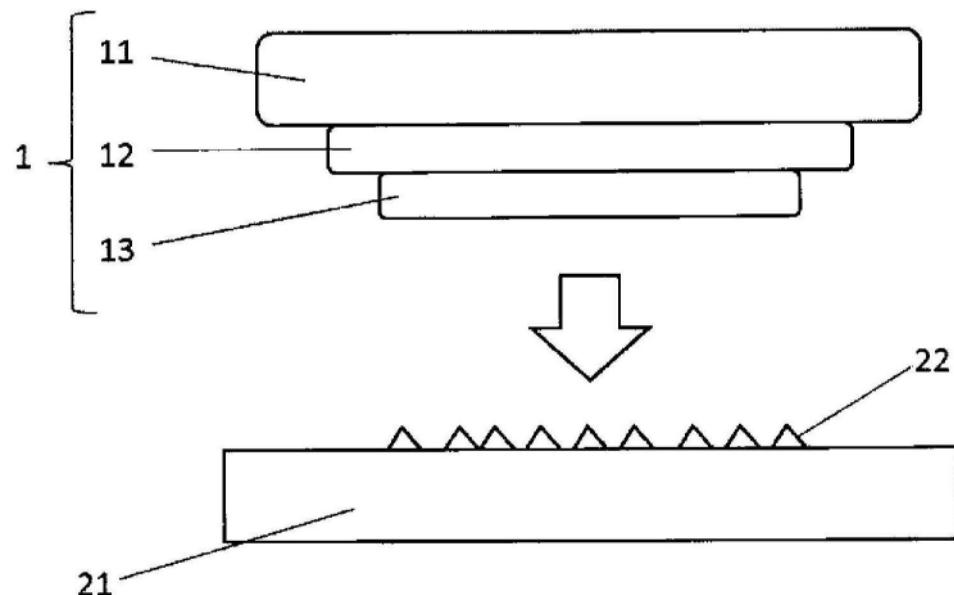


图3

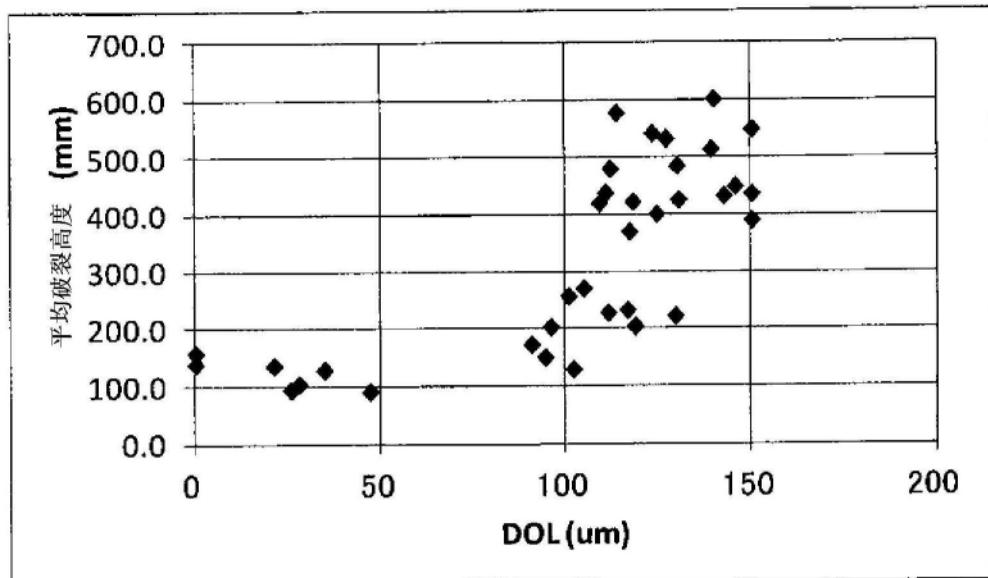


图4

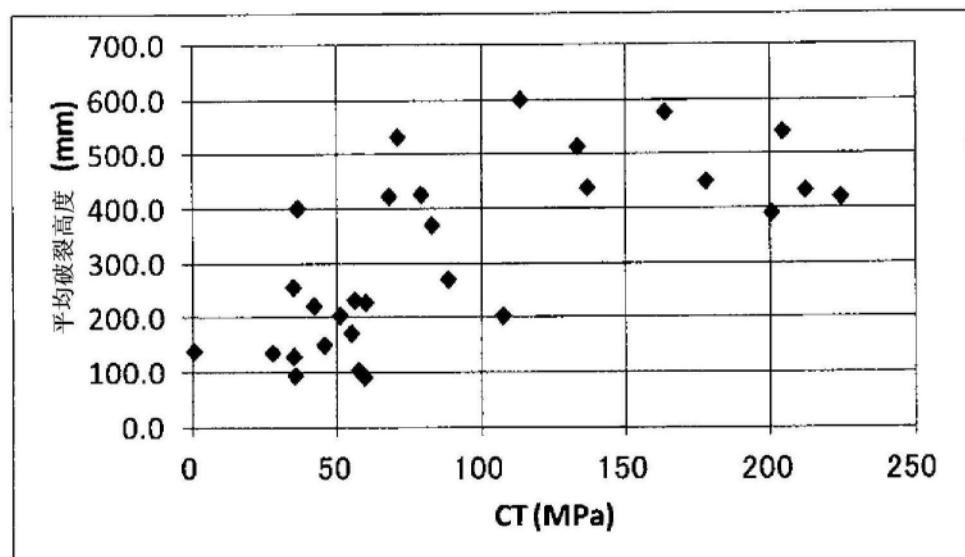


图5

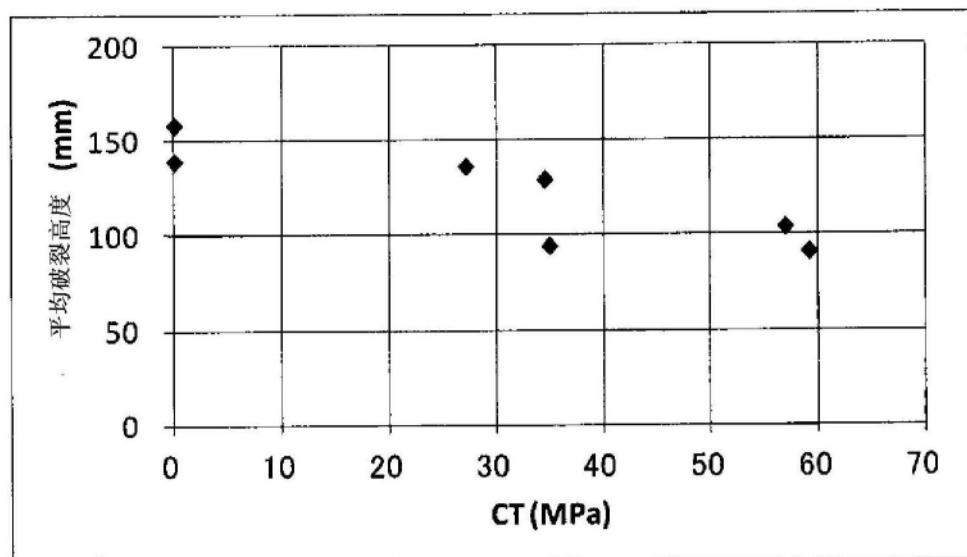


图6

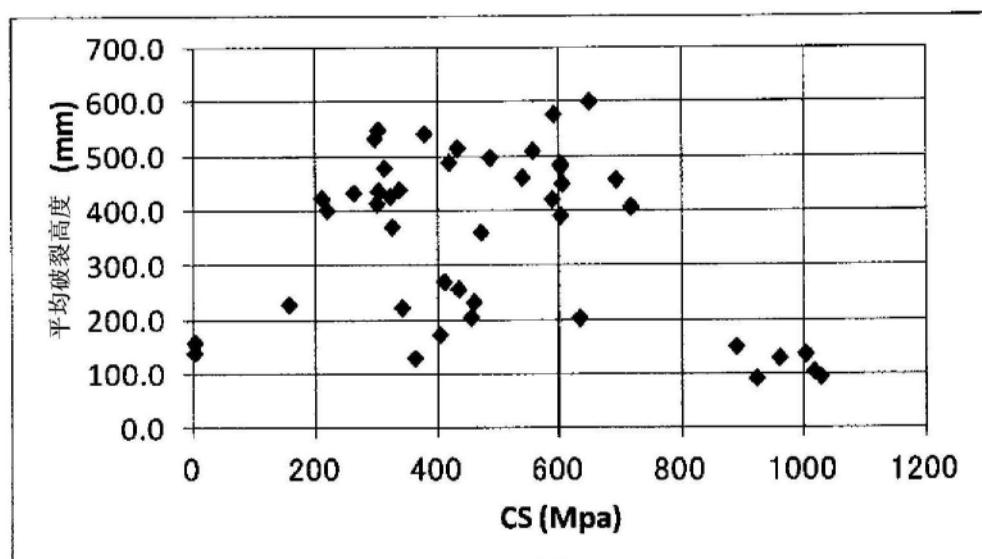


图7

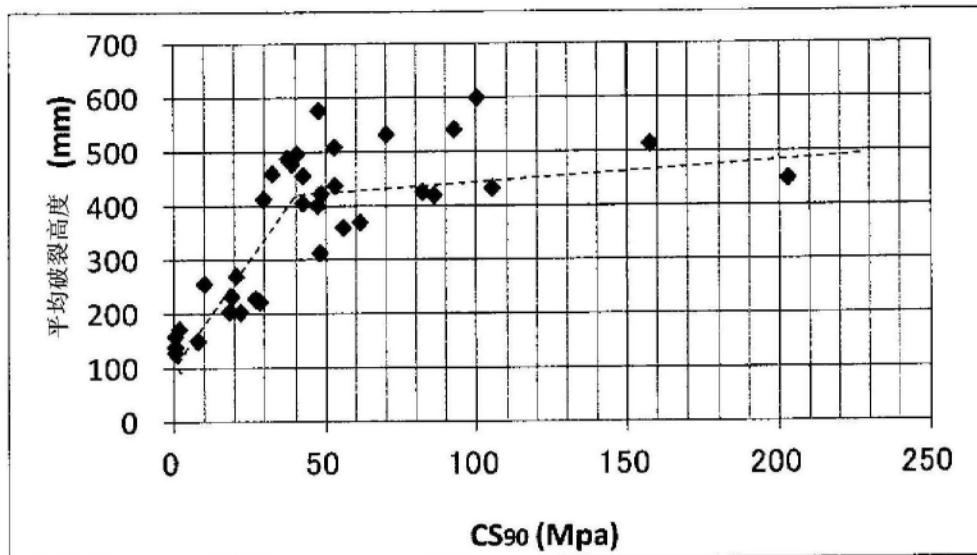


图8

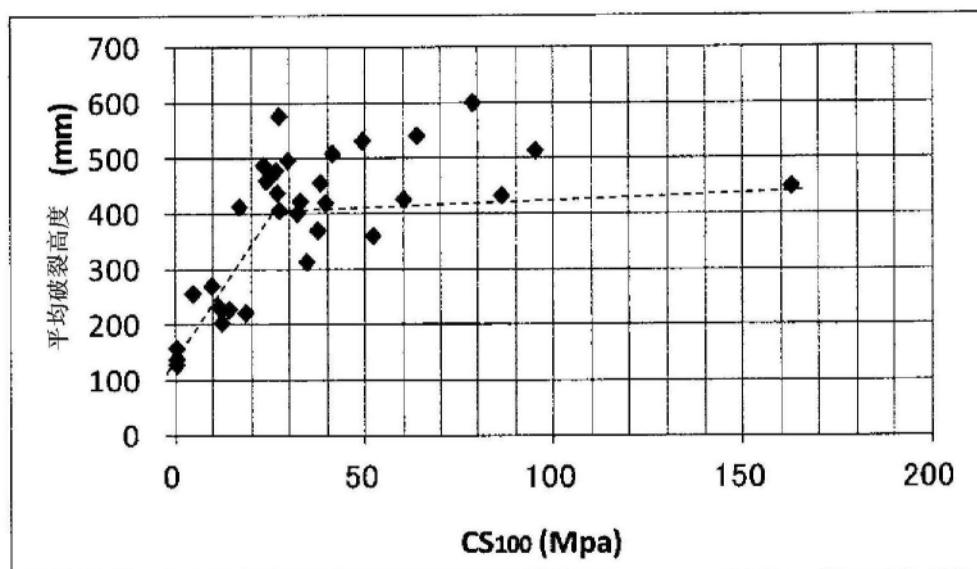


图9

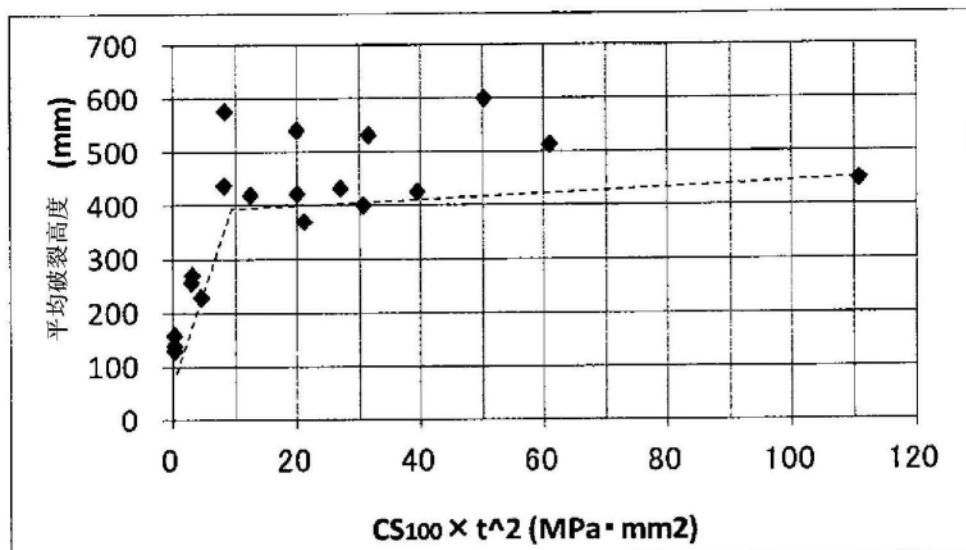


图10

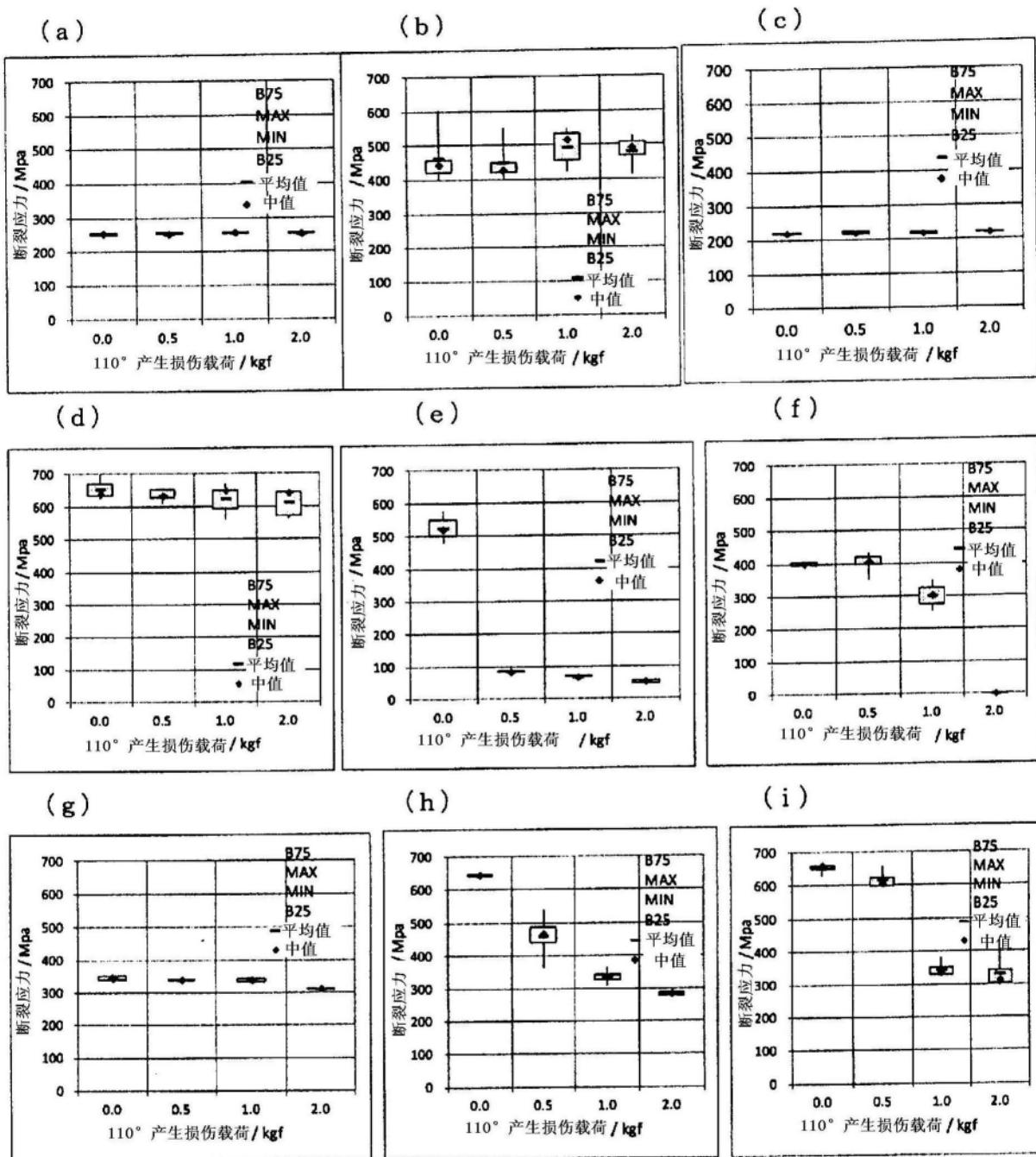


图11

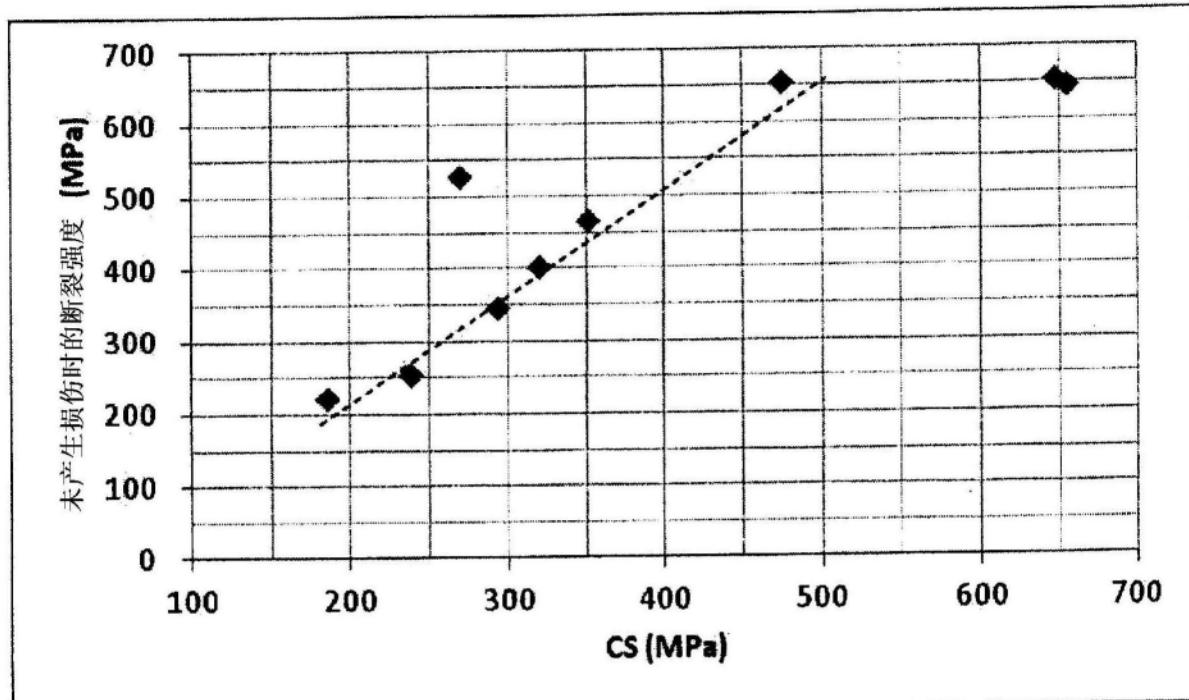


图12

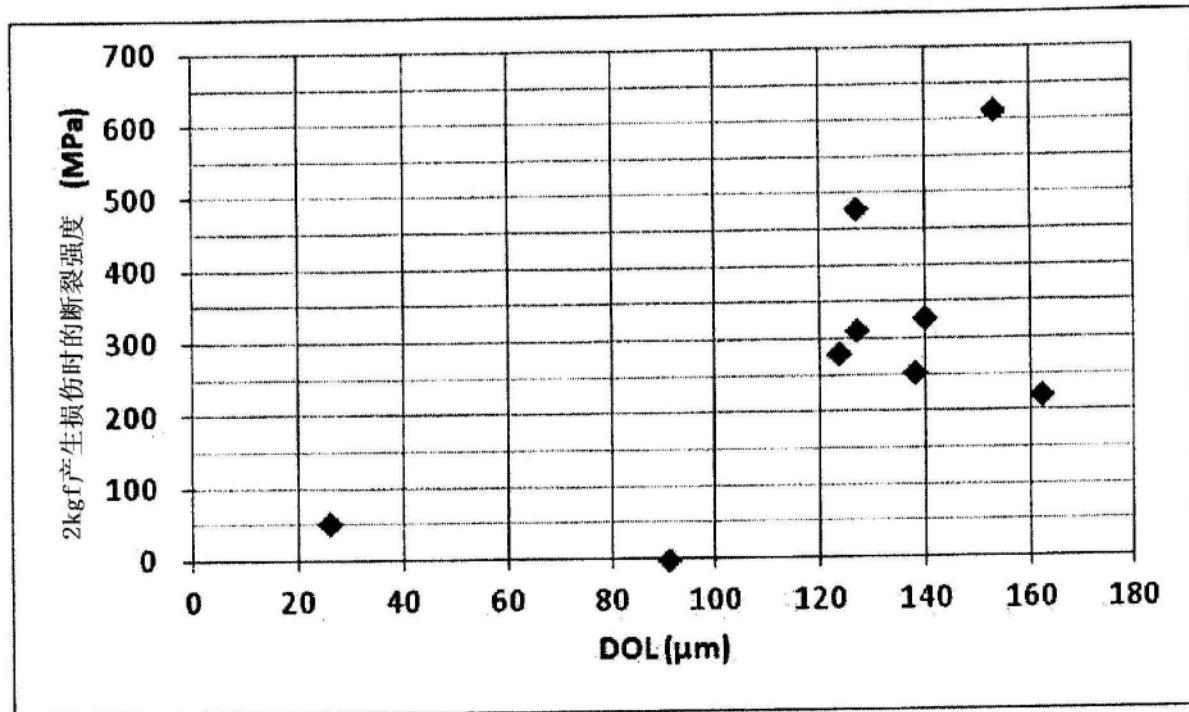
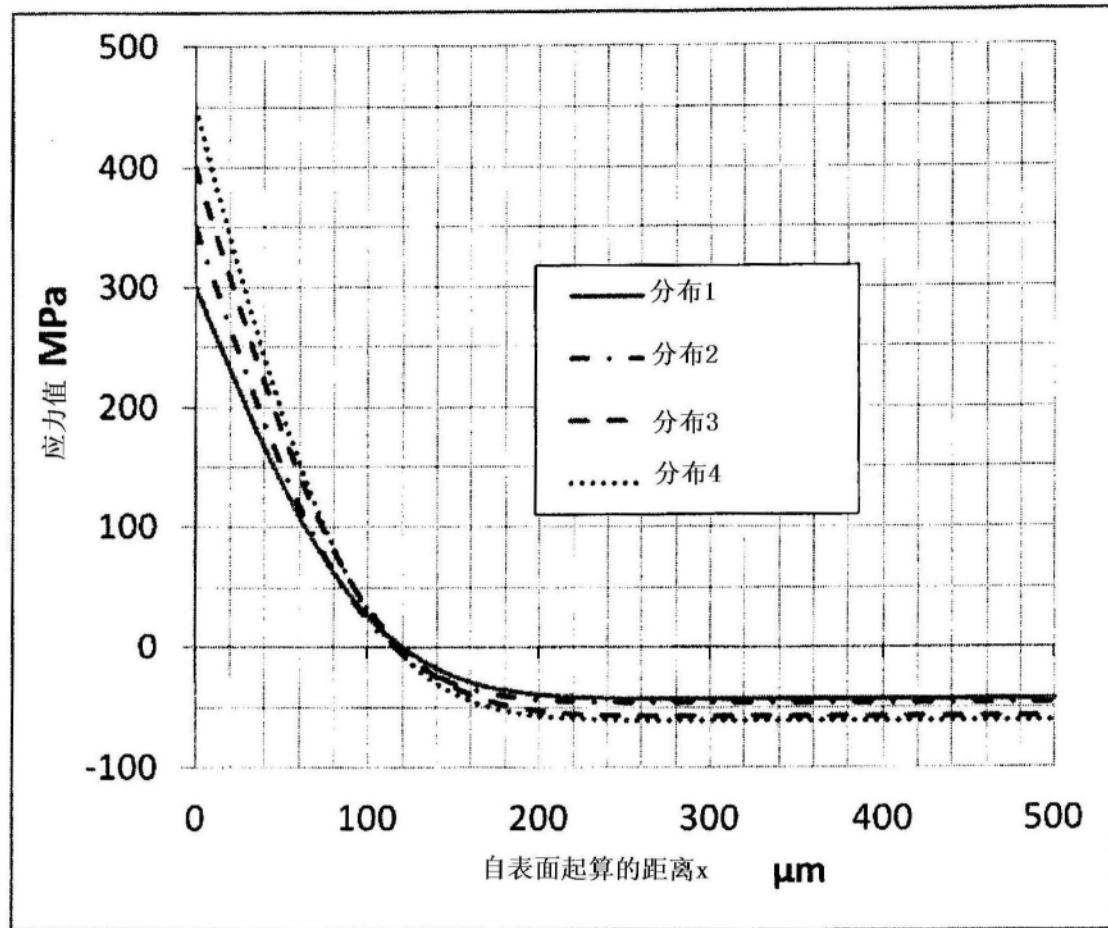


图13



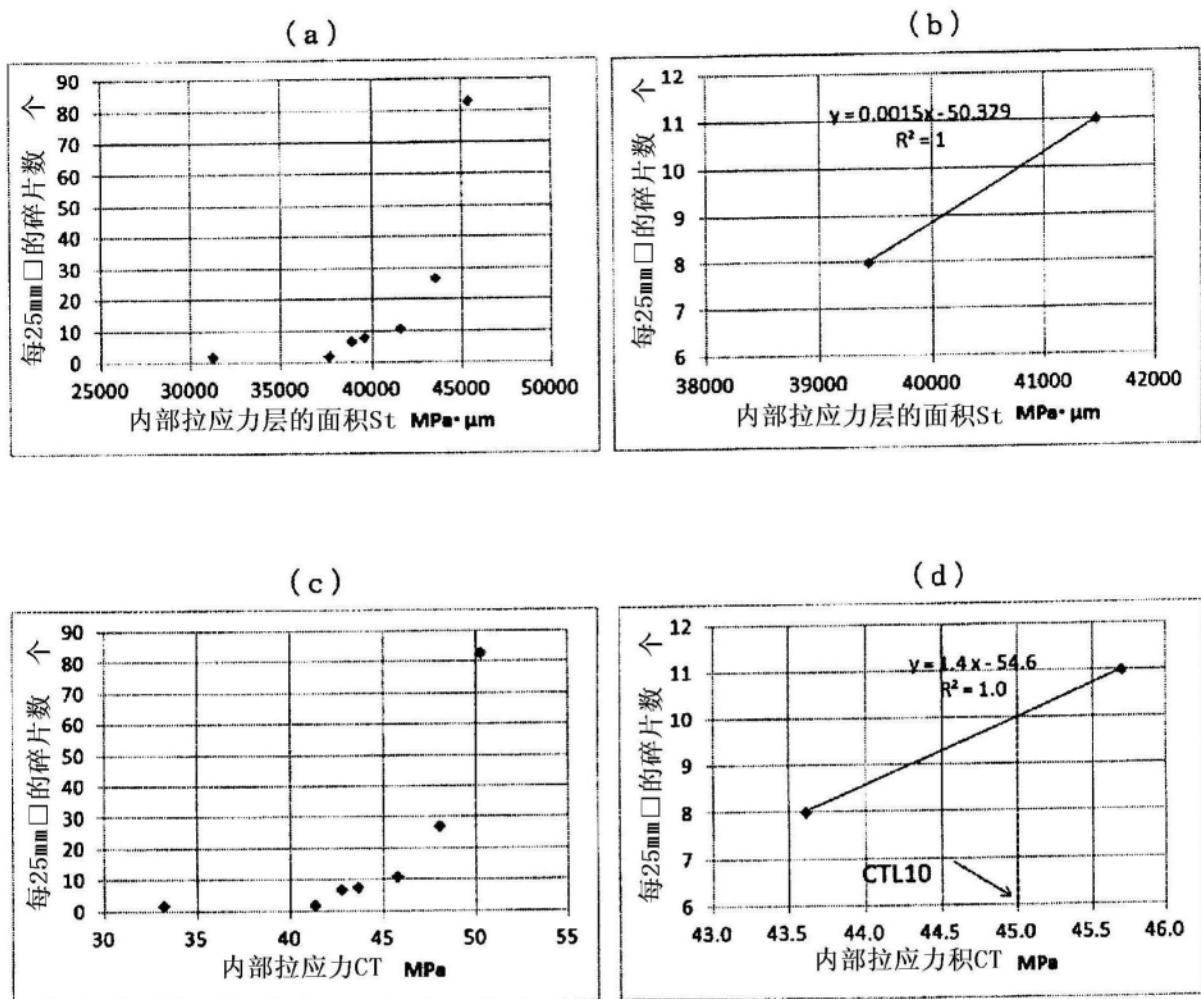


图15

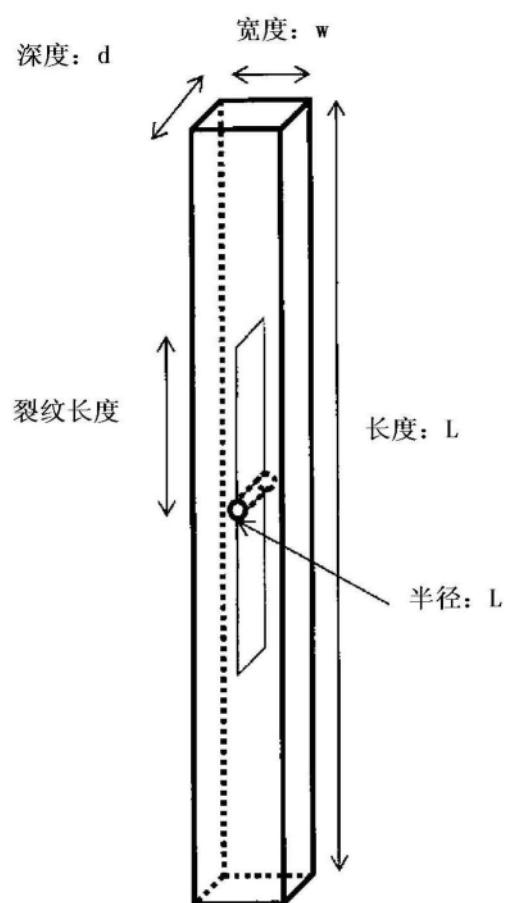


图16

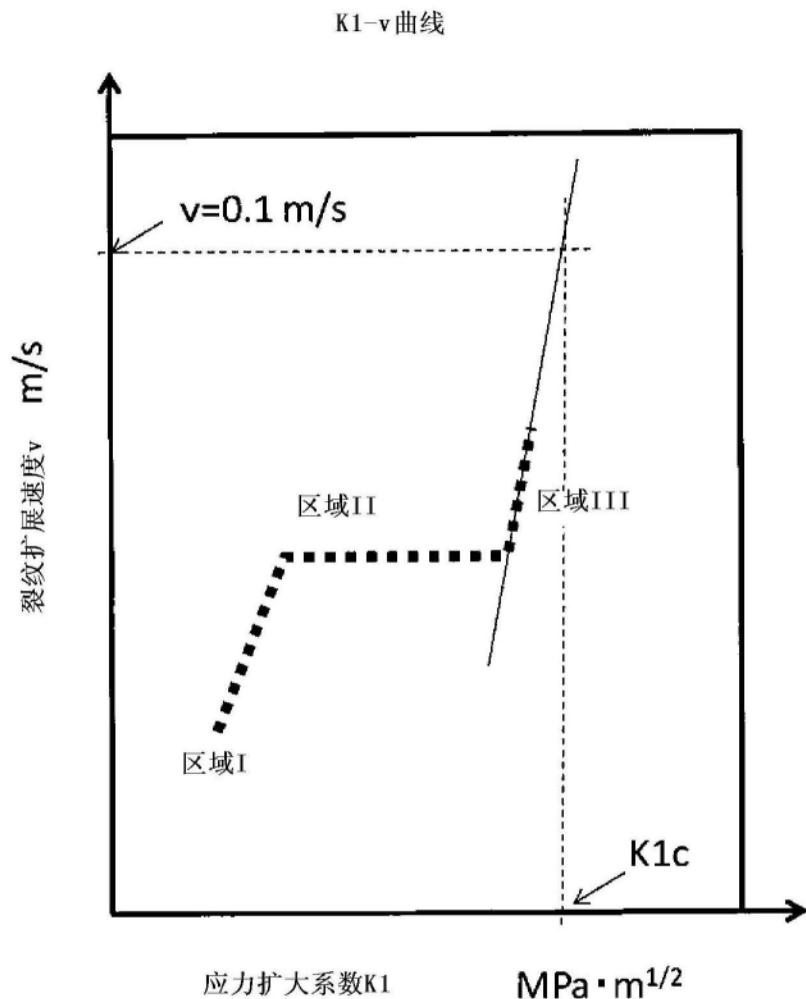


图17

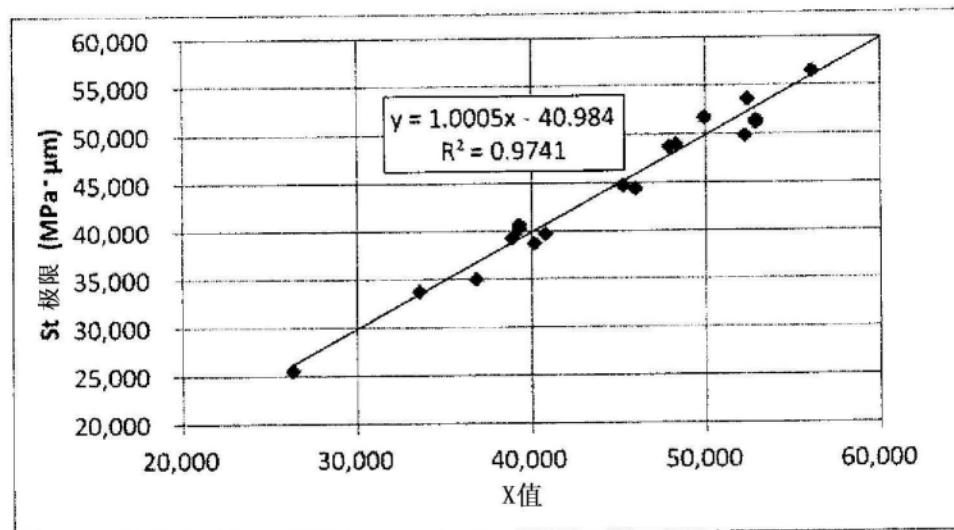


图18

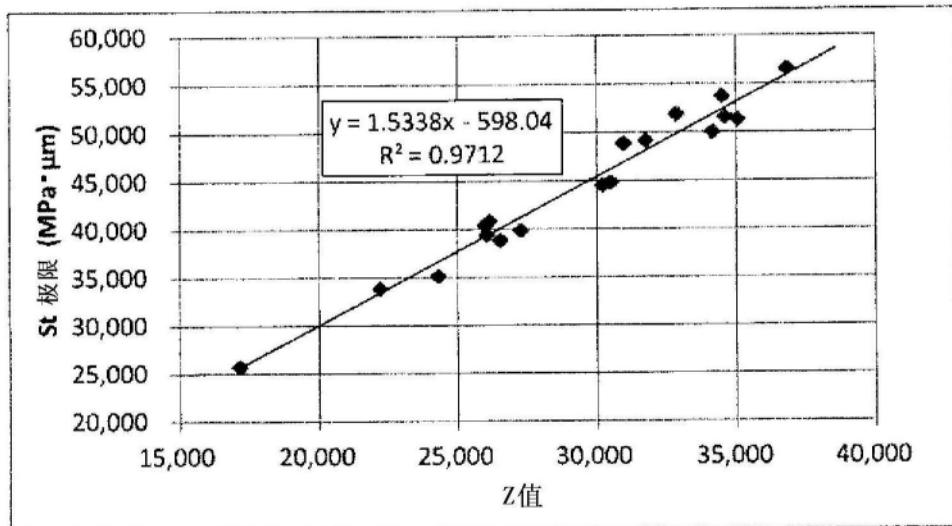


图19

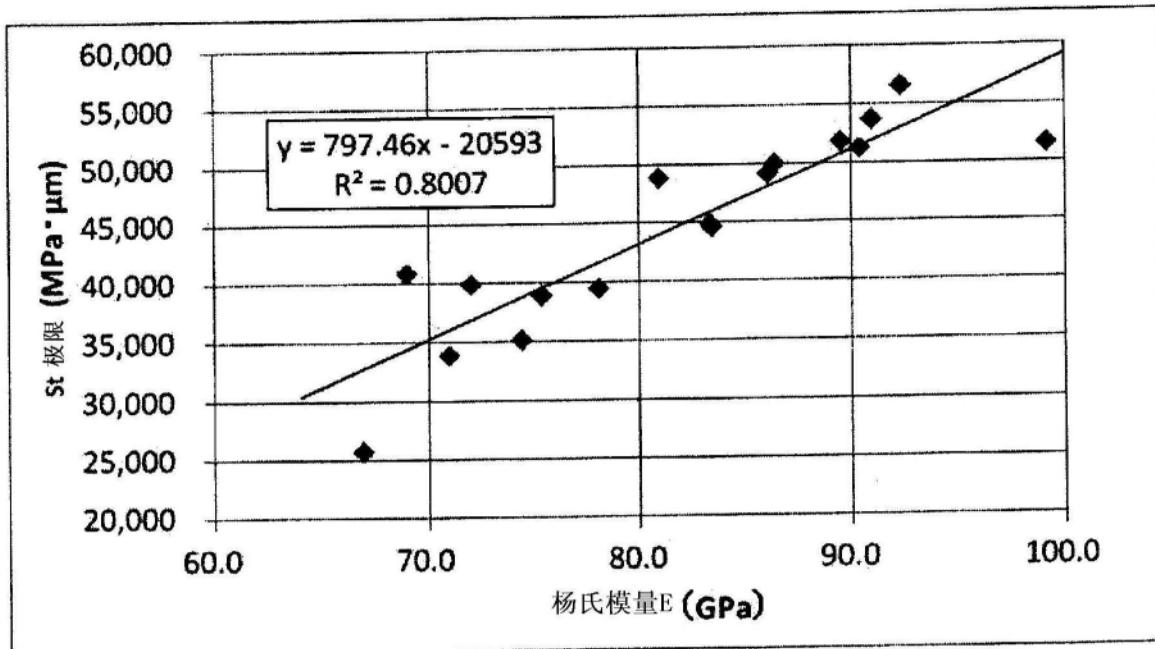


图20

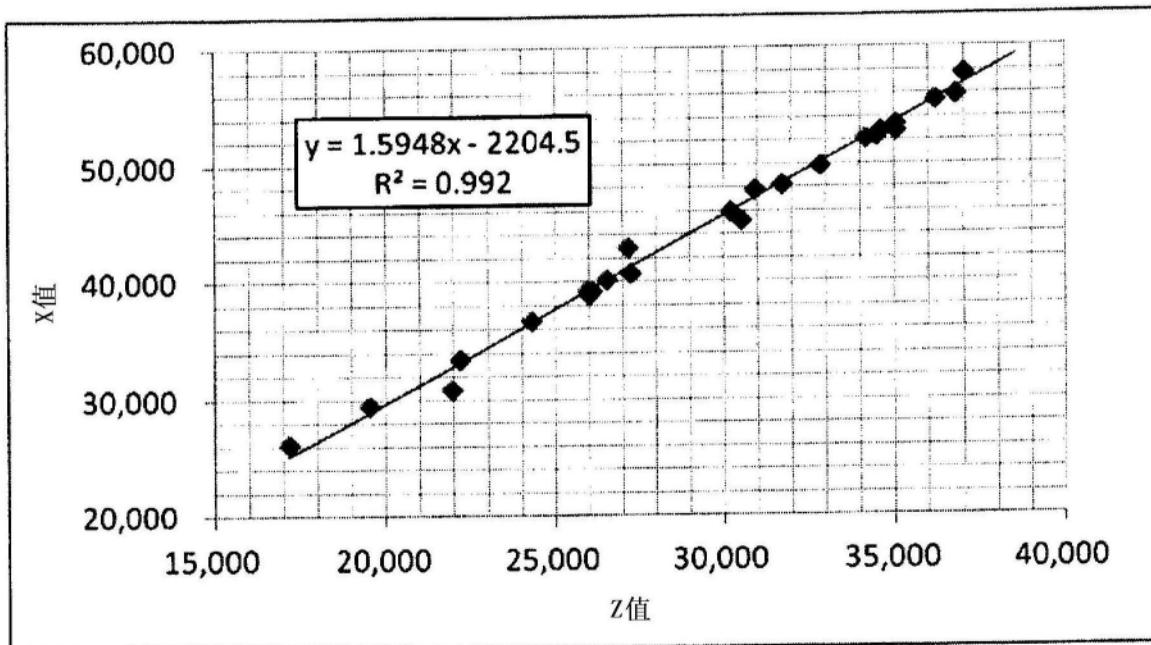


图21

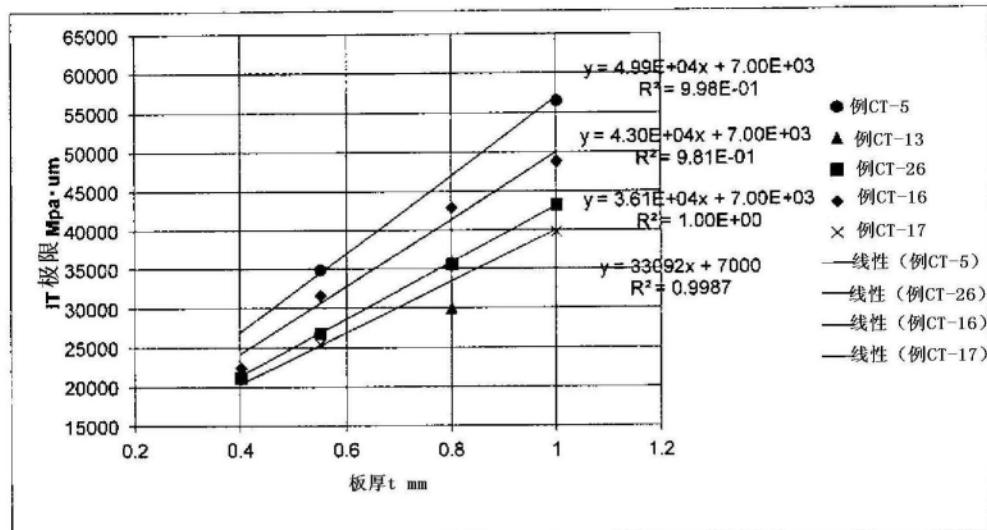


图22

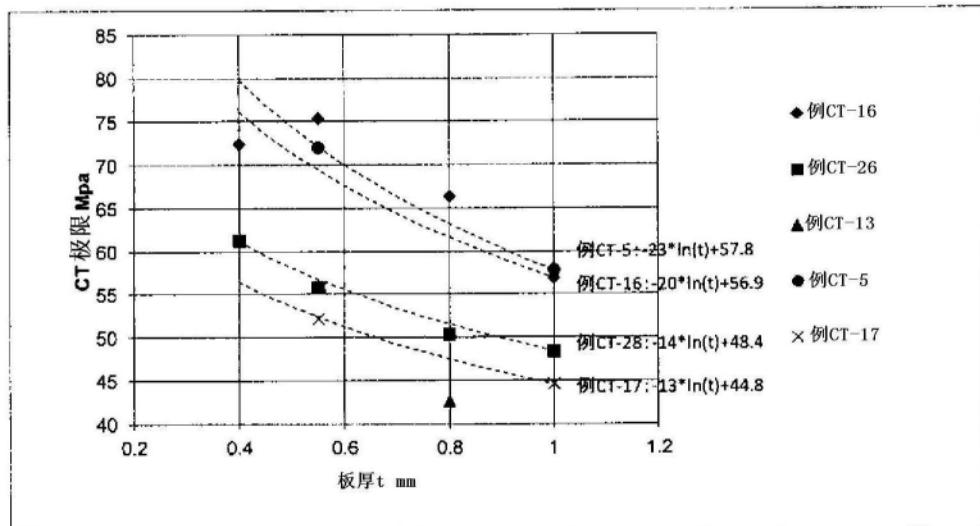


图23