



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114929641 A

(43) 申请公布日 2022. 08. 19

(21) 申请号 202180008747.X

(22) 申请日 2021.01.06

(30) 优先权数据

2020-003802 2020.01.14 JP

2020-149919 2020.09.07 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.07.11

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/000250 2021.01.06

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/145258 JA 2021.07.22

(71) 申请人 AGC株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 金原一树 今北健二

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

专利代理师 杨青 安翔

(51) Int.Cl.

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 3/095 (2006.01)

C03C 3/097 (2006.01)

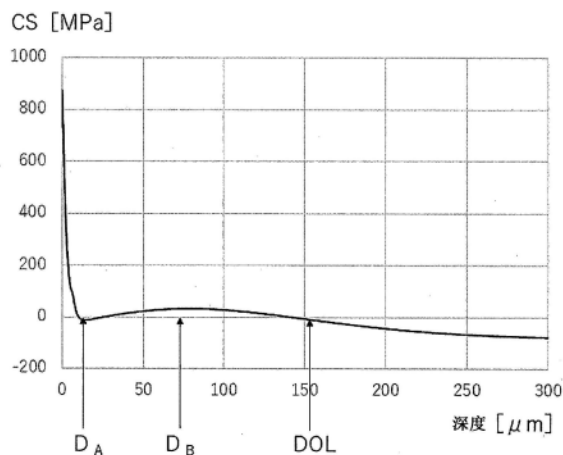
权利要求书2页 说明书15页 附图2页

(54) 发明名称

化学强化玻璃物品及其制造方法

(57) 摘要

本发明涉及化学强化玻璃物品,所述化学强化玻璃物品的第一表面的压应力值为400MPa以上,深度 D_B 处的压应力值大于深度 D_A 处的压应力值,其中,所述深度 D_B 为在将玻璃的厚度设为 t (μm) 时从所述第一表面起算的深度为 $(0.05 \times t) \mu\text{m} \sim (0.15 \times t) \mu\text{m}$ 的范围内的压应力值最大处的深度,所述深度 D_A 为在从所述第一表面到深度 D_B 为止的范围内的压应力值最小处的深度,从所述第一表面起算的深度 $(0.5 \times t) \mu\text{m}$ 处的拉应力值为125MPa以下,并且压应力层深度为 $(0.23 \times t) \mu\text{m}$ 以上。



1. 一种化学强化玻璃物品,所述化学强化玻璃物品具有:第一表面、与所述第一表面相反的第二表面、和与所述第一表面和所述第二表面接触的端部,其中,

所述第一表面的压应力值为400MPa以上,

在将从所述第一表面起算的深度作为变量表示玻璃内部的压应力值时,深度 D_B 处的压应力值大于深度 D_A 处的压应力值,其中,所述深度 D_B 为在将玻璃的厚度设为 t (μm)时从所述第一表面起算的深度为 $(0.05 \times t) \mu\text{m} \sim (0.15 \times t) \mu\text{m}$ 的范围内的压应力值最大处的深度,所述深度 D_A 为在从所述第一表面到深度 D_B 为止的范围内的压应力值最小处的深度,

所述化学强化玻璃物品的从所述第一表面起算的深度 $(0.5 \times t) \mu\text{m}$ 处的拉应力值为125MPa以下,并且

所述化学强化玻璃物品的压应力层深度为 $(0.23 \times t) \mu\text{m}$ 以上。

2. 如权利要求1所述的化学强化玻璃物品,其中,所述深度 D_A 处的压应力值大于0。

3. 如权利要求1或2所述的化学强化玻璃物品,其中,所述第一表面的压应力值为800MPa~1200MPa。

4. 如权利要求1~3中任一项所述的化学强化玻璃物品,其中,所述深度 D_A 处的压应力值为200MPa以下。

5. 如权利要求1~4中任一项所述的化学强化玻璃物品,其中,从所述第一表面起算的深度80 μm 处的压应力值 CS_{80} 为 $(t \times 0.1) \text{MPa}$ 以上。

6. 如权利要求1~5中任一项所述的化学强化玻璃物品,其中,所述玻璃的厚度 t 为200 $\mu\text{m} \sim 2000\mu\text{m}$ 。

7. 如权利要求1~6中任一项所述的化学强化玻璃物品,其中,所述化学强化玻璃物品包含锂铝硅酸盐玻璃。

8. 如权利要求7所述的化学强化玻璃物品,其中,以氧化物基准的质量百分率表示,厚度方向的中央部分的玻璃组成包含:

50%~70%的 SiO_2 、

5%~30%的 Al_2O_3 、

0~10%的 B_2O_3 、

0~10%的 P_2O_5 、

0~10%的 Y_2O_3 、

3%~15%的 Li_2O 、

0~10%的 Na_2O 、

0~10%的 K_2O 、

0~10%的 $(\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO})$ 、和

0~5%的 $(\text{ZrO}_2+\text{TiO}_2)$ 。

9. 一种化学强化玻璃物品的制造方法,其中,在所述化学强化玻璃物品的制造方法中,将包含锂铝硅酸盐玻璃的玻璃板在380 $^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$ 的含有钠的熔融盐中浸渍1小时~8小时,

将所述含有钠的熔融盐中的金属离子的质量设为100质量%时,所述含有钠的熔融盐含有50质量%以上的钠离子,

然后,将玻璃板浸渍在含有锂的熔融盐中。

10. 如权利要求9所述的化学强化玻璃物品的制造方法,其中,以氧化物基准的质量百分率表示,所述锂铝硅酸盐玻璃包含:

- 50%~70%的 SiO_2 、
- 5%~30%的 Al_2O_3 、
- 0~10%的 B_2O_3 、
- 0~10%的 P_2O_3 、
- 0~10%的 Y_2O_3 、
- 3%~15%的 Li_2O 、
- 0~10%的 Na_2O 、
- 0~10%的 K_2O 、
- 0~10%的 $(\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO})$ 、和
- 0~5%的 $(\text{ZrO}_2+\text{TiO}_2)$ 。

化学强化玻璃物品及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及进行了化学强化的玻璃物品。

背景技术

[0002] 化学强化玻璃用于便携式终端的保护玻璃等。

[0003] 化学强化玻璃为如下的玻璃：通过使玻璃与硝酸钠等熔融盐接触，使在玻璃中所含的碱金属离子与比熔融盐中所含的离子半径大的碱金属离子之间发生离子交换，从而在玻璃的表面部分形成了压应力层的玻璃。化学强化玻璃的强度很大程度上取决于由以从玻璃表面起算的深度作为变量的压应力值表示的应力分布。

[0004] 便携式终端等的保护玻璃有时会因从高处落下时等的变形而破裂。为了防止这样的断裂、即由弯曲模式引起的断裂，增大玻璃表面的压应力是有效的。

[0005] 另外，便携式终端等的保护玻璃在末端从高处落下到沥青、沙子上时，有时因与突起物的碰撞而破裂。为了防止这样的断裂、即由冲击模式引起的断裂，增大压应力层深度而将压应力层形成至玻璃的更深的部分是有效的。

[0006] 但是，当在玻璃物品的表面部分形成压应力层时，必然在玻璃物品中心部产生与表面的压应力相应的拉应力。当该拉应力值变得过大时，在玻璃物品断裂时剧烈地破裂而使碎片飞散。因此，以如下方式设计化学强化玻璃：一方面增大表面的压应力而将压应力层形成至玻璃的更深的部分，另一方面，使表层的压应力的总量不会变得过大。

[0007] 在专利文献1中记载了使用含有锂的碱性铝硼硅酸盐玻璃进行两步化学强化的方法。

[0008] 根据该方法，能够在玻璃的表面部分产生由钠-钾交换引起的大的压应力，在更深的部分产生由锂-钠交换引起的稍小的压应力。因此，认为能够抑制由弯曲模式引起的断裂和由冲击模式引起的断裂这两者。

[0009] 在专利文献2中记载了通过实施三步离子交换处理能够得到落下强度高并且在断裂时碎片不易飞散的化学强化玻璃。

[0010] 现有技术文献

[0011] 专利文献

[0012] 专利文献1：日本特表2013-536155号公报

[0013] 专利文献2：国际公开第2019/004124号

发明内容

[0014] 发明所要解决的问题

[0015] 在专利文献1、2中记载的化学强化玻璃中，有时强度不充分。

[0016] 本发明的目的在于提供强度优异、并且还抑制了断裂时的碎片的飞散的化学强化玻璃物品。

[0017] 用于解决问题的手段

[0018] 本发明提供一种化学强化玻璃物品,所述化学强化玻璃物品具有:第一表面、与所述第一表面相反的第二表面、和与所述第一表面和所述第二表面接触的端部,其中,所述第一表面的压应力值为400MPa以上,在将从所述第一表面起算的深度作为变量表示玻璃内部的压应力值时,深度 D_B 处的压应力值大于深度 D_A 处的压应力值,其中,所述深度 D_B 为在将玻璃的厚度设为 t (μm) 时从所述第一表面起算的深度为 $(0.05 \times t) \mu\text{m} \sim (0.15 \times t) \mu\text{m}$ 的范围内的压应力值最大处的深度,所述深度 D_A 为在从所述第一表面到深度 D_B 为止的范围内的压应力值最小处的深度,所述化学强化玻璃物品的从所述第一表面起算的深度 $(0.5 \times t) \mu\text{m}$ 处的拉应力值为125MPa以下,并且所述化学强化玻璃物品的压应力层深度为 $(0.23 \times t) \mu\text{m}$ 以上。

[0019] 本化学强化玻璃物品优选包含锂铝硅酸盐玻璃。

[0020] 另外,本发明提供一种化学强化玻璃物品的制造方法,其中,在所述化学强化玻璃物品的制造方法中,将包含锂铝硅酸盐玻璃的玻璃板在 $380^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ 的含有钠的熔融盐中浸渍1小时 \sim 8小时,将所述含有钠的熔融盐中的金属离子的质量设为100质量%时,所述含有钠的熔融盐含有50质量%以上的钠离子,然后,将玻璃板浸渍在含有锂的熔融盐中。

[0021] 发明效果

[0022] 根据本发明,能够得到充分地抑制了由弯曲模式引起的断裂和由冲击模式引起的断裂这两者并且还抑制了断裂时的碎片的飞散的化学强化玻璃物品。

附图说明

[0023] 图1为表示化学强化玻璃物品的应力分布的图。

[0024] 图2为表示化学强化玻璃物品的应力分布的图。

[0025] 图3为表示化学强化玻璃物品的应力分布的图。

具体实施方式

[0026] 在本说明书中,表示数值范围的“ \sim ”以包含在其前后记载的数值作为下限值和上限值的含义使用,只要没有特别规定,以下在本说明书中,“ \sim ”以相同的含义使用。

[0027] 应力分布可以通过组合使用光波导表面应力计和应力双折射仪的方法测定。

[0028] 已知使用光波导表面应力计的方法能够在短时间内准确地测定玻璃的应力。作为光波导表面应力计,例如有折原制作所制造的FSM-6000。当将FSM-6000与附属软件Fsm-V组合时,能够进行高精度的应力测定。

[0029] 但是,光波导表面应力计在原理上只能在折射率从试样表面向内部降低的情况下测定应力。在化学强化玻璃物品中,利用外部的钾离子置换玻璃内部的钠离子而得到的层的折射率从试样表面向内部降低,因此能够利用光波导表面应力计测定应力。但是,利用外部的钠离子置换玻璃物品内部的锂离子而得到的层的应力不能利用光波导表面应力计测定。因此,在对含有锂的玻璃物品进行使用了含有钠的熔融盐的离子交换处理的情况下,利用光波导表面应力计测定的压应力值为零时的深度(D_K)不是真实的压应力层深度。

[0030] 使用应力双折射仪的方法能够与折射率分布无关地测定应力。作为应力双折射仪,例如有Cri公司制造的双折射成像系统Abrio-IM。

[0031] 但是,为了利用应力双折射仪测定应力,需要将玻璃试样加工成薄片来使用,特别是由于难以精密地加工边缘部分,因此难以准确地求出玻璃表面附近的应力值。

[0032] 因此,通过组合使用光波导表面应力计和应力双折射仪这两种测定装置,能够进行准确的应力测定。

[0033] 在本说明书中,“化学强化玻璃”是指实施化学强化处理后的玻璃,“化学强化用玻璃”是指实施化学强化处理前的玻璃。

[0034] 在本说明书中,“化学强化玻璃的基本组成”是指化学强化用玻璃的玻璃组成,除了进行了极端的离子交换处理的情况以外,可以认为化学强化玻璃的比压应力层深度DOL深的部分的玻璃组成与化学强化玻璃的基本组成相同。

[0035] 在本说明书中,在没有特别说明的情况下,玻璃组成以氧化物基准的质量%计来表示,并且将质量%简单地记载为“%”。需要说明的是,本说明书中的质量%与重量%的含义相同。

[0036] 另外,在本说明书中,“实质上不含有”是指含量为原材料等中所含的杂质水平以下,即不是有意地含有。具体而言,例如小于0.1%。

[0037] <化学强化玻璃物品>

[0038] 本发明的化学强化玻璃物品(以下,有时称为“本强化玻璃”或“本强化玻璃物品”)具有第一表面、与第一表面相反的第二表面、分别与第一表面和第二表面接触的端部。本强化玻璃物品通常为平坦的板状,但也可以为曲面状。

[0039] 在本强化玻璃中,第一表面的压应力值(CS_0)为400MPa以上,优选为700MPa以上,更优选为800MPa以上,进一步优选为900MPa以上,更进一步优选为950MPa以上,特别优选为1000MPa以上。 CS_0 越大,越能够防止“由弯曲模式引起的断裂”。

[0040] 另一方面,当表面的压应力值过大时,有时在化学强化后发生端部缺损。有时将该现象称为延迟崩裂(チッピング)。从防止这样的情况观点考虑, CS_0 优选为1300MPa以下,更优选为1200MPa以下,进一步优选为1000MPa以下。

[0041] 本强化玻璃物品的板厚(t)优选为100 μ m以上,更优选为200 μ m以上,进一步优选为400 μ m以上,更进一步优选为600 μ m以上,特别优选为700 μ m以上。t越大,越不易破裂。在用于便携式终端等的情况下,为了减轻重量,t优选为2000 μ m以下,更优选为1000 μ m以下。

[0042] 根据本发明人等的经验,通过通常的方法得到的化学强化玻璃板的压应力层深度(DOL)为 $(0.21 \times t)$ μ m以下。这是因为压应力和拉应力的总量在玻璃板整体中达到平衡。

[0043] 但是,本发明人等根据以下的考察和实验,为了抑制由冲击模式引起的断裂,认为从第一表面起算的深度为80 μ m附近的压应力值高、引入了压应力的区域为 $(0.23 \times t)$ μ m以上的分布是有效的。需要说明的是,以此时的玻璃的厚度t为200 μ m以上作为前提。玻璃的厚度t优选为300 μ m以上,更优选为350 μ m以上。

[0044] 在玻璃物品从高处落下到沥青铺装道路、沙子上时,由于与沙子等突起物的碰撞而产生裂纹。此时产生的裂纹的长度根据与玻璃物品碰撞的突起物的大小而不同,但可知产生大致约80 μ m的裂纹。因此,认为如果是在深度80 μ m附近形成有大的压应力值的应力分布,则能够防止因与比较大的突起物碰撞而破碎的由冲击模式引起的断裂。

[0045] 另外,为了即使与大的突起物碰撞也不断裂,压应力层深度(DOL)大是重要的。

[0046] 本强化玻璃物品的特征在于DOL比以往的化学强化玻璃大,在从高处落下时不易产生损伤。本强化玻璃物品的压应力层深度(DOL)优选为 $(t \times 0.23)$ μ m以上,更优选为 $(t \times 0.235)$ μ m以上,进一步优选为 $(t \times 0.24)$ μ m以上。通过增大相对于t的DOL,化学强化的效果

变大。

[0047] 另一方面,当DOL相对于 t 过大时,内部拉应力(CT)变大,在断裂时碎片容易飞散。在 t 为 $350\mu\text{m}$ 以上的情况下,DOL优选为 $(t \times 0.26)\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $(t \times 0.255)\mu\text{m}$ 以下。在 t 为 $400\mu\text{m}$ 以上的情况下,DOL进一步优选为 $(t \times 0.25)\mu\text{m}$ 以下。

[0048] 另外,DOL优选为 $80\mu\text{m}$ 以上。在玻璃物品从高处落下到稍微粗糙的沥青铺装道路上时,当DOL为 $80\mu\text{m}$ 以上时,能够抑制由碰撞时的冲击引起的破裂。

[0049] 在本强化玻璃物品中,将利用光波导表面应力计测定的压应力值为零的点的从第一表面起算的深度设为 D_K 。另外,在从第一表面起算的深度 D_B 处的压应力值大于0并且从第一表面起算的深度 D_A 处的压应力值小于0的情况下,在从第一表面到深度 D_B 为止的范围内,利用光波导表面应力计测定的压应力值为零的深度存在两个。在此情况下的深度(D_K)是指该两个深度中深度较浅的一者的从第一表面起算的深度。

[0050] 当深度(D_K)为 $3\mu\text{m}$ 以上时,能够抑制由弯曲模式引起的断裂,因此是优选的。 D_K 更优选为 $4\mu\text{m}$ 以上,进一步优选为 $5\mu\text{m}$ 以上。当 D_K 过大时,CT有可能变大,因此 D_K 优选为 $20\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $15\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $10\mu\text{m}$ 以下。

[0051] 需要说明的是,在 D_K 与DOL之间通常存在正相关,具有 D_K 越大,DOL越大的倾向。

[0052] 如图2所示,将相对于板厚(t),本强化玻璃物品的从第一表面起算的深度为 $(0.05 \times t)\mu\text{m} \sim (0.15 \times t)\mu\text{m}$ 的范围内的玻璃的应力最大的深度设为 D_B ,将深度 D_B 处的压应力值设为 CS_B 。另外,将玻璃的从第一表面起算的深度为 D_B 以下的范围内的压应力值最小处的深度设为 D_A ,将深度 D_A 处的压应力值设为 CS_A 。此时,两压应力值满足下述关系。

[0053] $CS_B > CS_A$

[0054] 例如,在专利文献1中记载的以往的典型的应力分布中,如图1所示,在从玻璃表面到板厚中心的整个范围内,深度越大,压应力值(CS)越小。因此,在将玻璃的从第一表面起算的深度作为变量表示玻璃内部的压应力值时,在所述深度为 $(0.05 \times t)\mu\text{m} \sim (0.15 \times t)\mu\text{m}$ 的范围内的玻璃的压应力值最大处的深度(相当于 D_B 的深度)为 $(0.05 \times t)\mu\text{m}$ 。另外,在玻璃的从第一表面起算的深度为 D_B 以下的范围内压应力值最小处的深度(相当于 D_A 的深度)也为 $(0.05 \times t)\mu\text{m}$ 。在此情况下,当然 $CS_B = CS_A$ 。

[0055] 如图3所示,本强化玻璃物品的应力分布优选在从第一表面起算的深度为 $5\mu\text{m}$ 以上且DOL以下的范围内具有压应力值极大的点。在此情况下,该成为极大的点的从第一表面起算的深度为 D_B 。另外,在从第一表面起算的深度在0以上且 D_B 以下的范围内具有压应力值极小的点,该成为极小的点的从第一表面起算的深度为 D_A 。可见,在应力分布中存在极大点和极小点,因此 $CS_B > CS_A$ 。

[0056] 另外,在本强化玻璃中, CS_A 优选为 -50MPa 以上,更优选为大于 0MPa 。根据本发明人等的研究,为了防止“由弯曲模式引起的断裂”,重要的是从第一表面起算的深度比较浅的区域处的压应力值大,通过 CS_A 不过小,能够有效地抑制由弯曲模式引起的断裂。另一方面,当 CS_A 过高时,在玻璃破裂时玻璃的破碎数量增加。因此, CS_A 优选为 200MPa 以下。

[0057] 另外,根据本发明人等的研究,为了抑制由冲击模式引起的断裂,从第一表面起算的深度为 $50\mu\text{m} \sim 80\mu\text{m}$ 的区域中的压应力值大是有效的。本发明人等认为,从第一表面起算的深度大于等于 $10\mu\text{m}$ 且小于 $50\mu\text{m}$ 的区域中的压应力值对抑制断裂的贡献不大。因此认为,为了不浪费地利用压应力,在从第一表面起算的深度大于等于 $10\mu\text{m}$ 且小于 $50\mu\text{m}$ 的范围内形

成压应力值的极小点是有益的。

[0058] 因此,在本强化玻璃中,极小点的深度 D_A 优选为大于等于 $10\mu\text{m}$ 且小于 $50\mu\text{m}$ 。 D_A 更优选为 $15\mu\text{m}$ 以上,进一步优选为 $18\mu\text{m}$ 以上。另外,深度 D_A 更优选为小于 $30\mu\text{m}$,进一步优选为 $25\mu\text{m}$ 以下,更进一步优选为 $20\mu\text{m}$ 以下。需要说明的是,以此时的玻璃的厚度 t 为 $200\mu\text{m}$ 以上作为前提。

[0059] 在本强化玻璃物品中,当从第一表面起算的 $80\mu\text{m}$ 深度处的压应力值 CS_{80} 为 50MPa 以上时,能够抑制由冲击模式引起的断裂,因此是优选的。压应力值 CS_{80} 更优选为 60MPa 以上。另一方面,在玻璃内部形成大的压应力层时,在玻璃中心部与表面的压应力相应的拉应力必然变大。当该拉应力值变得过大时,在玻璃物品断裂时剧烈地破裂从而碎片飞散。因此,压应力值 CS_{80} 优选为 200MPa 以下,更优选为 150MPa 以下。需要说明的是,在此的压应力值为利用应力双折射仪测定的值。另外,以玻璃的厚度 t 为 $200\mu\text{m}$ 以上作为前提。

[0060] 在本强化玻璃物品中,相对于玻璃的厚度 $t\mu\text{m}$,从玻璃物品的第一表面起算的 $80\mu\text{m}$ 的深度处的压应力值 CS_{80} 优选为 $(t \times 0.1)\text{MPa}$ 以上。为了抑制由冲击模式引起的断裂, CS_{80} 越大越好。为了在抑制由弯曲模式引起的断裂的同时防止断裂时的破碎,优选考虑与厚度 t 相应的平衡。需要说明的是,以玻璃的厚度 t 为 $200\mu\text{m}$ 以上作为前提。

[0061] 在本强化玻璃物品中,玻璃物品的从第一表面起算的深度 $(0.5 \times t)\mu\text{m}$ 处的拉应力值 CT 为 125MPa 以下,由此不易产生剧烈的破碎。在此,深度 $(0.5 \times t)\mu\text{m}$ 是指相当于玻璃的厚度方向的中心部,所述深度处的拉应力值是指玻璃内部的拉应力值。

[0062] 拉应力值优选为 110MPa 以下,更优选为 100MPa 以下。另外,为了引入在从高处落下时不易破裂的充分的强化,拉应力值优选为 50MPa 以上,更优选为 75MPa 以上。

[0063] 本强化玻璃物品优选包含锂铝硅酸盐玻璃。

[0064] 锂铝硅酸盐玻璃在玻璃的表面部分产生由钠-钾交换引起的大的压应力,在更深的部分能够产生由锂-钠交换引起的稍小的压应力。因此,能够抑制由弯曲模式引起的断裂和由与突起物的碰撞引起的由碰撞模式引起的断裂这两者。

[0065] 优选地,本强化玻璃物品的厚度方向的中央部分的玻璃组成、即化学强化玻璃的基本组成以质量%计含有:

[0066] 50% 以上的 SiO_2 和 5% 的 Al_2O_3 ,并且

[0067] Li_2O 、 Na_2O 和 K_2O 的合计含量为 5% 以上,

[0068] Li_2O 的含量与 Li_2O 、 Na_2O 和 K_2O 的合计含量的摩尔比($\text{Li}_2\text{O}/(\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$)为 0.5 以上。

[0069] 厚度方向的中央部分的玻璃组成更优选为以下组成。

[0070] $50\% \sim 70\%$ 的 SiO_2 、

[0071] $5\% \sim 30\%$ 的 Al_2O_3 、

[0072] $0 \sim 10\%$ 的 B_2O_3 、

[0073] $0 \sim 10\%$ 的 P_2O_3 、

[0074] $0 \sim 10\%$ 的 Y_2O_3 、

[0075] $3\% \sim 15\%$ 的 Li_2O 、

[0076] $0 \sim 10\%$ 的 Na_2O 、

[0077] $0 \sim 10\%$ 的 K_2O 、

[0078] 0~10%的(MgO+CaO+SrO+BaO)和

[0079] 0~5%的(ZrO_2+TiO_2)。

[0080] 由于厚度方向的中央部分的玻璃组成可以视为与化学强化用玻璃的组成相同,因此关于该优选的玻璃组成的详细内容,在化学强化用玻璃的项中进行说明。

[0081] 本发明的化学强化玻璃物品作为手机、智能手机等移动设备等中使用的保护玻璃特别有用。此外,对于不以携带为目的的电视机、个人电脑、触控面板等显示装置的保护玻璃、电梯壁面、房屋或大厦等建筑物的壁面(全屏显示器)也是有用的。另外,作为窗玻璃等建筑用材料、桌面、汽车或飞机等的内饰等、它们的保护玻璃,以及具有曲面形状的壳体等的用途中也是有用的。

[0082] <化学强化玻璃物品的制造方法>

[0083] 本强化玻璃物品可以通过对后述的化学强化用玻璃物品实施离子交换处理来制造。

[0084] 化学强化用玻璃例如可以使用如下所述的通常的玻璃制造方法制造。

[0085] 适当地调配玻璃原料以得到优选组成的玻璃,在玻璃熔窑中进行加热熔融。然后,通过鼓泡、搅拌、添加澄清剂等使玻璃均质化,成形为规定厚度的玻璃板,并进行缓慢冷却。或者也可以通过成形为块状并进行缓慢冷却、然后进行切割的方法成形为板状。

[0086] 作为成形为板状的方法,例如可以列举浮法、压制法、熔合法和下拉法。特别是在制造大型玻璃板的情况下,优选浮法。另外,也优选除浮法以外的连续成形法、例如熔合法和下拉法。

[0087] 根据需要对成形而得到的玻璃带进行磨削和研磨处理,从而形成玻璃板。需要说明的是,在将玻璃板切割为规定的形状和尺寸、或者进行玻璃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板的切割、倒角加工,则通过化学强化处理在端面也形成压应力层,因此是优选的。

[0088] 然后,在对所形成的玻璃板实施化学强化处理后进行清洗和干燥,由此得到化学强化玻璃。

[0089] 化学强化处理为如下的处理:利用浸渍在包含离子半径大的金属离子(典型地为钠离子或钾离子)的金属盐(例如,硝酸钾)的熔融液中等方法使玻璃与金属盐接触,由此使玻璃中的离子半径小的金属离子(典型地为锂离子或钠离子)与金属盐中的离子半径大的金属离子(典型地,相对于锂离子而言为钠离子或钾离子,相对于钠离子而言为钾离子)置换。但是,在本发明中,还利用将玻璃中的离子半径大的金属离子(钾离子)与金属盐中的离子半径小的金属离子(钠离子)进行交换处理的作用。

[0090] 利用将玻璃中的锂离子与钠离子交换的“Li-Na交换”的方法由于化学强化处理速度快,因此是优选的。另外,为了通过离子交换而形成大的压应力,优选利用将玻璃中的钠离子与钾离子进行交换的“Na-K交换”的方法。另外,为了制作在从第一表面起算的深度 $10\mu\text{m}\sim 80\mu\text{m}$ 的区域具有正斜率的应力分布,优选利用使先进入到玻璃中的钠离子再次与熔融盐中的锂离子进行交换的“Na-Li交换”。需要说明的是,在从第一表面起算的深度 $10\mu\text{m}\sim 80\mu\text{m}$ 的区域具有正斜率的应力分布与满足上述 $CS_B > CS_A$ 的关系的含义相同。

[0091] 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,例如可以列举:硝酸锂、硝酸钠、硝酸钾、硝酸铯、硝酸银等。作为硫酸

盐,例如可以列举:硫酸锂、硫酸钠、硫酸钾、硫酸铯、硫酸银等。作为碳酸盐,例如可以列举:碳酸锂、碳酸钠、碳酸钾等。作为氯化物,例如可以列举: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,也可以组合使用多种。

[0092] 更具体而言,本强化玻璃物品可以通过以下说明的强化处理方法(以下,称为“本强化处理方法”)进行制造。

[0093] 本强化处理方法具有将玻璃板浸渍在含有钠的强化熔融盐(以下,也称为含有钠的强化盐)中的工序。通过经过该工序,能够在玻璃的深层部分形成高的压应力层。另外,在第一表面附近形成的压应力与在相反的第二表面附近形成的压应力为基本相同的程度。

[0094] 在将该强化盐中所含的金属离子的质量设为100质量%时,含有钠的强化盐优选含有50质量%以上的钠离子,更优选含有75质量%以上钠离子。含有钠的强化盐可以含有锂离子,为了得到充分的压应力,锂离子优选为1质量%以下,更优选为0.5质量%以下。

[0095] 另外,为了充分抑制在从高处落下的冲击时产生的玻璃的弯曲应力,含有钠的强化盐优选含有钾离子。作为含有钠的强化盐,从沸点、危险性等的易操作性的观点考虑,优选为含有钠的硝酸盐。

[0096] 本强化处理方法接着具有将玻璃板浸渍在含有锂的熔融盐(以下,也称为含有锂的强化盐)中的工序。通过经过该工序,能够制作在从第一表面起算的深度 $10\mu\text{m}\sim 80\mu\text{m}$ 的区域具有正斜率的应力分布。

[0097] 在将该强化盐中所含的金属离子的质量设为100质量%时,含有锂的强化盐优选为含有0.5质量%以上的锂离子的盐,更优选为含有1质量%以上的锂离子的盐。另一方面,当强化盐中的锂离子的量过多时,在玻璃中不会引入充分的化学强化应力。因此,锂离子的含量优选为15质量%以下,更优选为10质量%以下。

[0098] 含有锂的强化盐优选含有硝酸钠,也可以含有作为除硝酸钠以外的成分的硝酸钾、硝酸镁、硝酸锂等碱金属、碱土金属的硝酸盐。

[0099] 在含有锂的强化盐不含有钠的情况下,优选含有钾,更优选含有硝酸钾。具体而言,优选为含有80质量%以上的钾离子的盐,更优选为含有85质量%以上的钾离子的盐,进一步优选为含有90质量%以上的钾离子的盐。在含有锂的强化盐含有80质量%以上的钾的情况下,有时可以省略后述的浸渍在含有钾的熔融盐(以下,也称为含有钾的强化盐)中的工序。

[0100] 在本强化处理方法中,优选将玻璃板浸渍在 $380^{\circ}\text{C}\sim 500^{\circ}\text{C}$ 的含有钠的强化盐中。当含有钠的强化盐的温度为 380°C 以上时,容易进行离子交换,因此是优选的。含有钠的强化盐的温度更优选为 400°C 以上。另外,当含有钠的强化盐的温度为 500°C 以下时,能够抑制过度的表层的应力松弛,因此是优选的。含有钠的强化盐的温度更优选为 480°C 以下。

[0101] 另外,当玻璃板在含有钠的强化盐中浸渍的时间为1小时以上时,表面压应力变大,因此是优选的。浸渍时间更优选为2小时以上,进一步优选为3小时以上。当浸渍时间过长时,不仅生产率降低,而且有时压应力因松弛现象而降低。为了增大压应力,浸渍时间优选为8小时以下,更优选为6小时以下,进一步优选为4小时以下。

[0102] 在本强化处理方法中,优选接着将玻璃板浸渍在 $350^{\circ}\text{C}\sim 500^{\circ}\text{C}$ 的含有锂的强化盐中。当含有锂的强化盐的温度为 350°C 以上时,从能够缩短处理时间的观点考虑是优选的。含有锂的强化盐的温度更优选为 360°C 以上,进一步优选为 380°C 以上。另外,当含有锂的强

化盐的温度为500℃以下时,能够抑制由热引起的压应力的松弛,因此是优选的。含有锂的强化盐的温度更优选为450℃以下,进一步优选为425℃以下。

[0103] 另外,当玻璃板在含有锂的强化盐中浸渍的时间为10分钟以上时,能够充分地降低自表层起10 μm 至50 μm 的区域的应力,能够制作高强度的玻璃,因此是优选的。浸渍时间更优选为20分钟以上,进一步优选为30分钟以上。当浸渍时间过长时,导致自表层起50 μm 以上的区域的重要的应力减少,有时不能得到充分的落下强度。为了得到充分的落下强度,浸渍时间优选为120分钟以下,更优选为90分钟以下,进一步优选为60分钟以下。

[0104] 本强化处理方法可以还具有将玻璃板浸渍在含有钾的强化盐中的工序,或者可以具有将玻璃板再次浸渍在含有钠的强化盐中的工序。作为含有钾的强化盐,在将该强化盐中所含的金属离子的质量设为100质量%时,优选为含有50质量%以上的钾离子的盐,更优选为含有75质量%以上的钾离子的盐。作为含有钠的强化盐,优选使用与上述含有钠的强化盐相同的强化盐。

[0105] 通过使用这样的强化盐,能够在玻璃的表层形成高压应力层,因此能够抑制“由弯曲引起的玻璃断裂模式”。作为含有钾的强化盐,从沸点、危险性等易操作性的观点考虑,优选为含有钾的硝酸盐。

[0106] 从形成高压应力层的观点考虑,将玻璃板浸渍在含有钾的强化盐或含有钠的强化盐中的浸渍时间优选为1分钟以上,更优选为2分钟以上,进一步优选为3分钟以上。另外,从防止深层部应力的扩散的观点考虑,浸渍时间优选为10分钟以下,更优选为8分钟以下,进一步优选为6分钟以下。

[0107] 优选将玻璃板浸渍在含有钠、锂的强化盐和根据需要的含有钾的强化盐或含有钠的强化盐中,然后保持在300℃以下的温度下。这是因为:当成为大于300℃的高温时,通过离子交换处理产生的压应力由于松弛现象而降低。将玻璃板浸渍在含有锂的强化盐或含有钾的强化盐中之后的保持温度更优选为250℃以下,进一步优选为200℃以下。

[0108] <化学强化用玻璃>

[0109] 本发明中的化学强化用玻璃(以下,有时称为本强化用玻璃)优选为锂铝硅酸盐玻璃。更具体而言,优选为:

[0110] 含有50%以上的 SiO_2 和5%以上的 Al_2O_3 ,并且

[0111] Li_2O 、 Na_2O 和 K_2O 的合计含量为5%以上,

[0112] Li_2O 的含量与 Li_2O 、 Na_2O 和 K_2O 的合计含量的摩尔比($\text{Li}_2\text{O}/(\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$)优选为0.5以上。

[0113] 以氧化物基准的质量%计,本强化用玻璃更优选包含:

[0114] 50%~70%的 SiO_2 、

[0115] 5%~30%的 Al_2O_3 、

[0116] 0~10%的 B_2O_3 、

[0117] 0~10%的 P_2O_3 、

[0118] 0~10%的 Y_2O_3 、

[0119] 3%~15%的 Li_2O 、

[0120] 0~10%的 Na_2O 、

[0121] 0~10%的 K_2O 、

[0122] 0~10%的(MgO+CaO+SrO+BaO)和

[0123] 0~5%的(ZrO_2+TiO_2)。

[0124] 上述组成的玻璃通过化学强化处理容易形成优选的应力分布。以下,对该优选的玻璃组成进行说明。

[0125] SiO_2 为构成玻璃网络的成分。另外, SiO_2 为提高化学耐久性的成分, SiO_2 为在玻璃表面被损伤的情况下减少裂纹产生的成分。 SiO_2 的含量优选为50%以上,更优选为55%以上,进一步优选为58%以上,更进一步优选为60%以上。

[0126] 另外,为了提高玻璃的熔融性, SiO_2 的含量优选为80%以下,更优选为75%以下,进一步优选为70%以下。

[0127] Al_2O_3 为对提高化学强化时的离子交换性、增大强化后的表面压应力有效的成分,也是提高玻璃化转变温度(Tg)、提高杨氏模量的成分。 Al_2O_3 的含量优选为5%以上,更优选为7%以上,进一步优选为13%以上。

[0128] 另外,为了提高熔融性, 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23%以下,更进一步优选为20%以下。

[0129] Li_2O 为通过离子交换而形成表面压应力的成分, Li_2O 为锂铝硅酸盐玻璃的必不可少的成分。通过对锂铝硅酸盐玻璃进行化学强化,得到具有优选的应力分布的化学强化玻璃。为了增大压应力层深度DOL, Li_2O 的含量优选为2%以上,更优选为3%以上,进一步优选为5%以上。

[0130] 另外,在制造玻璃时或进行弯曲加工时,为了抑制产生失透, Li_2O 的含量优选为15%以下,更优选为10%以下,进一步优选为8%以下。

[0131] K_2O 为提高玻璃的熔融性的成分, K_2O 也是改善玻璃的加工性的成分。可以不含有 K_2O ,但在含有 K_2O 的情况下 K_2O 的含量优选为0.5%以上,更优选为1%以上。

[0132] 当 K_2O 的含量过多时,有可能因离子交换处理而产生拉应力、产生裂纹。为了防止裂纹, K_2O 的含量优选为10%以下,更优选为8%以下,进一步优选为6%以下,特别优选为5%以下。

[0133] Na_2O 为通过利用含有钾的熔融盐的离子交换而形成表面压应力层的成分,另外 Na_2O 为提高玻璃的熔融性的成分。可以不含有 Na_2O ,但在含有 Na_2O 的情况下 Na_2O 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。

[0134] 另外, Na_2O 的含量优选为10%以下,更优选为8%以下,进一步优选为6%以下。

[0135] Li_2O 、 Na_2O 和 K_2O 等碱金属氧化物(以下,有时记载为 R_2O)均为降低玻璃的熔化温度的成分,优选合计含有5%以上。 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 的合计含量($Li_2O+Na_2O+K_2O$)优选为5%以上,更优选为7%以上,进一步优选为8%以上。

[0136] 为了保持玻璃的强度, ($Li_2O+Na_2O+K_2O$) 优选为20%以下,更优选为18%以下。

[0137] 当 Li_2O 与 Li_2O 、 Na_2O 和 K_2O 的合计的摩尔比 $[Li_2O]/([Li_2O]+[Na_2O]+[K_2O])$ 为0.5以上时,在化学强化时能够在玻璃中引入高的压应力,因此是优选的。 $[Li_2O]/([Li_2O]+[Na_2O]+[K_2O])$ 更优选为0.6以上。

[0138] MgO、CaO、SrO、BaO均为提高玻璃的熔融性的成分,具有降低离子交换性能的倾向。

[0139] MgO、CaO、SrO、BaO的合计含量(MgO+CaO+SrO+BaO)优选为15%以下,更优选为10%以下,进一步优选为5%以下。

[0140] 可以不含有MgO、CaO、SrO和BaO,但在含有其中的至少一种的情况下的合计含量(MgO+CaO+SrO+BaO)优选为0.1%以上,更优选为0.5%以上。在含有其中的任一者的情况下,为了提高化学强化玻璃的强度,优选含有MgO。

[0141] 在含有MgO的情况下MgO的含量优选为0.1%以上,更优选为0.5%以上。

[0142] 另外,为了提高离子交换性能,MgO的含量优选为10%以下,更优选为8%以下。

[0143] 在含有CaO的情况下CaO的含量优选为0.5%以上,更优选为1%以上。为了提高离子交换性能,CaO的含量优选为5%以下,更优选为3%以下。

[0144] 在含有SrO的情况下SrO的含量优选为0.5%以上,更优选为1%以上。为了提高离子交换性能,SrO的含量优选为5%以下,更优选为3%以下。

[0145] 在含有BaO的情况下BaO的含量优选为0.5%以上,更优选为1%以上。为了提高离子交换性能,BaO的含量优选为5%以下,更优选为1%以下,进一步优选实质上不含BaO。

[0146] ZnO为提高玻璃的熔融性的成分,可以含有ZnO。在含有ZnO的情况下ZnO的含量优选为0.2%以上,更优选为0.5%以上。为了提高玻璃的耐候性,ZnO的含量优选为5%以下,更优选为3%以下。

[0147] TiO_2 为增大由离子交换而产生的表面压应力的成分,可以含有 TiO_2 。在含有 TiO_2 的情况下 TiO_2 的含量优选为0.1%以上。为了抑制熔融时的失透, TiO_2 的含量优选为5%以下,更优选为1%以下,进一步优选实质上不含 TiO_2 。

[0148] ZrO_2 为增大由离子交换而产生的表面压应力的成分,可以含有 ZrO_2 。在含有 ZrO_2 的情况下 ZrO_2 的含量优选为0.5%以上,更优选为1%以上。另外,为了抑制熔融时的失透, ZrO_2 的含量优选为5%以下,更优选为3%以下。

[0149] 另外, TiO_2 与 ZrO_2 的合计含量(TiO_2+ZrO_2)优选为5%以下,更优选为3%以下。另外,可以不同时含有 TiO_2 和 ZrO_2 ,但在含有 TiO_2 、 ZrO_2 的情况下 TiO_2 和 ZrO_2 的合计含量优选为1%以上。

[0150] Y_2O_3 为提高玻璃的强度的成分,可以含有 Y_2O_3 。在含有 Y_2O_3 的情况下 Y_2O_3 的含量优选为0.2%以上,更优选为0.5%以上,进一步优选为1%以上,更进一步优选为1.5%以上,特别优选为2%以上。为了在熔融时玻璃不易失透,并且防止化学强化玻璃的品质降低, Y_2O_3 的含量优选为10%以下,更优选为8%以下,进一步优选为7%以下,更进一步优选为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。

[0151] La_2O_3 和 Nb_2O_5 为在化学强化的情况下抑制玻璃物品破碎的成分,可以含有 La_2O_3 和 Nb_2O_5 。在含有这些成分的情况下的各自的含量优选为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。

[0152] Y_2O_3 、 La_2O_3 和 Nb_2O_5 的含量优选合计为10%以下,更优选为9%以下,进一步优选为8%以下。由此,在熔融时玻璃不易失透,并且能够防止化学强化玻璃的品质降低。另外, La_2O_3 和 Nb_2O_5 的含量各自优选为10%以下,更优选为7%以下,进一步优选为6%以下,更进一步优选为5%以下,特别优选为4%以下,最优选为3%以下。

[0153] 为了抑制化学强化玻璃的破碎,可以少量含有 Ta_2O_5 、 Gd_2O_3 ,但由于折射率、反射率变高,因此各自优选为1%以下,更优选为0.5%以下,进一步优选实质上不含 Ta_2O_5 、 Gd_2O_3 。

[0154] 为了提高玻璃制造时的熔融性等,可以添加 B_2O_3 。为了减小化学强化玻璃的表面附

近的应力分布的斜率, B_2O_3 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。

[0155] B_2O_3 为容易产生化学强化后的应力松弛的成分,因此为了防止由应力松弛引起的表面压应力的降低, B_2O_3 的含量优选为10%以下,更优选为8%以下,进一步优选为5%以下,最优选为3%以下。

[0156] 为了提高离子交换性能,可以含有 P_2O_5 。在含有 P_2O_5 的情况下 P_2O_5 的含量优选为0.5%以上,更优选为1%以上。为了提高化学耐久性, P_2O_5 的含量优选为10%以下,更优选为5%以下,进一步优选为3%以下。

[0157] 在对玻璃进行着色的情况下,可以在不阻碍实现所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,例如列举: Co_3O_4 、 MnO_2 、 Fe_2O_3 、 NiO 、 CuO 、 Cr_2O_3 、 V_2O_5 、 Bi_2O_3 、 SeO_2 、 CeO_2 、 Er_2O_3 、 Nd_2O_3 。它们可以单独使用,也可以组合使用。

[0158] 着色成分的含量优选合计为7%以下。由此,能够抑制玻璃的失透。着色成分的含量更优选为5%以下,进一步优选为3%以下,特别优选为1%以下。在想要提高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。

[0159] 另外,可以适当含有 SO_3 、氯化物、氟化物等作为玻璃熔融时的澄清剂等。优选实质上不含有 As_2O_3 。在含有 Sb_2O_3 的情况下, Sb_2O_3 的含量优选为0.3%以下,更优选为0.1%以下,最优选实质上不含有 Sb_2O_3 。

[0160] 为了抑制化学强化时的应力松弛,本强化用玻璃的玻璃化转变温度 (T_g) 优选为480℃以上。为了抑制应力松弛而得到大的压应力, T_g 优选为500℃以上,进一步优选为520℃以上。

[0161] 另外,为了在化学强化时加快离子扩散速度, T_g 优选为700℃以下。为了容易得到深的DOL, T_g 更优选为650℃以下,进一步优选为600℃以下。

[0162] 本强化用玻璃的杨氏模量优选为70GPa以上。具有杨氏模量越高,则在强化玻璃断裂时碎片越不易飞散的倾向。因此,杨氏模量更优选为75GPa以上,进一步优选为80GPa以上。另一方面,当杨氏模量过高时,在化学强化时离子的扩散慢,具有难以得到深的DOL的倾向。因此,杨氏模量优选为110GPa以下,更优选为100GPa以下,进一步优选为90GPa以下。需要说明的是,杨氏模量可以通过超声波法测定。

[0163] 本强化用玻璃的维氏硬度优选为575以上。化学强化用玻璃的维氏硬度越大,化学强化后的维氏硬度越容易变大,即使化学强化玻璃从高处落下时,也不易产生损伤。因此,化学强化用玻璃的维氏硬度更优选为600以上,进一步优选为625以上。

[0164] 需要说明的是,化学强化后的维氏硬度优选为600以上,更优选为625以上,进一步优选为650以上。

[0165] 维氏硬度越大,越不易产生损伤,因此是优选的,但通常本强化用玻璃的维氏硬度为850以下。在维氏硬度过大的玻璃中,具有难以得到充分的离子交换性的倾向。因此,维氏硬度优选为800以下,更优选为750以下。

[0166] 本强化用玻璃的断裂韧性值优选为 $0.7MPa \cdot m^{1/2}$ 以上。具有断裂韧性值越大,越抑制在化学强化玻璃的断裂时碎片的飞散的倾向。断裂韧性值更优选为 $0.75MPa \cdot m^{1/2}$ 以上,进一步优选为 $0.8MPa \cdot m^{1/2}$ 以上。

[0167] 断裂韧性值通常为 $1.0MPa \cdot m^{1/2}$ 以下。需要说明的是,断裂韧性值可以通过DCDC法

(Acta metall.mater.第43卷,第3453页-3458页,1995年)进行测定。

[0168] 本强化用玻璃的50℃~350℃下的平均热膨胀系数(α)优选为 $100 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下。当平均热膨胀系数(α)小时,在玻璃的成型时、化学强化后的冷却时玻璃板不易翘曲。平均热膨胀系数(α)更优选为 $95 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下,进一步优选为 $90 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下。

[0169] 为了抑制化学强化玻璃板的翘曲,平均热膨胀系数(α)越小越优选,但通常为 $60 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以上。

[0170] 在本强化用玻璃中,粘度达到 $10^2 \text{dPa} \cdot \text{s}$ 时的温度(T_2)优选为1750℃以下,更优选为1700℃以下,进一步优选为1680℃以下。 T_2 通常为1400℃以上。

[0171] 在本强化用玻璃中,粘度达到 $10^4 \text{dPa} \cdot \text{s}$ 时的温度(T_4)优选为1350℃以下,更优选为1300℃以下,进一步优选为1250℃以下。 T_4 通常为1000℃以上。

[0172] 实施例

[0173] 以下,通过实施例对本发明进行说明,但本发明不限于此。

[0174] 调配玻璃原料以得到表1中以氧化物基准的质量百分率计的玻璃G1~玻璃G4的组成,以得到400g的玻璃的方式进行称量。接着,将混合后的原料放入铂坩埚中,投入到1500℃~1700℃的电炉中并熔融约3小时,进行脱泡并进行均质化。

[0175] 在表2中以摩尔%计示出这些玻璃组成。

[0176] 表1

(质量%)	玻璃			
	G1	G2	G3	G4
SiO ₂	54.0	62.0	63.0	63.7
Al ₂ O ₃	23.0	20.1	20.5	20.3
Li ₂ O	4.6	5.2	5.1	7.9
Na ₂ O	3.5	4.5	5.8	0.0
K ₂ O	0.0	0.0	0.0	0.0
ZrO ₂	1.7	0.9	1.9	4.1
MgO	0.0	0.0	0.0	4.0
CaO	0.2	0.2	0.2	0.0
Y ₂ O ₃	12.8	6.9	3.5	0.0
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	8.1	9.7	10.9	7.9

[0177] 表2

(摩尔%)	玻璃			
	G1	G2	G3	G4
SiO ₂	63.7	68.0	67.7	64.0
Al ₂ O ₃	16.0	13.0	13.0	12.0
Li ₂ O	11.0	11.5	11.0	16.0
Na ₂ O	4.0	4.8	6.0	0.0
K ₂ O	0.0	0.0	0.0	0.0
ZrO ₂	1.0	0.5	1.0	2.0
MgO	0.0	0.0	0.0	6.0
CaO	0.2	0.2	0.2	0.0
Y ₂ O ₃	4.0	2.0	1.0	0.0
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	15.0	16.3	17.0	16.0

[0179]

[0180] 将所得到的熔融玻璃导入到金属模具中,在比玻璃化转变温度高约 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,从而得到了玻璃块。将所得到的玻璃块进行切割、磨削,最后对两面进行镜面研磨,从而得到了厚度为 $600\mu\text{m}$ 或 $800\mu\text{m}$ 的玻璃板。

[0181] 使用玻璃G1~玻璃G3实施在表3中记载的两步强化处理,制作以下的例1~例9的化学强化玻璃。另外,使用玻璃G4实施在表3中记载的三步强化处理,制作了以下的例10的化学强化玻璃。即,使用达到在表3的含有钠的熔融盐栏中所示的熔融盐中的金属离子的比例(质量%)的硝酸盐,在温度1栏中所示的温度下保持在保持时间1栏中所示的时间,由此进行第一步强化处理。然后,使用达到在含有锂的熔融盐栏中所示的熔融盐中的金属离子的比例(质量%)的硝酸盐,在温度2栏中所示的温度下保持在保持时间2栏中所示的时间,由此进行第二步强化处理,由此得到了例1~例9的化学强化玻璃。另外,在上述第二步强化处理之后,进一步使用达到在含有钠的熔融盐栏中所示的熔融盐中的金属离子的比例(质量%)的硝酸盐,在温度3栏中所示的温度下保持在保持时间3栏中所示的时间,由此进行第三步强化处理,从而得到了例10的化学强化玻璃。例1~例5和例10为实施例,例6~例9为比较例。

[0182] [应力分布]

[0183] 使用折原制作所制造的光波导表面应力计FSM-6000和应力双折射仪Abrio测定各应力值和深度。在表3中, CS_0 为第一表面的压应力值, CS_A 为从第一表面起算的深度 D_A 处的压应力值, D_A 为从第一表面到深度 D_B 为止的范围内的压应力值最小处的深度, CS_B 为从第一表面起算的深度 D_B 处的压应力值, D_B 为在从第一表面起算的深度 $(0.05 \times t)\mu\text{m} \sim (0.15 \times t)\mu\text{m}$ 的范围内的压应力值最大处的深度, DOL 为压应力层深度, CS_{80} 为从第一表面起算的深度 $80\mu\text{m}$ 处的压应力值。其中, CS_0 为使用光波导表面应力计测定而得到的值, CS_A 、 D_A 、 CS_B 、 D_B 、 DOL 、 CS_{80} 为利用应力双折射仪而得到的值。另外,CT是指从第一表面起算的深度 $(0.5 \times t)\mu\text{m}$ 处的拉应力值,是利用应力双折射仪测定而得到的值。

[0184] 需要说明的是,表3中的例7和例8的空白栏表示 CS_A 与 CS_B 一致。另外,在例9的空白栏中表示不能测定应力、未测定。

[0185] [落下试验]

[0186] 关于落下试验,将所得到的 $120\text{mm} \times 60\text{mm} \times 0.6\text{mm}$ 的玻璃板嵌入到将质量和刚性调节成目前使用的普通智能手机的尺寸的结构体中,从而准备了模拟智能手机,然后使其自由落体到#80SiC砂纸上。在从 5cm 的高度落下而未破裂的情况下,将落下高度提高 5cm 并使其再次落下,反复进行该操作直至破裂为止,将首次破裂时的10个高度的平均值作为落下高度并示于表3中。表3中的例10的空白栏表示未进行落下试验。

[0187] [破碎数量]

[0188] 对于破碎数量,将 90° 的压头打入边长为 30mm 的正方形的玻璃板,测定使玻璃板破碎时的破碎数量,并将其结果示于表3中。需要说明的是,在破碎数量大于10个的情况下,判断为大于CT-极限(CT-Limit)。另外,表3中的例10的空白栏表示未测定破碎数量。

[0189] [表面破裂]

[0190] 在刚进行化学强化处理之后利用光学显微镜观察玻璃表面的状态,确认表面是否发生破裂。将结果示于表3中。

[0191]

表 3

	例 1	例 2	例 3	例 4	例 5	例 6	例 7	例 8	例 9	例 10
玻璃	G1	G3	G1	G3	G3	G1	G1	G2	G1	G4
厚度	0.6mm	0.6mm	0.6mm	0.6mm	0.6mm	0.6mm	0.6mm	0.6mm	0.6mm	0.8mm
含有钠的熔融盐	Na:100%	Na:100%	Na:100%	Na:100%	Na:100%	Na:100%	Na:100%	Na:100%	Na:100%	Na:100%
温度 1(°C)	450	450	450	450	450	450	450	450	450	450
保持时间 1(小时)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	3
含有锂的熔融盐	K: 98% Li: 2%	K: 98% Li: 2%	K: 99% Li: 1%	K: 99% Li: 1%	K: 99.5% Li: 0.5%	K: 99.5% Li: 0.5%	K: 90% Na: 9% Li: 1%	K: 90% Ka: 9% Li: 1%	K: 90% Na: 10%	Li: 100%
温度 2(°C)	425	425	425	425	425	425	425	425	425	450
保持时间 2(小时)	1	1	1	1	1.5	1	1	1	1	2.5
含有钠的熔融盐										Na:100%
温度 3(°C)										450
保持时间 3(分钟)										4 分钟
应力分布	CS ₀ (MPa)	874.1	973.1	619.3	874.1	824.1	962.8	912.2		452.3
	CS _A (MPa)	5.0	-32.6	36.3	-12.4	42.9	63.6			1.0
	D _A (μm)	13.0	13.0	14.0	14.0	21.0	17.0			40.0
	CS _B (MPa)	60.4	24.6	65.6	32.9	44.0	80.9			82.8
	D _B (μm)	74.0	91.0	63.0	79.0	58.0	58.0			97.0
	DOL(μm)	147.0	155.0	140.0	143.0	139.0	143.0	127.0	112.0	185.0
	CS ₈₀ (MPa)	59.9	23.5	61.4	32.9	39.0	74.4	79.0	20.0	74.0
CT(MPa)	110.8	48.9	122.2	76.6	102.3	168.4	202.5	120.0		89.6
	41.9	16.4	43.0	23.0	27.3	52.1	55.3	14.0	5.0	
落下高度(cm)										
破碎数量	9	4	10	6	8	13	16	10	6	
强化后的表面破裂	无	无	无	无	无	无	无	无	有	无

- [0192] 例6、7的落下高度高,强度高,但破碎时的破碎数量大于10个,在破碎时是危险的。
- [0193] 在例8中,从第一表面起算的深度D_A与深度D_B一致,落下强度低。
- [0194] 在例9中,在第二步化学强化后的玻璃板中产生了裂纹。另外,由于该原因,落下强

度低,在应力的测定中,在加工时玻璃飞散,因此无法测定应力。

[0195] 虽然参照特定的实施方式对本发明进行了详细的说明,但是可以在不脱离本发明的精神和范围的情况下施加各种变更、修正,这对于本领域技术人员而言是显而易见的。本申请基于在2020年1月14日提交的日本专利申请(日本特愿2020-003802)和2020年9月7日提交的日本专利申请(日本特愿2020-149919),其内容以引用的形式并入本文中。

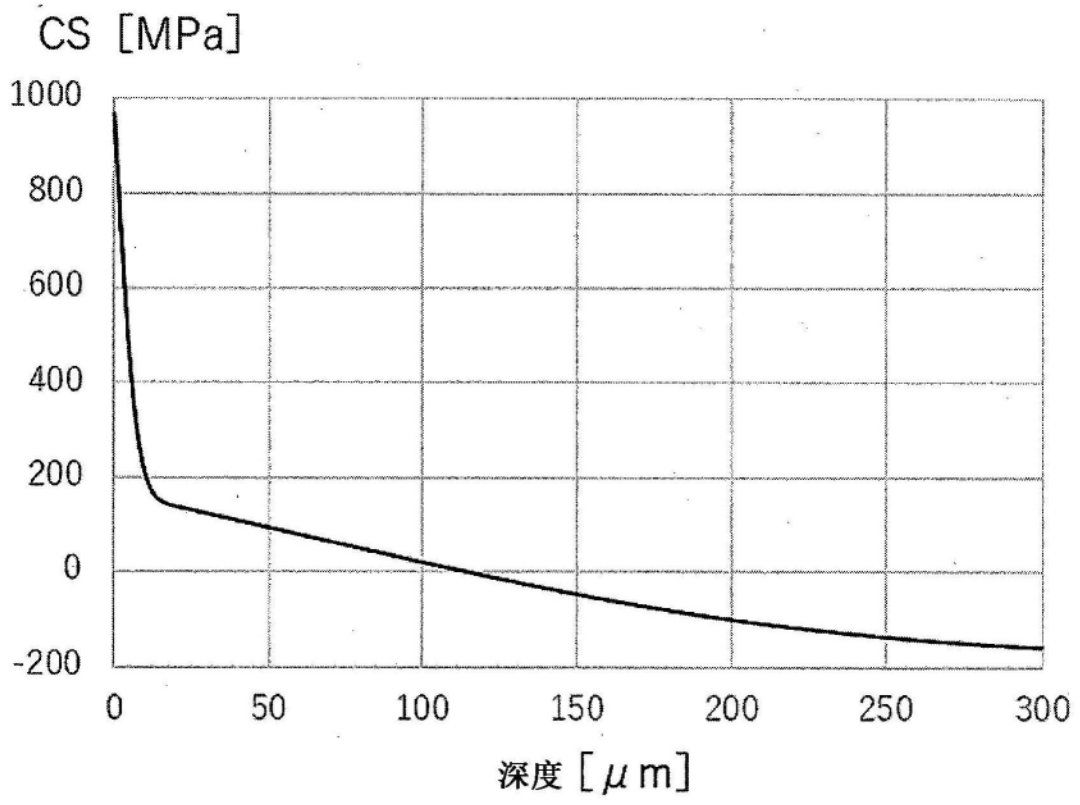


图1

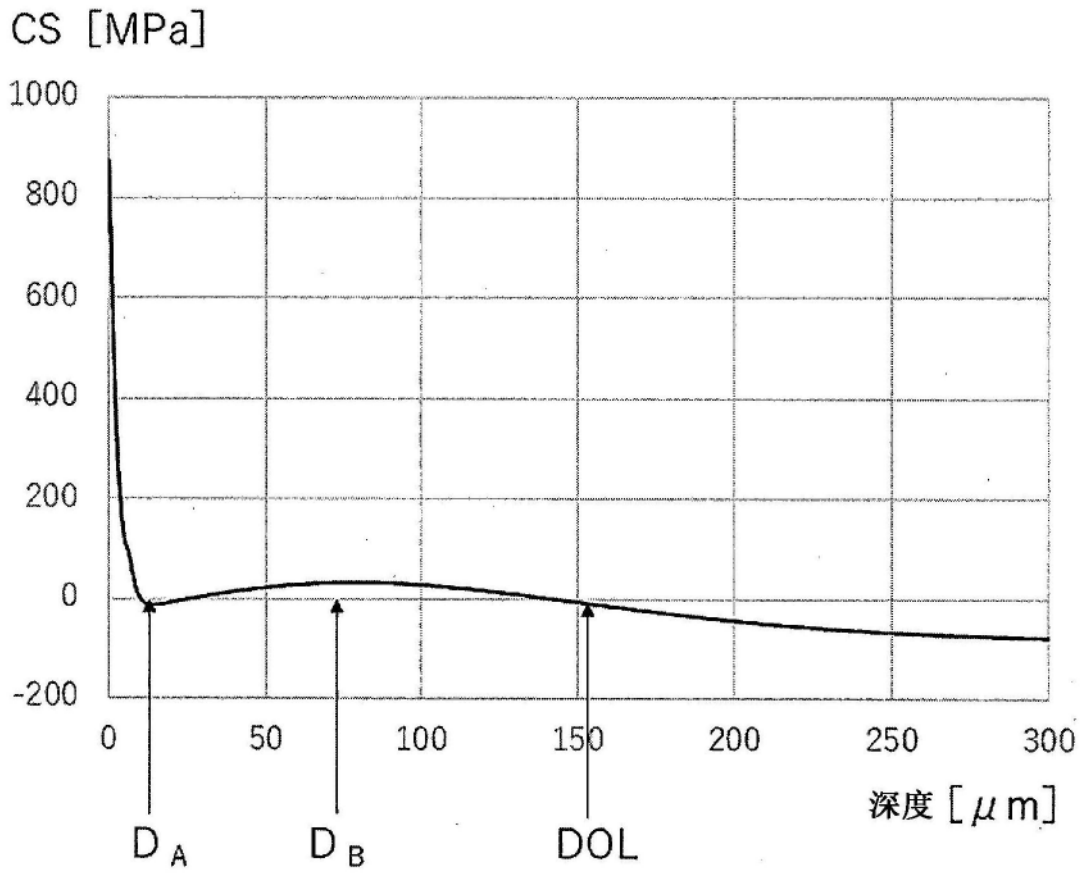


图2

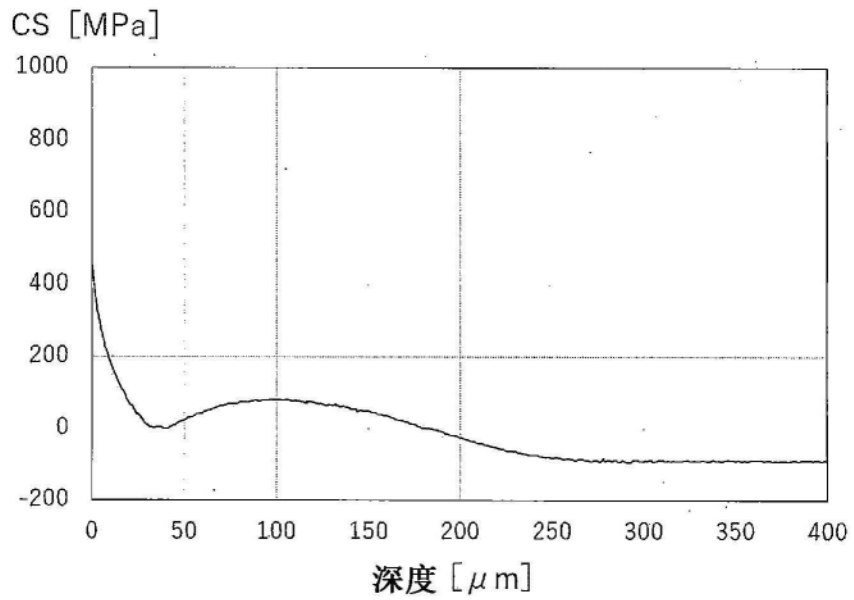


图3