

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C03C 21/00

C03C 3/085

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 93120234.5

[45]授权公告日 2000 年 9 月 27 日

[11]授权公告号 CN 1056822C

[22]申请日 1993.10.22 [24]颁证日 2000.6.30

[21]申请号 93120234.5

[30]优先权

[32]1992.10.22 [33]FR [31]9212637

[73]专利权人 圣戈班玻璃制造国际公司

地址 法国库伯瓦

[72]发明人 H·查卢 R·克雷佩特

C·居里梅特 F·里夫齐

[56]参考文献

GB1334828 1973.10.24 C03C21/00

US3772135 1973.11.13 C03C21/00

审查员 梁金奎

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 罗才希

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图页数 2 页

[54]发明名称 化学钢化玻璃板、其制备方法及其应用

[57]摘要

本发明的内容在于诸如在表面压应力高于 400MPa, 交换深度超过 250 微米;表面压应力高于 700MPa, 交换深度超过 75 微米等这样的温度下, 通过长时间表面离子交换而增强的玻璃板, 最好用浮法制得的玻璃板, 其基体满足以重量百分数表示的下述组成:

SiO₂65—76%

Al₂O₃1.5—5%

MgO4—8%

CaO0—4.5%

Na₂O10—18%

K₂O1—7.5%

B₂O₃0—4%

这些元素(成分)至少是玻璃重量的 96%, 并且还符合重量百分数 $0 < \text{CaO}/[\text{CaO} + \text{MgO}] < 0.45$ 和 $0.05 < \text{K}_2\text{O}/[\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}] < 0.35$ 。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 由表面交换深度高于 200 微米的表面离子交换增强的玻璃板, 具有超过 400MPa 的表面压应力, 其基体满足以重量百分数表示的下述组成:

SiO ₂ :	66.66 %
Al ₂ O ₃ :	4.59 %
MgO:	6.89 %
Na ₂ O:	12.20 %
K ₂ O:	6.16 %
B ₂ O ₃ :	3.44 %
其它	0.06 %

2. 由表面交换深度超过 85 微米的表面离子交换增强的玻璃板, 具有高于 700MPa 的表面压应力, 其基体满足以重量百分数表示的下述组成:

SiO ₂ :	66.66 %
Al ₂ O ₃ :	4.59 %
MgO:	6.89 %
Na ₂ O:	12.20 %
K ₂ O:	6.16 %
B ₂ O ₃ :	3.44 %
其它	0.06 %

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的玻璃板, 其特征在于其基体满足以重量百分数表示的下述组成:

SiO_2 :	66.66 %
Al_2O_3 :	4.59 %
MgO :	6.89 %
Na_2O :	12.2 %
K_2O :	6.16 %
B_2O_3 :	3.44 %

4.根据权利要求 1 或 2 所述的玻璃板, 其特征在于: 它是由在熔融锡浴上熔流浮法得到的。

5.上述权利要求中任一项所述玻璃板的制备方法, 其特征在于: 其玻璃在浮型设备中成形, 并于温度 $350-475^\circ\text{C}$ 下采用钾离子交换处理, 其时间为至少 72 小时以上。

6.权利要求 1-3 中任一项所述玻璃板在制作航空层状复合式玻璃板方面的应用。

7.权利要求 1-3 中任一项所述玻璃板在制作数字光盘方面的应用。

8.权利要求 1-3 中任一项所述玻璃板在制作汽车玻璃板、铁路车辆玻璃板或装甲玻璃板方面的应用。

说 明 书

化学钢化玻璃板、其制备方法及其应用

本发明涉及化学钢化玻璃板，即通过碱金属离子交换法使其表面进行压缩处理，更确切地说，本发明涉及在沿其较厚厚度上有很高压应力的玻璃板，尤其是作航空使用的玻璃板。

对于航空方面的应用，尤其飞机或直升飞机玻璃的应用，对材料的机械强度的要求是这样的，一般采用化学方法进行增强操作处理，而不是简单地如通常汽车玻璃的热方法进行增强操作。其它要求很高的应用，如装甲车辆、铁路或海运用的玻璃板，也可采用化学钢化处理。

如同热法钢化的情况，化学钢化在于使其玻璃表面进行压缩处理，玻璃的抗破裂应力值的增加与处理所产生的表面压应力密度几乎相同，这是由于嵌入玻璃晶格中体积较大的离子取代玻璃表面层中一部分碱金属离子所引起的。

对于整个玻璃板上所承受的负载来说，以由加压驾驶室的空气施加的压力为例，其机械性增强的量主要由表面压应力值所支配。然而，对于较强冲击荷载来说，例如鸟的冲击，处理的深度也是非常关键的，因为碰撞产生的负载很高，这可能引起玻璃表面缺陷扩大，玻璃从表面开始损坏。理想地说，化学钢化操作的内容就在于使被处理玻璃物的表层沿其厚度方向处于很高的压应力下，并且这个压应力至少等于可能最严重损坏的压应力。

对于确定的玻璃组成来说，交换的深度取决于实施时离子交换处理时间和/或温度。然而，温度升高引起应力张弛速度的提高，因此造成低断裂应力水平（程度）。过分延长处理同样得到不能令人满意的钢化度，那时应力就有了张弛所必需的时间。

由这些论述可以提出新的玻璃组合物，与传统的玻璃组合物相比更有利于离子交换，尤其是处理时间不超过几小时时可得到更深的交换深度。正因如此法国专利 FR—A—2128031 提出硅—钠玻璃，其玻璃通常在经典工业玻璃中称之氧化物，它们满足以重量百分数表示的下述组合物：

SiO_2 :	65.0—76.0%
Al_2O_3 :	1.5—5.0%
MgO :	4.0—8.0%
CaO :	0.0—4.5%
Na_2O :	10.0—18.0%
K_2O :	1.0—7.5%
B_2O_3 :	0.0—4.0%

这些成分至少为玻璃重量的 96%，并且还应满足 $\text{CaO}/[\text{CaO} + \text{MgO}]$ 重量百分数为 0—0.45， $\text{K}_2\text{O}/[\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}]$ 为 0.05—0.35，包括这些界限值。

上面限定的组合物在 24 小时后可以得到的增强深度是用普通玻璃得到的深度的 1.8—3.3 倍。

然而，在 FR—A—2128031 申请中，离子交换相当短促，经常限制在至多 24 小时内，这样可能达到的加强层厚度至多约 10 微米（处理温度为 450℃ 时）。然而，尤其是航空方面的应用，这个厚度必需更大些，例如约 300 微米，对于传统的玻璃组合物，这会带来上面提出的问题。

令人意外地是本发明的发明人发现了这样一类玻璃组合物它适于长时间处理,典型地至少 72 小时,尤其是 10 天以上,或 15 天以上,这种处理或许可以超过 20 天,因此可以用于制备由离子交换法增(加)强(度)的玻璃制品,其深度较大,如 200 微米或 200 微米以上,同时保持了很满意的增强水平,如表面压应力至少为 400MPa。本发明的内容在于玻璃产品,它的组成满足 FR2128031 的已知配方,并且,这些产品要在一定温度下进行离子交换增强处理比如对于处理深度至少 200 微米的情况,表面压应力至少 400MPa,最好至少 500MPa,或者某些产品处理深度至少为 75 微米时,表面压应力至少 650MPa。

作为说明,例如进行处理可以在温度 415℃ 达 18 天,这样得到的表面压应力约 500MPa,交换深度约 265 微米。若所考虑的应用允许处理深度较小,那么也可能得到显然较高的增强水平(程度),例如表面的压应力约 700MPa 或 700MPa 以上,处理温度低(如 350℃),与上述情况差不多相同的时间里,那么处理深度约 80 微米。这样,长时间处理能使全部新产品的增强水平相当高。

本发明产品的另外一个方面是它们的制备方式。在上述专利申请中,明确指出含硅—钠—钙玻璃满足所描述的特定组成,它可在常用的设备中制备、精制与成型。在该专利申请的时期,其词语“常用的设备”不适于所述“浮法”设备,在浮法设备中玻璃在熔融锡浴中成型。然而,在今天,由于其经济的特点和产品的高光学质量,浮法是最常用的。

对于本技术领域的技术人员来说,修改(甚至稍微修改)浮法玻璃的组成往往是很棘手的,因为这种设备投资很大,若玻璃组成如引起熔火材料加速损坏,则在实际上这种设备是无法补

救的。另外，浮法玻璃带，在本质上具有不对称的面，其中一个主要面与熔融锡浴接触，另一个主要面与浴上面的空气（主要）接触，实际上，“锡”面总是或多或少由锡装饰，其锡穿过玻璃扩散，而浓度从表面开始逐渐降低。

很担心这种不对称的面对离子交换增强操作会有很强的付作用，导致玻璃带的两个主要表面上的压应力很不一样，因此损坏了玻璃板的平面度。

意外地证实到，这些问题没有或至少没有完全阻碍这种生产。一方面，玻璃的组成，尽管挥发性成分含量很高，如硼与浮法是相容的，另一方面，锡和空气面，在化学钢化之后显然不是密切相关的。

本发明还有一个主要内容是由熔融锡浴得到玻璃板，然后再由表面离子交换法进行增强，其基体符合以重量百分数表示的下述组成：

SiO_2 :	65.0—76.0%
Al_2O_3 :	1.5—5.0%
MgO :	4.0—8.0%
CaO :	0.0—4.5%
Na_2O :	10.0—18.0%
K_2O :	1.0—7.5%
B_2O_3 :	0.0—4.0%

这些成分至少为玻璃重量的 96%，并且还应满足 $\text{CaO}/[\text{CaO} + \text{MgO}]$ 重量百分数为 0—0.45， $\text{K}_2\text{O}/[\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}]$ 为 0.05—0.35，包括这些界限值。

采用浮在熔融锡浴上玻璃带的浮法所得到的玻璃板与由其它玻璃制造法，尤其是在与锡浴接触的起始面上，沿着厚度降低锡

氧化物含量所得到的玻璃板很容易区分。例如，锡的氧化物含量可采用电子微探针法，在厚度为 10 微米级上测定。在大多数情况下，对离该表面最初的 10 微米内积分，此含量为 1—5%。

本技术领域的技术人员都未推测出的另外一个因素即数天，甚至数十天的钢化处理所产生的压应力张弛并没有导致这些不足的表面压应力水平。相反，可能得到钢化之后压应力水平至少是 400MPa 的玻璃板，它适于人们所希望的那些要求较高的应用。

在本发明的组合物中，特别要记住的是成形温度为 1050—1150℃ 的那些组合物（提醒注意，对于浮法来说，成形的范围相应于温度范围为以泊表示的粘度是 1585 ($\lg \eta = 3.2$)—5000 ($\lg \eta = 3.7$)）。较优选的是这样一些组合物，它们相应于抗水解 (resistance hydrolitique) 能力很高的玻璃，若这种抗力是根据重量损失来表示的话最好低于 20。事实上可以看到本发明的玻璃板供特殊性质的应用，而且那时也希望能有一定的生产使用期限（如每五年）保存未钢化的玻璃以便在装配操作与产品完成（风挡舷窗等）前不久才进行化学增加强度处理，当然同时保持质量不变。

下面对本发明优选实施方式的玻璃板与通常的含硅—钙“浮法”玻璃板进行比较而显示出本发明的其它一些细节及优点。

所用玻璃基体满足下列配方（以重量百分数表示）：

	对照玻璃(A)	本发明的玻璃(B)
SiO ₂	71.7	66.66
Al ₂ O ₃	0.6	4.59
MgO	4	6.89

CaO	9.5	—
Na ₂ O	13.6	12.20
K ₂ O	—	6.16
B ₂ O ₃	—	3.44
其它	0.6	0.06
lg η =3.2	1144℃	1192℃
lg η =3.7	1062℃	1100℃

后两排数相应于以泊表示的物料的粘度是以十为底的对数值分别等于 3.2 和 3.7 的温度,这相应于浮法的极限。已证明,本发明的玻璃工作温度范围稍微移向较高的温度,但仍很接近玻璃 A 的温度;实际上,进行改动是极小的,不存在特殊的困难。

在制备之后,磨碎其玻璃并放入酸化水中,随时测量酸化水的电导率。这些结果示于图 1,纵坐标为水的电导率值(以每厘米微西门子计)横坐标为时间(分钟)。曲线(1)和(2)分别相应于未钢化处理的玻璃 A 和玻璃 B,曲线(3)和(4)为离子交换增强处理(在 460℃硝酸钾浴中 9 天)后的这些玻璃。本发明未钢化的玻璃的电导率增加很小,这表明这些玻璃的抗硅华能力比对照玻璃高得多。在钢化之后,这种抗硅华能力仍然较强,相对来说是低了些,但仍然高于钢化的对照玻璃尽管交换深度在本发明玻璃情况下还是相当高的。

处理温度	时间(小时)	表面应力(MPa)	深度(微米)
440℃	24	560—620	91

	72	482—498	158
	144	425—454	223
460℃	24	467—481	121
	72	400—444	210
	216	338—352	363
415℃	432	503	265
350℃	408	706—736	85
425℃	336	450	274

上表表明,本发明的组合物在硝酸钾浴中对离子交换特别有利。作为对比,可以明确指出,对于标准的玻璃 A,在 440℃ 48 小时后,交换深度为 27 微米时表面压应力为 552MPa,在 460℃ 216 小时后,交换深度 78 微米时表面压应力为 366MPa。

由上表可以清楚地得出结论,对于特殊的交换深度,玻璃 B 可得到很高的压应力水平。随着处理时间增加,很好地证实了所预见的断裂强度值的降低,但是由于开始应力张弛这种降低并没有导致低水平。相反地,表面压应力的最终水平还是超过了玻璃 A 所达到的水平(它也张弛)。

本申请书中的附图 3 和 4 说明了本发明产品的另外一种引人注意的方面:增加强度随深度的变化曲线:横坐标对应于深度,纵坐标对应于在所考虑深度的压应力,因而横坐标点 O 对应于表面压应力的值。

图 3 中以 5 标出了采用其组成与 B 相同且在 350℃ 处理 17 天所增加强度的玻璃而得到的曲线。曲线 6 对应于在 435℃ 处

理 20 天的对照玻璃 A, 这样得到的整个交换深度几乎相同。本发明玻璃板的优点在于最大的压应力水平紧靠在玻璃板表面附近, 而相反地, 在对照玻璃的情况下, 这个极大值在 10—20 微米的深层。然而, 很清楚的是, 玻璃板所受的荷载基本上是外部的, 并且重要的是在表面有很高的压应力。另一方面, 应该提高由对照玻璃 A 得到的相当低的压应力水平。

图 4 确立了另一种对比, 这次使用一种其组成同样适合于化学法增强的玻璃, 而且整个另一种基体导致不再由钾离子增强钠离子, 而是由钠离子增强锂离子。值得指出的是, 即使另外一种这类组成可能得到表面压应力和交换深度与本发明的情况具有同样大小数量级的产品, 本发明的产品也与它们有区别, 表现在曲线不太陡, 对最初 50 微米所观察到的压应力水平降低不太快。

另外, 看来本发明的玻璃板具有很大的抗细砾石型硬颗粒冲击的能力, 这种硬颗粒可能在直升飞机离地或着陆阶段或在从飞行到接近地面阶段对玻璃的撞击。要注意到, 例如细砾石正常地不是使整个风挡(窗)受撞击(如飞行时鸟的撞击便是这种情况), 但可能导致开裂, 如果开裂没有使玻璃板完全损坏, 这当然意味着可以更换。

为了估算对细砾石的抗力, 将检验试样与钢球弹射轴垂直放置, 钢球直径 1.6mm, 质量为 16.2mg。弹射组件是这样的即它能调节抛射物撞击速度。

进行弹射后, 由 4 次弯曲试给点测量出撞击后的断裂强度。

对于相当低的撞击速度来说, 玻璃板的断裂是由于靠近边缘的损坏, 不管撞击速度如何, 对于一种几乎固定的断裂应力程度就会发生玻璃板断裂。相反地, 超过某一速度, 即所谓的转变

速度,在撞击点附近可看到损坏,并且往往很低的应力程度都会损坏例如 50MPa。图 2 示出了很典型的曲线,它表示了弯曲断裂应力值与钢球撞击速度的关系。在玻璃 A 或 B 的情况下(未增强的),转变速度约为 15 米/秒。在化学增强之后,玻璃 A 的转变速度约 45 米/秒左右,本发明的玻璃 B 则为 70 米/秒。

本发明的玻璃板特别是可找到在混合式玻璃板中的应用,如飞机的风挡(窗),更一般地在所有航空应用或所有钢化玻璃的一般应用,尤其是汽车用玻璃板、装甲玻璃板或铁路玻璃板,它们还可以用以生产数字光盘,在同时寻求具有很高机械强度和很高平面度方面的应用。

说明书附图



