



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107434361 A

(43)申请公布日 2017. 12. 05

(21)申请号 201710224616.0

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2014.07.15

C03C 21/00(2006.01)

(30)优先权数据

C03C 23/00(2006.01)

2013-151116 2013.07.19 JP

(62)分案原申请数据

201480002735.6 2014.07.15

(71)申请人 旭硝子株式会社

地址 日本东京

(72)发明人 鹿岛出 藤原祐辅 玉井喜芳

铃木祐一 小林大介 世良洋一

山田拓

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 杨海荣 穆德骏

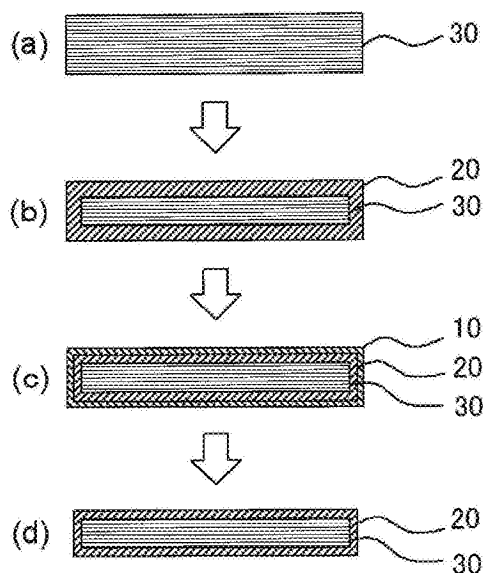
权利要求书1页 说明书16页 附图6页

(54)发明名称

化学强化玻璃的制造方法

(57)摘要

本发明涉及一种化学强化玻璃的制造方法，包括通过使含有钠的玻璃与含有硝酸钾的无机盐接触从而将玻璃中的Na与所述无机盐中的K进行离子交换的工序，其中，所述无机盐包含选自由 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 $KHCO_3$ 、 $NaHCO_3$ 、 K_3PO_4 、 Na_3PO_4 、 K_2SO_4 、 Na_2SO_4 、KOH和NaOH组成的组中的至少一种盐，且所述制造方法包括：在所述离子交换之后将玻璃清洗的工序，在所述清洗之后将玻璃进行酸处理的工序，在所述酸处理之后将玻璃进行碱处理的工序。



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

所述无机盐包含选自KOH和NaOH中的至少一种盐,且

所述制造方法包括:

在所述离子交换之后将玻璃清洗的工序,

在所述清洗之后将玻璃进行酸处理的工序,

在所述酸处理之后将玻璃进行碱处理的工序,

其中通过所述碱处理,将直至所述酸处理的工序为止形成的低密度层的一部分或全部除去。

2. 根据权利要求1所述的化学强化玻璃的制造方法,其中,

所述无机盐中的钠含量为500重量ppm以上。

3. 根据权利要求1或2所述的化学强化玻璃的制造方法,其中,

所述无机盐含有0.1摩尔%以上的 K_2CO_3 。

4. 由权利要求1~3中任一项所述的制造方法得到的化学强化玻璃。

化学强化玻璃的制造方法

[0001] 本发明专利申请是申请号为201480002735.6、申请日为2014年7月15日、发明名称为“化学强化玻璃的制造方法”的中国发明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的制造方法。

背景技术

[0003] 在数码相机、手机或便携信息终端PDA(Personal Digital Assitants)等平板显示装置中,为了保护显示器并且提高美观,正进行以达到比图像显示部分更广的区域的方式将薄板状的保护玻璃配置于显示器的正面。玻璃的理论强度虽然高,但是由于损伤会致强度大幅降低,因此在对强度有要求的保护玻璃中,使用通过离子交换等将压缩压力层形成在玻璃表面上的化学强化玻璃。

[0004] 伴随着对于平板显示装置要求轻质化和薄型化,而要求保护玻璃本身也变薄。因此对于保护玻璃,为了满足该目的而对表面和端面均要求更进一步的强度。

[0005] 已知为了提高化学强化玻璃的强度,以往在化学强化处理后实施表面蚀刻处理(专利文献1)。

[0006] 此处,关于玻璃的强度,已知由于玻璃中的氢(水分)的存在而致玻璃的强度降低(非专利文献1、2)。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特表2013-516387号公报

[0010] 非专利文献

[0011] 非专利文献1:S.ITO等,“Crack Blunting of High-Silica Glass(高二氧化硅玻璃的裂纹钝化)”,Journal of the American Ceramic Society(美国陶瓷学会杂志),第65卷,第8期,(1982),368-371

[0012] 非专利文献2:Won-Taek Han等,“Effect of residual water in silica glass on static fatigue(二氧化硅玻璃中残留水对于静态疲劳的影响)”,Journal of Non-Crystalline Solids(非晶固体杂志),127,(1991)97-104

发明内容

[0013] 发明所要解决的问题

[0014] 本发明人等发现,化学强化处理后玻璃的强度有时降低,其主要原因是因为,气氛中的水分侵入玻璃表层从而致化学缺陷产生。而且发现,该现象并不限于化学强化,在玻璃的制造工序中由于经历升温工序即会产生该现象。

[0015] 作为除去玻璃表层的水分的方法,也考虑了通过将化学强化后的玻璃表面研磨、浸渍于氢氟酸等中进行蚀刻处理等方法来消除含有水分的层。但是,通过研磨会给玻璃表

面造成损伤,强度反而有可能降低。进一步地,通过研磨有可能增大玻璃的翘曲。另外,在玻璃表面上存在潜伤的情况下,在使用氢氟酸等的蚀刻处理中,潜伤扩大,有可能发生因凹点而造成的外观不良。进一步地,就氢氟酸而言,从安全性方面考虑,在操作上需要注意。

[0016] 本发明的目的在于提供一种即使进行化学强化也有效地抑制玻璃的强度降低的化学强化玻璃。

[0017] 用于解决问题的手段

[0018] 本发明人等发现,通过含有特定的盐的无机盐进行化学强化,之后通过进行由酸和碱进行的处理,即使不研磨化学强化后的玻璃表面或不进行使用氢氟酸等的蚀刻处理,玻璃的面强度也会飞跃地提高,从而完成了本发明。

[0019] 即,本发明如下所示。

[0020] <1>一种化学强化玻璃的制造方法,包括通过使含有钠的玻璃与含有硝酸钾的无机盐接触从而将玻璃中的Na与所述无机盐中的K进行离子交换的工序,其中

[0021] 所述无机盐包含选自由 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 $KHCO_3$ 、 $NaHCO_3$ 、 K_3PO_4 、 Na_3PO_4 、 K_2SO_4 、 Na_2SO_4 、KOH和NaOH组成的组中的至少一种盐,且

[0022] 所述制造方法包括:

[0023] 在所述离子交换之后将玻璃清洗的工序,

[0024] 在所述清洗之后将玻璃进行酸处理的工序,

[0025] 在所述酸处理之后将玻璃进行碱处理的工序。

[0026] <2>根据<1>所述的化学强化玻璃的制造方法,其中,所述无机盐中的钠含量为500重量ppm以上。

[0027] <3>根据上述<1>或<2>所述的化学强化玻璃的制造方法,其中,所述无机盐含有0.1摩尔%以上的 K_2CO_3 。

[0028] <4>由上述<1>~<3>中任一项所述的制造方法得到的化学强化玻璃。

[0029] 发明效果

[0030] 根据本发明的化学强化玻璃的制造方法,在化学强化后即使不进行研磨、不进行使用氢氟酸等的蚀刻处理,也能够得到面强度提高的化学强化玻璃。

附图说明

[0031] 图1(a)~(d)为示出本发明的化学强化玻璃的制造工序的示意图。

[0032] 图2为用于说明球环试验(ball on ring test)的方法的示意图。

[0033] 图3为将由实施例1、实施例2、比较例1、比较例2得到的各化学强化玻璃的表层的氢浓度分布(profile)进行制图之后的曲线图。

[0034] 图4为将由实施例3、实施例4、比较例3得到的各化学强化玻璃的表层的氢浓度分布进行制图之后的曲线图。

[0035] 图5为用于从将由实施例1得到的化学强化玻璃的表层的氢浓度分布进行制图所得曲线图导出关系式(I)的说明图。

[0036] 图6为用于从将由比较例1得到的化学强化玻璃的表层的氢浓度分布进行制图所得曲线图导出关系式(I)的说明图。

[0037] 图7为由实施例1和比较例1得到的各化学强化玻璃的BOR强度评价的威布尔图

(Weibull plot)。

[0038] 图8为参考例1的化学强化玻璃表面的AFM图像。

[0039] 图9为实施例1的化学强化玻璃表面的AFM图像。

[0040] 图10(a)～(c)为比较例10、实施例9、比较例11的化学强化玻璃表面的扫描型电子显微镜的观察图像。

具体实施方式

[0041] 以下详细地说明本发明,但是本发明并不限于以下的实施方式,在不脱离本发明主旨的范围内,可以任意地变形来实施。

[0042] 此处,在本说明书中,所谓“质量%”与“重量%”、“质量ppm”与“重量ppm”分别为同义词。另外,在仅记载“ppm”的情形下,表示“重量ppm”。

[0043] <化学强化玻璃的制造方法>

[0044] 以下详细说明本发明的制造化学强化玻璃的方法的一个方式,但本发明并不限于此。

[0045] (玻璃组成)

[0046] 本发明中使用的玻璃含有钠即可,只要是具有通过成形、化学强化处理能够进行强化的组成的玻璃,就可以使用各种组成。具体而言,例如可以列举:铝硅酸盐玻璃、钠钙玻璃、硼硅酸盐玻璃、铅玻璃、碱钡玻璃、铝硼硅酸盐玻璃等。

[0047] 玻璃的制造方法并没有特别的限定,可以通过将期望的玻璃原料投入到连续熔融炉中,将玻璃原料优选在1500～1600℃下加热熔融、澄清之后,供给到成形装置,然后将熔融玻璃成形为板状并缓慢冷却而制造。

[0048] 需要说明的是,对于玻璃的成形可以采用各种方法。例如可以采用:下拉法(例如溢流下拉法、流孔下引(Slot Down)法和重新引下(redraw)法等)、浮法、辊铺法(roll out)和压制法等各种成形方法。

[0049] 玻璃的厚度并没有特别的限制,但是为了有效地进行化学强化处理,通常优选为5mm以下,更优选为3mm以下。

[0050] 另外,本发明中使用的玻璃的形状并没有特别的限定。例如可以采用:具有均匀板厚的平板形状、在表面和背面中的至少一方具有曲面的形状、以及具有弯曲部等的立体形状等各种形状的玻璃。

[0051] 作为本发明的化学强化玻璃的组成并没有特别的限定,例如可以列举以下的玻璃的组成。

[0052] (i)以摩尔%表示的组成计,含有SiO₂ 50～80%、Al₂O₃ 2～25%、Li₂O 0～10%、Na₂O 0～18%、K₂O 0～10%、MgO 0～15%、CaO 0～5%和ZrO₂ 0～5%的玻璃。

[0053] (ii)以摩尔%表示的组成计,含有SiO₂ 50～74%、Al₂O₃ 1～10%、Na₂O 6～14%、K₂O 3～11%、MgO 2～15%、CaO 0～6%和ZrO₂ 0～5%,SiO₂和Al₂O₃的含量的合计为75%以下,Na₂O和K₂O的含量的合计为12～25%,MgO和CaO的含量的合计为7～15%的玻璃。

[0054] (iii)以摩尔%表示的组成计,含有SiO₂ 68～80%、Al₂O₃ 4～10%、Na₂O 5～15%、K₂O 0～1%、MgO 4～15%和ZrO₂ 0～1%的玻璃。

[0055] (iv)以摩尔%表示的组成计,含有SiO₂ 67～75%、Al₂O₃ 0～4%、Na₂O 7～15%、

K_2O 1~9%、 MgO 6~14%和 ZrO_2 0~1.5%， SiO_2 和 Al_2O_3 的含量的合计为71~75%， Na_2O 和 K_2O 的含量的合计为12~20%，在含有 CaO 的情况下其含量为少于1%的玻璃。

[0056] 本发明的化学强化玻璃在玻璃表面上具有经过离子交换的压缩应力层。通过离子交换法，将玻璃的表面进行离子交换，使压缩应力残留的表面层形成。具体而言，在玻璃化转变点以下的温度下，通过离子交换而将玻璃板表面的离子半径小的碱金属离子(典型的是 Li 离子、 Na 离子)置换成离子半径更大的碱金属离子(典型的是，相对于 Li 离子为 Na 离子或 K 离子，相对于 Na 离子为 K 离子)。由此，在玻璃的表面上残留有压缩应力，玻璃的强度提高。

[0057] 在本发明的制造方法中，通过使玻璃与含有硝酸钾(KNO_3)的无机盐接触而进行化学强化。由此，通过将玻璃表面的 Na 离子与无机盐中的 K 离子进行离子交换，形成高密度的压缩应力层。作为使玻璃与无机盐接触的方法可以为：涂布糊状的无机盐的方法、将无机盐的水溶液喷射至玻璃的方法、将玻璃浸渍于已加热至熔点以上的熔融盐的盐浴中的方法等。在这些之中，优选浸渍于熔融盐的方法。

[0058] 作为无机盐，优选具有进行化学强化的玻璃的应变点(通常500~600℃)以下的熔点，在本发明中优选为含有硝酸钾(熔点330℃)的盐。通过含有硝酸钾而在玻璃的应变点以下为熔融状态，且在使用的温度区域中操作容易，因此是优选的。无机盐中的硝酸钾的含量优选为50质量%以上。

[0059] 优选地，无机盐进一步含有选自 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 $KHCO_3$ 、 $NaHCO_3$ 、 K_3PO_4 、 Na_3PO_4 、 K_2SO_4 、 Na_2SO_4 、 KOH 和 $NaOH$ 组成的组中的至少一种盐，其中，更优选含有 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 $KHCO_3$ 和 $NaHCO_3$ 组成的组中的至少一种盐。

[0060] 上述盐(以下也称为“熔剂”)，具有切断以 $Si-O-Si$ 键为代表的玻璃的网络的性质。由于进行化学强化处理的温度高达数百℃，所以在该温度下玻璃的 $Si-O$ 间的共价键适度地被切断，容易进行后述的低密度化处理。

[0061] 需要说明的是，切断共价键的程度根据玻璃组成、使用的盐(熔剂)的种类、进行化学强化处理的温度、时间等化学强化处理条件而不同，认为在从 Si 伸出的4个共价键中，优选的是选择切断1~2个键的程度的条件。

[0062] 例如在使用 K_2CO_3 作为熔剂的情况下，如果设定在无机盐中的熔剂的含量为0.1摩尔%以上，设定化学强化处理温度为350~500℃，则化学强化处理时间优选为1分钟~10小时，更优选为5分钟~8小时，进一步优选为10分钟~4小时。

[0063] 熔剂的添加量从表面氢浓度控制的方面出发优选为0.1摩尔%以上，进一步优选为0.5摩尔%以上，更优选为1摩尔%以上，特别优选为2摩尔%以上。另外，从生产率的观点出发优选为各盐的饱和溶解度以下。如果过剩地添加，则有可能造成玻璃的腐蚀。例如，在使用 K_2CO_3 作为熔剂的情况下，优选为24摩尔%以下，更优选为12摩尔%以下，特别优选为8摩尔%以下。

[0064] 无机盐除了硝酸钾和熔剂以外还可以在不损害本发明效果的范围内含有其他的化学种类，例如氯化钠、氯化钾、硼酸钠、硼酸钾等碱金属氯化盐、碱金属硼酸盐等。这些可以单独添加，也可以组合添加多种。

[0065] 以下，以通过将玻璃浸渍于熔融盐中进行化学强化的方式为例，说明本发明的制造方法。

[0066] (熔融盐的制造1)

[0067] 熔融盐可以通过下述所示的工序进行制造。

[0068] 工序1a:硝酸钾熔融盐的制备

[0069] 工序2a:向硝酸钾熔融盐添加熔剂

[0070] (工序1a-硝酸钾熔融盐的制备-)

[0071] 在工序1a中,将硝酸钾投入到容器中,通过加热至熔点以上的温度使其熔融,从而制备熔融盐。熔融在硝酸钾的熔点(330℃)和沸点(500℃)的范围内的温度下进行。特别地,从可对玻璃赋予表面压缩应力(CS)和压缩应力层深度(DOL)的平衡及强化时间的观点出发,设定熔融温度为350~470℃是更优选的。

[0072] 将硝酸钾熔融的容器可使用金属、石英、陶瓷等。其中,从耐久性的观点出发,金属材质是期望的,从耐腐蚀性的观点出发,不锈钢(SUS)材质是优选的。

[0073] (工序2a-向硝酸钾熔融盐添加熔剂-)

[0074] 在工序2a中,在由工序1a制备的硝酸钾熔融盐中,添加上述的熔剂,将温度保持在恒定范围,同时通过搅拌叶片等进行混合,使得整体成为均匀状态。在组合使用多种熔剂的情况下,添加顺序并不限定,可以同时添加。

[0075] 温度优选为硝酸钾的熔点以上、即330℃以上,更优选为350~500℃。另外,搅拌时间优选为1分钟~10小时,更优选为10分钟~2小时。

[0076] (熔融盐的制造2)

[0077] 在上述熔融盐的制造1中,例示了在硝酸钾的熔融盐的制备之后添加熔剂的方法,但是熔融盐还可通过下述所述的工序制造。

[0078] 工序1b:硝酸钾与熔剂的混合

[0079] 工序2b:硝酸钾与熔剂的混合盐的熔融

[0080] (工序1b-硝酸钾与熔剂的混合-)

[0081] 在工序1b中,将硝酸钾与熔剂投入到容器中,通过搅拌叶片等进行混合。在组合使用多种熔剂的情况下,添加顺序并不限定,可以同时添加。容器可以使用与上述工序1a中使用的同样的容器。

[0082] (工序2b-硝酸钾与熔剂的混合盐的熔融-)

[0083] 在工序2b中,通过加热由工序1b得到的混合盐而使其熔融。熔融是在硝酸钾的熔点(330℃)和沸点(500℃)的范围内的温度下进行。特别地,从可对玻璃赋予表面压缩应力(CS)和压缩应力层深度(DOL)的平衡及强化时间的观点出发,设定熔融温度为350~470℃是更优选的。搅拌时间优选为1分钟~10小时,更优选为10分钟~2小时。

[0084] 在经由上述工序1a和工序2a或者工序1b和工序2b而得到的熔融盐中,在因熔剂的添加而导致析出物产生的情况下,在进行玻璃的化学强化处理前,进行静置直到该析出物在容器的底部沉淀。在该析出物中含有:超出饱和溶解度部分的熔剂、熔剂的阳离子在熔融盐中被交换而得到的盐。

[0085] 就在本申请发明的制造方法中使用的熔融盐而言,Na浓度优选为500重量ppm以上,更优选为1000重量ppm以上。通过熔融盐中的Na浓度为500重量ppm以上,通过后述的酸处理工序容易加深低密度层,因此是优选的。作为Na浓度的上限并没有特别的限制,在得到所期望的表面压缩应力(CS)范围内都是允许的。

[0086] 需要说明的是,在进行了一次以上的化学强化处理的熔融盐中,含有从玻璃溶出的钠。因此,如果Na浓度已在上述范围内,则可以将来自于玻璃的钠直接作为Na源使用,在Na浓度不足的情况下、或使用化学强化未使用的熔融盐的情况下,可以通过添加硝酸钠等无机钠盐进行调整。

[0087] 以上,通过上述工序1a和工序2a或者工序1b和工序2b,可以制备熔融盐。

[0088] (化学强化)

[0089] 接着,使用制备的熔融盐进行化学强化处理。化学强化处理通过将玻璃浸渍于熔融盐中,将玻璃中的金属离子(Na离子)置换成熔融盐中的离子半径大的金属离子(K离子)而进行。通过该离子交换使得改变玻璃表面的组成,可以形成玻璃表面高密度化的压缩应力层20[图1(a)~(b)]。通过该玻璃表面的高密度化而产生压缩应力,由此可以将玻璃强化。

[0090] 需要说明的是,实际上就化学强化玻璃的密度而言,从在玻璃的中心存在的中间层30(本体)的外缘开始向压缩应力层表面缓慢地变得高密度化,因此在中间层30和压缩应力层20之间并没有密度急剧变化的明确的边界。此处,所谓中间层表示的是在玻璃中心部存在且被压缩应力层夹持的层。该中间层与压缩应力层不同,是不进行离子交换的层。

[0091] 本发明中的化学强化处理具体而言可以根据下述工序3进行。

[0092] 工序3:玻璃的化学强化处理

[0093] (工序3-玻璃的化学强化处理-)

[0094] 在工序3中,将玻璃预热,且将由上述工序1a和工序2a或者工序1b和工序2b制备的熔融盐调整至进行化学强化的温度。接着,将预热的玻璃浸渍于熔融盐中规定的时间,然后将玻璃从熔融盐中拉起并自然冷却。需要说明的是,在化学强化处理之前,优选对玻璃进行对应于用途的形状加工例如切断、端面加工和开孔加工等机械加工。

[0095] 玻璃的预热温度取决于浸渍于熔融盐中的温度,但是一般优选为100℃以上。

[0096] 化学强化温度优选为被强化玻璃的应变点(通常500~600℃)以下,为了得到更高的压缩应力层深度,特别优选为350℃以上。

[0097] 玻璃向熔融盐中的浸渍时间优选为1分钟~10小时,更优选为5分钟~8小时,进一步优选为10分钟~4小时。如果处于该范围内,则能够得到强度和压缩应力层的深度的平衡优良的化学强化玻璃。

[0098] 在本发明的制造方法中接着在化学强化处理后进行下述工序。

[0099] 工序4:玻璃的清洗

[0100] 工序5:经工序4后的玻璃的酸处理

[0101] 在经历了直至上述工序5为止的时间点,在玻璃表面上压缩应力层的表层进一步具有变质的、具体而言为低密度化的低密度层10[图1(b)~(c)]。所谓低密度层,是通过从压缩应力层的最表面去掉(滤去(leaching))Na、K,取而代之地插入(置换)H而形成。

[0102] 以下,对于工序4和5进行详述。

[0103] (工序4-玻璃的清洗-)

[0104] 在工序4中,使用工业用水、离子交换水等进行玻璃的清洗。其中,优选离子交换水。清洗的条件根据使用的清洗液而不同,在使用离子交换水的情况下,从完全除去附着的盐的观点出发,优选在0~100℃下进行清洗。

[0105] (工序5-酸处理-)

[0106] 在工序5中,对于工序4洗净后的玻璃进一步进行酸处理。

[0107] 所谓玻璃的酸处理是通过将化学强化玻璃浸渍于酸性的溶液中而进行,由此可以将化学强化玻璃表面的Na和/或K置换成H。

[0108] 只要溶液为酸性就没有特别的限制,pH小于7即可,使用的酸可以为弱酸也可以为强酸。具体而言,优选盐酸、硝酸、硫酸、磷酸、乙酸、草酸、碳酸和柠檬酸等酸。这些酸可以单独使用,也可以组合使用多种。

[0109] 进行酸处理的温度根据使用的酸的种类、浓度、时间而不同,优选在100℃以下进行。

[0110] 进行酸处理的时间虽然根据使用的酸的种类、浓度、温度而不同,但是从生产率的观点出发,优选10秒~5小时,更优选1分钟~2小时。

[0111] 进行酸处理的溶液的浓度,虽然根据使用的酸的种类、时间、温度而不同,但是优选容器腐蚀的可能性小的浓度,具体而言优选0.1重量%~20重量%。

[0112] 就低密度层而言,由于通过后述的碱处理而被除去,因此低密度层越厚,玻璃表面越容易被除去。因此,从玻璃表面除去量的观点出发,低密度层的厚度优选为5nm以上,更优选为20nm以上。低密度层的厚度可以根据化学强化工序中的熔剂浓度、钠浓度、温度、时间等进行控制。

[0113] 从玻璃表面除去性的观点出发,低密度层的密度优选与比离子交换后的压缩应力层更深的区域(本体)的密度相比为更低。

[0114] 低密度层的厚度可以从通过X射线反射法(X-ray-Reflectometry:XRR)测定的周期($\Delta\theta$)而求出。

[0115] 低密度层的密度通过由XRR测定的临界角(θ_c)而求出。

[0116] 需要说明的是,简易地通过用扫描电子显微镜(SEM)观察玻璃的截面,也能够确认低密度层的形成和层的厚度。

[0117] 在本发明的制造方法中,接着在酸处理后进行下述工序。

[0118] 工序6:碱处理

[0119] 通过上述工序6,可以将直至工序5为止形成的低密度层的一部分或全部除去[图1(c)~(d)]。

[0120] 以下,对工序6进行详述。

[0121] (工序6-碱处理-)

[0122] 在工序6中,对于由工序5酸处理后的玻璃,进一步进行碱处理。

[0123] 所谓碱处理是通过将化学强化玻璃浸渍于碱性的溶液中而进行,由此可以将低密度层的一部分或全部除去。

[0124] 只要溶液为碱性就没有特别的限制,pH超过7即可,可以使用弱碱也可以使用强碱。具体而言,优选使用氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钾、碳酸钠等碱。这些碱可以单独使用,也可以组合使用多种。

[0125] 进行碱处理的温度根据使用的碱的种类、浓度、时间而不同,优选0~100℃,更优选10~80℃,特别优选20~60℃。如果为该温度范围,则玻璃不存在腐蚀的可能,因此是优选的。

[0126] 进行碱处理的时间虽然根据使用的碱的种类、浓度、温度而不同,但是从生产率的观点出发优选10秒~5小时,更优选1分钟~2小时。

[0127] 进行碱处理的溶液的浓度虽然根据使用的碱的种类、时间、温度而不同,但是从玻璃表面除去性的观点出发优选0.1重量%~20重量%。

[0128] 通过上述碱处理,侵入有H的低密度层的一部分或全部被除去,氢浓度分布满足后述特定的关系式(I)的表层露出。由此,可以得到面强度提高的化学强化玻璃。进一步地认为,通过除去低密度层,同时也除去了在玻璃表面上存在的损伤,因此从这点出发也有助于提高强度。

[0129] 在上述酸处理工序5和碱处理工序6之间、或碱处理工序6结束后,优选具有与工序4同样的清洗工序。

[0130] 根据本发明的制造方法,由于处理的化学溶液的安全性高,所以不需要特别的预备。因此,可以安全且高效地得到面强度格外提高的化学强化玻璃。

[0131] 需要说明的是,除去的低密度层的量取决于碱处理的条件。图1(d)中示出了低密度层10全部被除去的方式,但也可以是低密度层10的一部分被除去且一部分残留。从提高强度的观点出发,即使并没有全部移除低密度层也能够得到效果,但是从稳定确保玻璃的透射率的观点出发优选全部移除低密度层。

[0132] <化学强化玻璃>

[0133] 根据上述本发明的制造方法而得到的化学强化玻璃,为在表层具有由离子交换法形成的压缩应力层的化学强化玻璃,其特征在于,从玻璃的最表面开始的一定深度区域中,氢浓度满足后述的关系式(I),且在玻璃表面上没有研磨损伤。

[0134] 所谓压缩应力层是通过使作为原料的玻璃与硝酸钾等无机熔盐接触,从而通过玻璃表面的Na离子与熔融盐中的K离子发生离子交换而形成的高密度层。

[0135] 就本发明的化学强化玻璃而言,玻璃表层中的氢浓度分布处于特定的范围内。具体而言,从玻璃的最表面开始的深度X的区域中H浓度Y在 $X=0.1\sim0.4(\mu\text{m})$ 中满足下述关系式(I)。

[0136] $Y=aX+b$ (I)

[0137] [式(I)中的各记号的意义如下所示。

[0138] Y:氢浓度(H_2O 换算、 mol/L)

[0139] X:从玻璃的最表面开始的深度(μm)

[0140] a: $-0.255\sim-0.005$

[0141] b: $0.020\sim0.215$

[0142] 关于玻璃的强度,已知由于玻璃中的氢(水分)存在导致玻璃的强度会降低。本发明人发现,化学强化处理后有时强度会降低,其主要原因是因为气氛中的水分侵入至玻璃中,从而造成化学缺陷的生成。另外还发现,该现象并不限于化学强化,在玻璃的制造工序中由于经历升温工序即会产生该现象。

[0143] 如果玻璃中的氢浓度高,则玻璃的Si-O-Si键网络中,氢以Si-OH的形式进入,Si-O-Si键被切断。认为如果玻璃中的氢浓度高,则Si-O-Si键被切断的部分会变多,容易生成化学缺陷,导致强度降低。

[0144] 上述关系式(I)在从最表面开始的深度 $X=0.1\sim0.4\mu\text{m}$ 的区域内成立。通过离子交

换而形成的压缩应力层的厚度取决于化学强化的程度,可在 $5\sim 50\mu\text{m}$ 的范围内形成。而且,H向玻璃中侵入的深度依赖于扩散系数、温度和时间,氢的侵入量则除这些以外还受气氛中的水分量的影响。就化学强化后的氢浓度而言,最表面最高,至没有形成压缩应力层的深部(本体)缓慢降低。上述关系式(I)为规定了其降低情况的关系式,在最表面($X=0\mu\text{m}$)处由于随时间变质导致水分浓度有可能变化,因此,设定为在认为没有该影响的近表面($X=0.1\sim 0.4\mu\text{m}$)的区域内成立。

[0145] 式(I)中,a为规定该氢浓度的降低情况的斜率。a的范围为 $-0.255\sim -0.005$,优选为 $-0.255\sim -0.010$,更优选为 $-0.255\sim -0.020$ 。

[0146] 式(I)中,b相当于最表面($X=0\mu\text{m}$)处的氢浓度。b的范围为 $0.020\sim 0.215$,优选为 $0.030\sim 0.215$,更优选为 $0.040\sim 0.215$ 。

[0147] 一般认为,玻璃的强度降低的原因在于,因来自于外部的机械压力而使存在于玻璃表面的微小裂纹伸展。根据非专利文献2,其考察了裂纹的前端的玻璃结构越是为富Si-OH的状态,则裂纹越是容易伸展。据推测,假定裂纹的前端暴露在气氛中,则裂纹的前端的Si-OH量显示出与玻璃最表面的氢浓度正相关。因此,相当于最表面的氢浓度的b优选为上述所示程度的低范围。

[0148] 如图3和图4所示,对于经历了化学强化工序的玻璃,并没有见到氢的侵入深度有显著不同。氢的侵入深度取决于化学强化工序条件因而变化的可能性高,但是如果没有任何变化,则相当于最表面的氢浓度的b表现出与相当于规定氢浓度的降低情况的斜率的a负相关。因此,a优选为上述所示程度的高范围。

[0149] 由此在本发明中,并不只规定表层的氢浓度本身,而是着眼于氢浓度分布,发现通过将表层氢浓度与其降低情况规定在特定的范围内,能够大幅提高化学强化玻璃的强度。

[0150] [氢浓度分布测定方法]

[0151] 此处,所谓玻璃的氢浓度分布(H_2O 浓度、 mol/L)为在以下的分析条件下测定的分布。

[0152] 在玻璃基板的氢浓度分布的测定中,使用二次离子质谱分析法(Secondary Ion Mass Spectrometry:SIMS)。在用SIMS得到定量的氢浓度分布的情况下,需要氢浓度已知的标准试样。标准试样的制作方法和氢浓度定量方法如下所示。

[0153] 1) 将作为测定对象的玻璃基板的一部分切出。

[0154] 2) 将从切出的玻璃基板的表面开始 $50\mu\text{m}$ 以上的区域,通过研磨或化学蚀刻除去。除去处理在两面上都进行。即,在两面上的除去厚度为 $100\mu\text{m}$ 以上。将该除去处理完毕后的玻璃基板作为标准试样。

[0155] 3) 对标准试样实施红外光谱法(Infrared spectroscopy:IR),求出IR谱图的 3550cm^{-1} 附近的峰顶的吸光度高度 A_{3550} 和 4000cm^{-1} 的吸光度高度 A_{4000} (基线)。

[0156] 4) 用测微计等的板厚测定器测定标准试样的板厚d(cm)。

[0157] 5) 以文献A为参考,设定玻璃的 H_2O 的红外实用吸光系数 ϵ_{pract} ($\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$)为75,使用式II求出标准试样的氢浓度(H_2O 换算、 mol/L)。

[0158] 标准试样的氢浓度 $= (A_{3550}-A_{4000})/(\epsilon_{\text{pract}}\cdot d)$ 式II

[0159] 文献A) S. Ilievski等, Glastechn. Ber. Glass Sci. Technol., 73(2000) 39.

[0160] 将作为测定对象的玻璃基板与通过上述方法得到的氢浓度已知的标准试样同时

搬运到SIMS装置内,依次进行测定,获得 ^1H 和 ^{30}Si 的强度的深度方向分布。之后,从 ^1H 分布除以 ^{30}Si 分布,得到 $^1\text{H}/^{30}\text{Si}$ 强度比的深度方向分布。由标准试样的 $^1\text{H}/^{30}\text{Si}$ 强度比的深度方向分布,算出深度 $1\mu\text{m}\sim 2\mu\text{m}$ 的区域中的平均 $^1\text{H}/^{30}\text{Si}$ 强度比,以通过原点的方式制作该值与氢浓度的校准曲线(在1水平的标准试样中的校准曲线)。使用该校准曲线,将作为测定对象的玻璃基板的分布的纵轴的 $^1\text{H}/^{30}\text{Si}$ 强度比转换成氢浓度。由此,得到作为测定对象的玻璃基板的氢浓度分布。需要说明的是,SIMS和IR的测定条件如下所示。

[0161] [SIMS的测定条件]

[0162] 装置:日本ULVAC-PHI公司(アルバック・ファイ社)制ADEPT1010

[0163] 一次离子物种: Cs^+

[0164] 一次离子加速电压:5kV

[0165] 一次离子电流值:500nA

[0166] 一次离子入射角:相对于试样面的法线为 60°

[0167] 一次离子光栅尺寸: $300\times 300\mu\text{m}^2$

[0168] 二次离子的极性:负

[0169] 二次离子的检测区域: $60\times 60\mu\text{m}^2$ (一次离子光栅尺寸的4%)

[0170] ESA Input Lens:0

[0171] 中和枪的使用:有

[0172] 将横轴由溅射时间转换为深度的方法:通过使用触针式表面形状测定器(例如,维易科(Veeco)公司制的Dektak150)测定分析凹坑的深度,来求出一次离子的溅射速率。使用该溅射速率,将横轴由溅射时间转换为深度。

[0173] [IR的测定条件]

[0174] 装置:赛默飞世尔科技(Thermo Fisher Scientific)公司制Nic-plan/Nicolet 6700

[0175] 分解能: 4cm^{-1}

[0176] 累计:16

[0177] 检测器:TGS检测器

[0178] 从通过上述分析条件测定的玻璃的氢浓度分布(H_2O 浓度、 mol/L)导出关系式[I]基于以下的顺序来进行。如图5和图6所示,对于 $0.1\sim 0.4\mu\text{m}$ 的深度区域的氢浓度分布进行线形近似。将得到的近似直线的式作为关系式[I]。

[0179] 另外,作为控制a和b的手段,例如可以列举:变更化学强化工序中的熔剂浓度、钠浓度、温度、时间等。

[0180] 本发明的化学强化玻璃在表面上不具有研磨损伤。此处,所谓本发明中的研磨,是指使用磨粒来磨削玻璃表面从而使其平滑化。另外,研磨损伤的有无可以通过利用AFM(Atomic Force Microscope;原子力显微镜)的表面观察来判断,当在 $10\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$ 的区域内不存在两根以上的长 $5\mu\text{m}$ 以上且宽 $0.1\mu\text{m}$ 以上的划痕的情形下,则可以说是在表面上没有研磨损伤的状态。图8和图9中分别表示具有表面研磨损伤的状态(后述的参考例1)和没有表面研磨损伤的状态(后述的实施例1)。

[0181] (玻璃强度)

[0182] 本发明的化学强化玻璃的强度,可以通过球环试验进行评价。

[0183] (球环试验)

[0184] 本发明的化学强化玻璃,是在将玻璃板配置在直径30mm、接触部具有曲率半径2.5mm的圆的不锈钢制成的环上,在使直径10mm的钢制成的球体与该玻璃板接触的状态下,将该球体在静载荷条件下负载于该环的中心,用通过该球环试验(Ball on Ring;BOR)测得的BOR强度F(N)来评价。

[0185] 本发明的化学强化玻璃优选满足 $F \geq 1500 \times t^2$,更优选为 $F \geq 2000 \times t^2$ [式中,F为通过球环试验而测定的BOR强度(N),t为玻璃基板的板厚(mm)]。通过BOR强度F(N)在该范围内,即使在薄板化的情况下也显示出优良的强度。

[0186] 在图2中表示用于说明本发明中使用的球环试验的示意图。球环(Ball on Ring;BOR)试验中,在将玻璃板1水平载置的状态下,使用SUS304制的加压夹具(jig)2(淬火钢、直径10mm、镜面抛光)将玻璃板1加压,测定玻璃板1的强度。

[0187] 在图2中,SUS304制的承受夹具3(直径30mm、接触部的曲率R2.5mm、接触部为淬火钢、镜面抛光)之上,将作为试样的玻璃板1水平地设置。在玻璃板1的上方,设置用于加压玻璃板1的加压夹具2。

[0188] 在本实施方式中,从实施例和比较例后得到的玻璃板1的上方,将玻璃板1的中央区域加压。需要说明的是,试验条件如下所示。

[0189] 加压夹具2的下降速度:1.0(mm/min)

[0190] 此时,将玻璃被破坏时的破坏载荷(单位N)作为BOR强度,将20次测定的平均值作为BOR平均强度。其中,将玻璃板的破坏起点距离压球位置2mm以上的情况从用于算出平均值的数据中剔除。

[0191] 本发明的化学强化玻璃还具有下述物性。

[0192] 通过AFM表面观察而测定的测定范围 $10\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ 中的表面粗糙度优选为0.2nm以上且0.5nm以下。需要说明的是,以往的不研磨的化学强化玻璃板的表面粗糙度为0.15nm以上且小于0.2nm。

[0193] 根据本发明的化学强化玻璃的制造方法,在化学强化后在不进行研磨、不进行使用氢氟酸等的蚀刻处理的情况下,也能够得到面强度提高的化学强化玻璃。因此,其并不依赖于表面损伤的程度,而能够适用于所有玻璃,通用性高。而且由于能够通过向溶液中浸渍来推进处理,因此在容易应对各种玻璃形状、大面积的玻璃,在能够同时处理玻璃两面的方面来说是高效的。另外,无论玻璃表面有无潜伤,都能够得到不存在因凹点而引起的外观不良的化学强化玻璃。进一步地,与使用氢氟酸等的蚀刻处理相比,安全性高且成本低。

[0194] 实施例

[0195] 以下列举实施例,对本发明进行具体说明,但是本发明并不限于这些。

[0196] <评价方法>

[0197] 本实施例中的各种评价通过以下所示的分析方法进行。

[0198] (玻璃的评价:表面应力)

[0199] 本发明的化学强化玻璃的压缩应力层的压缩应力值和压缩应力层的深度,可以使用EPMA(electron probe micro analyzer,电子探针显微分析仪)或表面应力计(例如折原制作所公司制FSM-6000)等来测定。在实施例中,表面压缩应力值(CS、单位是MPa)和压缩应力层的深度(DOL、单位是 μm)使用折原制作所公司制表面应力计(FSM-6000)来测定。

[0200] (玻璃的评价:除去量)

[0201] 玻璃的除去量厚度是通过分析用电子天平(HR-202i;AND制)测定化学溶液处理前后的重量,使用下式换算出厚度从而求出。

[0202] (每个单面的除去量厚度) = ((处理前重量) - (处理后重量)) / (玻璃比重) / 处理面积 / 2

[0203] 此时,将玻璃比重设为 $2.48 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ 进行计算。

[0204] (玻璃的评价:面强度)

[0205] 玻璃面强度通过球环(Ball on Ring;BOR)试验来测定。图2中示出用于说明本发明中使用的球环试验的示意图。在将玻璃板1水平载置的状态下,使用SUS304制的加压夹具2(淬火钢、直径10mm、镜面抛光)将玻璃板1加压,测定玻璃板1的强度。

[0206] 在图2中,SUS304制的承受夹具3(直径30mm、接触部的曲率 $R2.5\text{mm}$ 、接触部为淬火钢、镜面抛光)之上,将作为试样的玻璃板1水平地设置。在玻璃板1的上方,设置用于将玻璃板1加压的加压夹具2。

[0207] 在本实施方式中,从实施例和比较例后得到的玻璃板1的上方,将玻璃板1的中央区域加压。需要说明的是,试验条件如下所示。

[0208] 加压夹具2的下降速度: 1.0 (mm/min)

[0209] 此时,将玻璃被破坏时的破坏载荷(单位N)作为BOR强度,将20次测定的平均值作为BOR平均强度。其中,将玻璃板的破坏起点距离压球位置2mm以上的情况从用于算出平均值的数据中剔除。

[0210] (玻璃的评价:氢浓度)

[0211] 根据在上述的[氢浓度分布测定方法]中记载的方法,测定氢浓度分布,导出关系式[I]。

[0212] <实施例1>

[0213] (化学强化工序)

[0214] 在SUS制的杯子中加入硝酸钾5100g、碳酸钾270g、硝酸钠210g,用覆套式电阻加热器加热至 450°C ,制备碳酸钾6摩尔%、钠10000重量ppm的熔融盐。准备 $50\text{mm} \times 50\text{mm} \times 0.56\text{mm}$ 的铝硅酸盐玻璃A,在预热至 $200 \sim 400^\circ\text{C}$ 后,浸渍于 450°C 的熔融盐中2小时,离子交换处理后,通过冷却至室温附近而进行化学强化处理。将得到的化学强化玻璃进行水洗,供给至后续的工序。

[0215] 铝硅酸盐玻璃A组成(摩尔%表示): SiO_2 64.4%、 Al_2O_3 8.0%、 Na_2O 12.5%、 K_2O 4.0%、 MgO 10.5%、 CaO 0.1%、 SrO 0.1%、 BaO 0.1%、 ZrO_2 0.5%

[0216] (酸处理工序)

[0217] 在烧杯中准备13.4重量%的盐酸(HCl:关东化学公司制),使用水浴进行温度调整至 41°C 。将由所述化学强化工序得到的玻璃浸渍于调整后的盐酸中180秒,进行酸处理,之后用纯水清洗多次,然后通过鼓风进行干燥。将由此而得到的玻璃供给至后续的工序。

[0218] (碱处理工序)

[0219] 在烧杯中准备4.0重量%的氢氧化钠水溶液,使用水浴进行温度调整至 40°C 。将由酸处理工序得到的玻璃浸渍于调整后的氢氧化钠水溶液中120秒,进行碱处理,之后用纯水清洗多次,然后通过鼓风进行干燥。

[0220] 通过上述方法,得到实施例1的化学强化玻璃。

[0221] <实施例2>

[0222] 除了将熔融盐温度和离子交换处理时间分别设定为430℃、30分钟以外,以与实施例1同样的方式制造化学强化玻璃。

[0223] <实施例3>

[0224] 除了使用50mm×50mm×0.7mm且下述组成的铝硅酸盐玻璃B代替铝硅酸盐玻璃A,在化学强化中的K₂CO₃浓度,酸处理中的HCl浓度、温度、时间,碱处理中使用氢氧化钾代替氢氧化钠以外,以与实施例1同样的方式制造化学强化玻璃。

[0225] 铝硅酸盐玻璃B组成(摩尔%表示):SiO₂ 66.8%、Al₂O₃ 10.8%、Na₂O 13.2%、K₂O 2.4%、MgO 6.2%、CaO 0.6%

[0226] <实施例4>

[0227] 除了使用铝硅酸盐玻璃B以外,以与实施例2同样的方式制造化学强化玻璃。

[0228] <比较例1>

[0229] 除了在化学强化工序中熔融盐中的钠量为表1中所示的值,设定碳酸钾添加量为0g,不实施酸处理工序、碱处理工序以外,以与实施例1同样的方式制造化学强化玻璃。

[0230] <比较例2>

[0231] 除了在化学强化工序中熔融盐中的钠量为表1中所示的值,设定碳酸钾添加量为0g,不实施酸处理工序、碱处理工序以外,以与实施例2同样的方式制造化学强化玻璃。

[0232] <比较例3>

[0233] 除了在化学强化工序中熔融盐中的钠量为表1中所示的值,设定碳酸钾添加量为0g,不实施酸处理工序、碱处理工序以外,以与实施例3同样的方式制造化学强化玻璃。

[0234] 对于由此而得到的化学强化玻璃进行各种评价。将结果示于表1。

[0235] 另外在图3~图4中,示出了将实施例1~4和比较例1~3得到的各化学强化玻璃的表层的氢浓度分布进行制图后所得的曲线图。

[0236] 进一步地,图7中示出了在实施例1和比较例1中得到的各化学强化玻璃的BOR强度评价的威布尔图。图7示出了板厚为0.56mm的铝硅酸盐玻璃板试样的BOR强度评价结果的威布尔图。曲线图的横轴表示破坏载荷 σ (N) 的对数 $\ln(\sigma)$,与此相对,纵轴表示两组的各组中与试样相关的累计破坏概率百分数P(%)。

[0237] 表1

[0238]

玻璃种类			实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	比较例1	比较例2	比较例3
化学强化	K ₂ CO ₃	mol%	6	6	8	6	0	0	0
	Na量	重量ppm	10000	10000	10000	10000	1000	1000	10000
	温度	℃	450	430	450	430	450	430	450
	时间	min	120	30	120	30	120	30	120
酸处理	化学溶液	种类	HCl	HCl	HCl	HCl	-	-	-
	浓度	重量%	13.4	13.4	18.5	13.4	-	-	-
	温度	℃	41	41	38	41	-	-	-
	时间	sec	180	180	25	180	-	-	-
碱处理	化学溶液	种类	NaOH	NaOH	KOH	NaOH	-	-	-
	浓度	重量%	4	4	4	4	-	-	-
	温度	℃	40	40	40	40	-	-	-
	时间	sec	120	120	120	120	-	-	-
板厚		mm	0.56	0.56	0.7	0.7	0.56	0.56	0.7
面强度	N		871	773	797	743	599	597	433
	F>2000N ²		○	○	×	×	×	×	×
	F>1500N ²		○	○	○	○	○	○	×
表面除去量		nm	154	45	180	33	-	-	-
式(1)	a		-0.159	-0.247	-0.169	-0.186	-0.298	-0.423	-0.257
	b		0.138	0.208	0.100	0.147	0.311	0.315	0.255
CS		MPa	666	645	688	746	736	721	603
DOL		μm	39	18	38	16	42	30	27
表面研磨损伤			无	无	无	无	无	无	无

[0239] 从表1的结果出发,如果将玻璃组成相同的实施例1、2和比较例1、2进行对比,则与不使用熔剂、且不进行酸处理和碱处理的比较例1、2的化学强化玻璃相比,通过本发明的制造方法得到的实施例1、2的化学强化玻璃的面强度大幅提高。同样地,与比较例3的化学强化玻璃相比,实施例3、4的化学强化玻璃的面强度大幅提高。

[0240] 另外,从图7的结果出发,平均破坏载荷在实施例1中为871N,在比较例1中为599N。10%破坏载荷(B10)在实施例1中为842N,与此相对,在比较例1中为362N,1%破坏载荷(B1)在实施例1中为803N,与此相对,在比较例1中为190N。从该结果可知,在实施例1中不产生低强度的制品,是对于面强度的可靠性大幅提高的制品。

[0241] (参考例1)

[0242] 使用与比较例1同样的熔融盐,在化学强化处理温度435℃、化学强化处理时间4小时的条件下将与比较例1同样的铝硅酸盐玻璃进行化学强化。之后,将平均粒径1.2μm的二氧化铈(SHOROX.A-10,昭和电工制)分散于水中,制备出比重1.09的浆料,在研磨压力10kPa、研磨垫(绒面革型(スウェードタイプ)H7000-507(2.0)-ND;富士纺织(フジボウ)爱媛公司制)的条件下,将化学强化后的玻璃进行单面0.6μm研磨。将用AFM观察该玻璃表面所得的图像示于图8。需要说明的是,通过AFM测定而测定的表面粗糙度(Ra)为0.40。

[0243] 另外,将实施例1中制造的化学强化玻璃的表面观察图像示于图9。需要说明的是,通过AFM测定而测定的表面粗糙度(Ra)为0.31nm。

[0244] AFM测定条件:原子力显微镜(Atomic Force Microscope)(XE-HDM;Park systems公司制),扫描尺寸:10×5μm,色标:±1nm,扫描速度:1Hz。

[0245] <实施例5>

[0246] 除了玻璃板厚、化学强化工序中熔融盐中的钠量、化学强化的温度、化学强化的时间、酸处理的时间、碱处理的时间为表2中所示的条件以外,以与实施例1同样的方式制造化学强化玻璃。

[0247] <实施例6>

[0248] 除了使用下述组成的铝硅酸盐玻璃C代替铝硅酸盐玻璃A,且酸处理的化学溶液、温度、时间为表2中所示的条件以外,以与实施例1同样的方式制造化学强化玻璃。

[0249] 铝硅酸盐玻璃C组成(摩尔%表示):SiO₂ 68%、Al₂O₃ 10%、Na₂O 14%、MgO 8%

[0250] <实施例7>

[0251] 除了化学强化工序中熔融盐中的钠量、化学强化的温度、化学强化的时间为表2中所示的条件以外,以与实施例6同样的方式制造化学强化玻璃。

[0252] <实施例8>

[0253] 除了使用50mm×50mm×0.7mm且下述组成的铝硼硅酸盐玻璃代替铝硅酸盐玻璃A以外,以与实施例6同样的方式制造化学强化玻璃。

[0254] 铝硼硅酸盐玻璃组成(摩尔%表示):SiO₂ 67%、B₂O₃ 4%、Al₂O₃ 13%、Na₂O 14%、K₂O<1%、MgO 2%、CaO<1%

[0255] <比较例4>

[0256] 除了在化学强化工序中熔融盐中的钠量为表2中所示的值,设定碳酸钾添加量为0g,不实施酸处理工序、碱处理工序以外,以与实施例1同样的方式制造化学强化玻璃。

[0257] <比较例5>

[0258] 除了玻璃板厚、化学强化的温度、化学强化的时间为表2中所示的条件以外,以与比较例4同样的方式制造化学强化玻璃。

[0259] <比较例6>

[0260] 除了使用铝硅酸盐玻璃C代替铝硅酸盐玻璃A,且设定为表2中所示的化学强化条件以外,以与比较例5同样的方式制造化学强化玻璃。

[0261] <比较例7>

[0262] 除了在化学强化工序后进行下述条件的氢氟酸蚀刻处理以外,以与比较例6同样的方式制造化学强化玻璃。

[0263] 氢氟酸蚀刻:将化学强化后的玻璃板浸渍于含有HF 0.1重量%、HCl 18.5重量%的25℃的水溶液中120秒,用离子交换水清洗。

[0264] <比较例8>

[0265] 除了通过将化学强化后的玻璃板浸渍于含有HF 1重量%、HCl 18.5重量%的25℃水溶液中240秒,并用离子交换水清洗,从而进行氢氟酸蚀刻处理以外,以与比较例7同样的方式制造化学强化玻璃。

[0266] <比较例9>

[0267] 除了使用铝硼硅酸盐玻璃以外,以与比较例6同样的方式制造化学强化玻璃。

[0268] 表2

[0269]

玻璃种类			实施例1	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	比较例4	比较例5	比较例6	比较例7	比较例8	比较例9
化学强化	K ₂ CO ₃	mol%	6	6	6	6	6	6	0	0	0	0	0
	Na ₂ CO ₃	重量ppm	10000	4000	10000	6000	10000	4000	4000	2000	2000	2000	2000
	温度	°C	450	430	450	420	450	450	430	450	450	450	450
酸处理	时间	min	120	40	120	210	120	120	40	120	120	120	120
	化学溶液	种类	-	-	-	-	-	-	-	-	HF/HCl	HF/HCl	-
	浓度	重量%	13.4	13.4	8	8	6	-	-	-	-	-	-
碱处理	温度	°C	41	41	41	40	41	-	-	-	-	-	-
	时间	sec	180	277	120	120	120	-	-	-	-	-	-
	化学溶液	种类	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	-	-	-	-	-	-
碱处理	浓度	重量%	4	4	4	4	4	-	-	-	-	-	-
	温度	°C	40	40	40	40	40	-	-	-	-	-	-
	时间	sec	120	277	120	120	120	-	-	-	-	-	-
板厚			mm	0.56	0.71	0.72	0.72	0.56	0.72	0.72	0.71	0.71	0.68
面强度			N	871	1101	1362	1294	1083	455	587	1067	1153	1356
表面除去量			X·F ₂ X ₂	2777	2165	2650	2517	2179	1432	1333	2013	2271	2690
CS			mm	154	50	159	192	186	-	-	216	3800	-
DOI			MPa	666	759	881	958	750	707	879	933	932	851
表面粗糙度			μm	39	22	28	27	35	48	20	28	27	26
表面粗糙度			μm	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无

[0270] 从实施例1、实施例5与比较例4、比较例5的对比可知,通过在将碳酸钾添加至化学强化盐中的状态下进行化学强化、并实施酸处理和碱处理,面强度大幅提高。

[0271] 另外,进行了氢氟酸蚀刻的比较例7、比较例8比实施例6、7的表面除去量更大,而CS值或面强度的任意一者得到比实施例6、7更小的结果。即,可知根据本发明的制造方法,能够得到CS值和面强度的任意一者均优良的化学强化玻璃。

[0272] 另外,从实施例8与比较例9的对比可知,即使在变更玻璃种类的情况下通过本发明的制造方法也能够得到面强度提高的化学强化玻璃。

[0273] <比较例10、实施例9、比较例11>

[0274] 使前端角度为90度的立方角金刚石(cube corner diamond)压头与表面接触,加载10g的垂直载荷,直接以0.1mm/s的速度使在水平方向上移动,从而得到人工地施加了瑕疵的玻璃,除了使用该玻璃以外,与上述比较例4、实施例1、比较例7同样地制造各化学强化玻璃(比较例10、实施例9、比较例11)。将各化学强化玻璃的表面利用扫描电子显微镜而得到的观察图像分别示于图10(a)~图10(c)。

[0275] 根据本发明的制造方法制造的实施例9(图10(b)),与通过通常的化学强化而制造的比较例10(图10(a))同样地在瑕疵上无变化。但是,在通常的化学强化后进行了氢氟酸蚀刻的比较例11(图10(c))中,瑕疵扩大。由此可知,在玻璃表面上具有潜伤的情况下,使用氢氟酸等进行的蚀刻处理会致潜伤扩大,发生因凹点而产生的外观不良。另一方面,可知根据本发明的制造方法,能够不扩大玻璃表面的潜伤,而制造出面强度提高的化学强化玻璃。因此,本发明的制造方法对于具有研磨损伤的玻璃也能够适用。

[0276] 虽然详细地且参照特定的实施方式说明了本发明,但是在不脱离本发明的精神和范围的前提下,还可以施加各种变更、修正,这对于本领域技术人员而言是明显的。本申请基于2013年7月19日申请的日本专利申请(特愿2013-151116),其内容作为参照并入本文。

[0277] 产业上的可利用性

[0278] 根据本发明,能够安全且低成本地得到面强度大幅提高的化学强化玻璃。本发明的化学强化玻璃可以用于手机、数码相机或触摸面板显示器等的显示器用保护玻璃。

[0279] 符号说明

[0280] 10 低密度层

[0281] 20 压缩应力层

[0282] 30 中间层

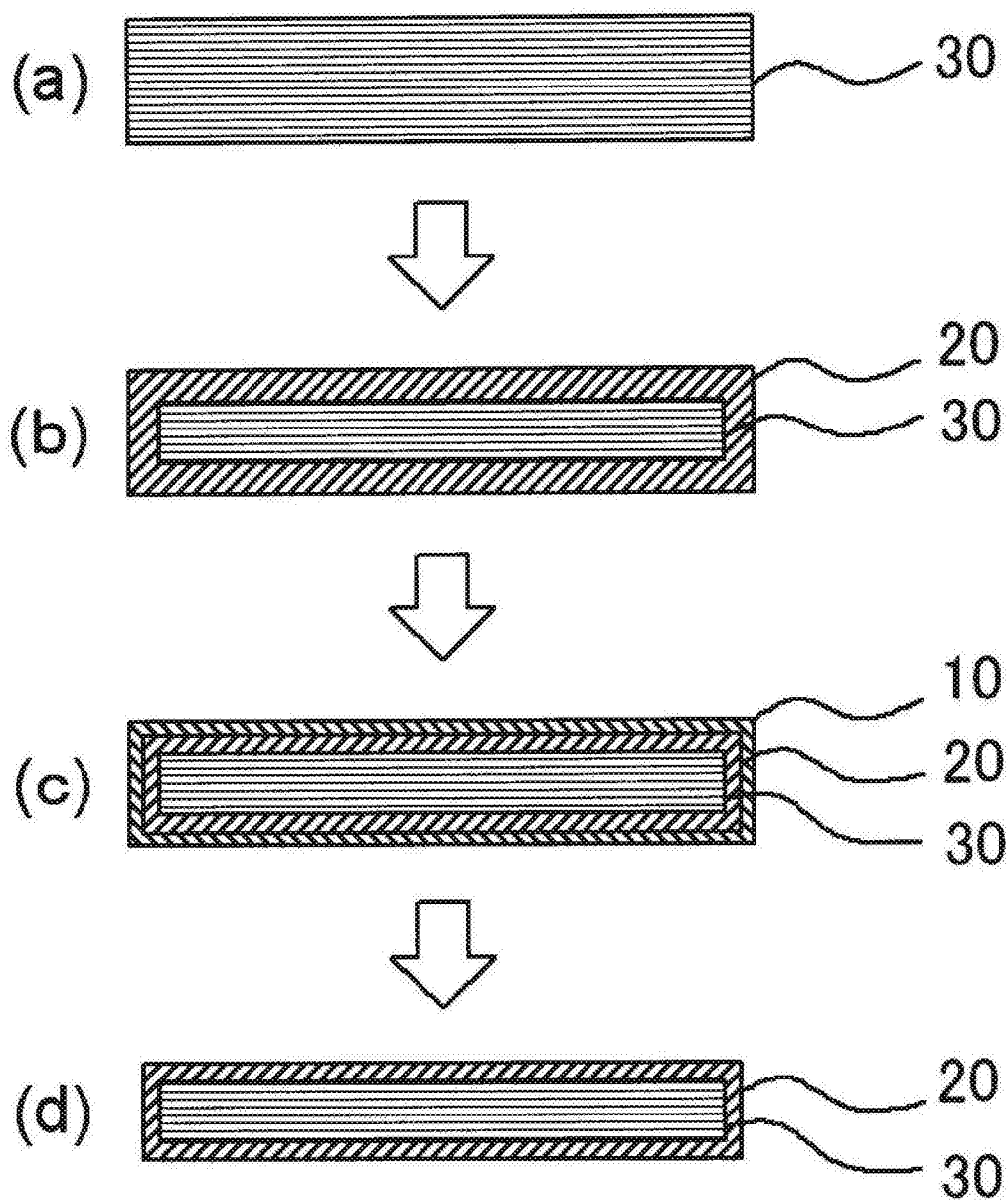


图1

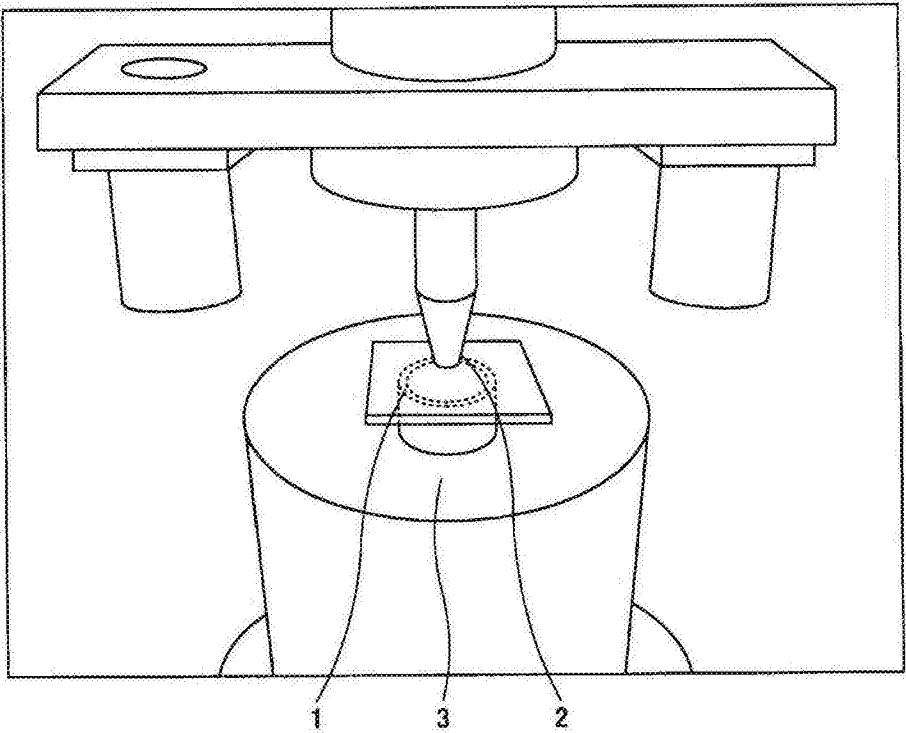


图2

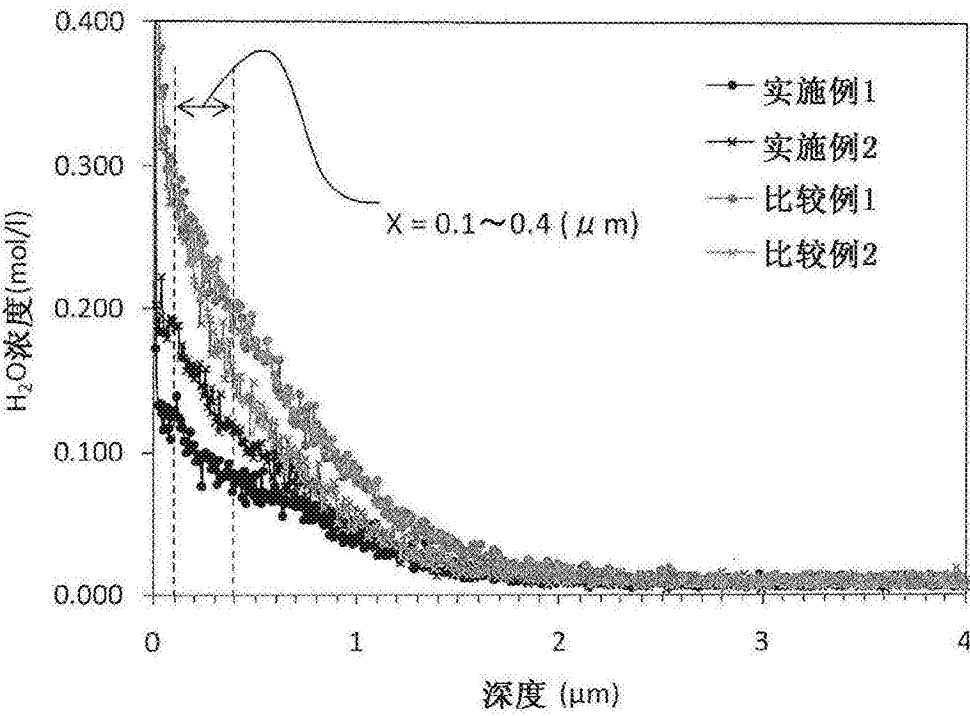


图3

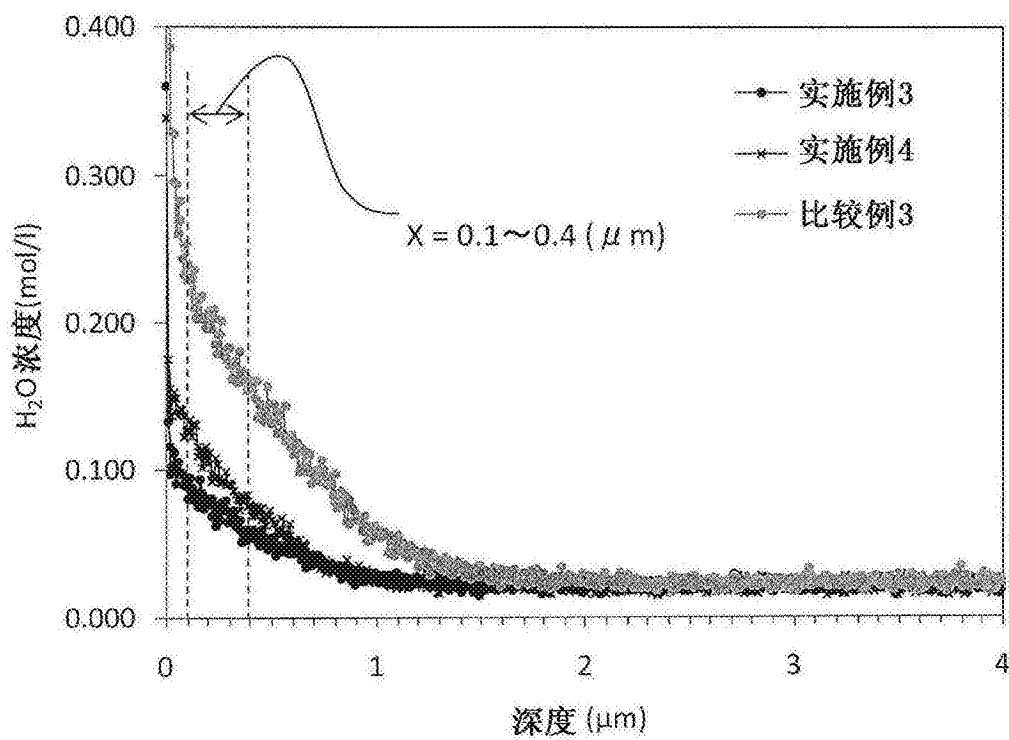


图4

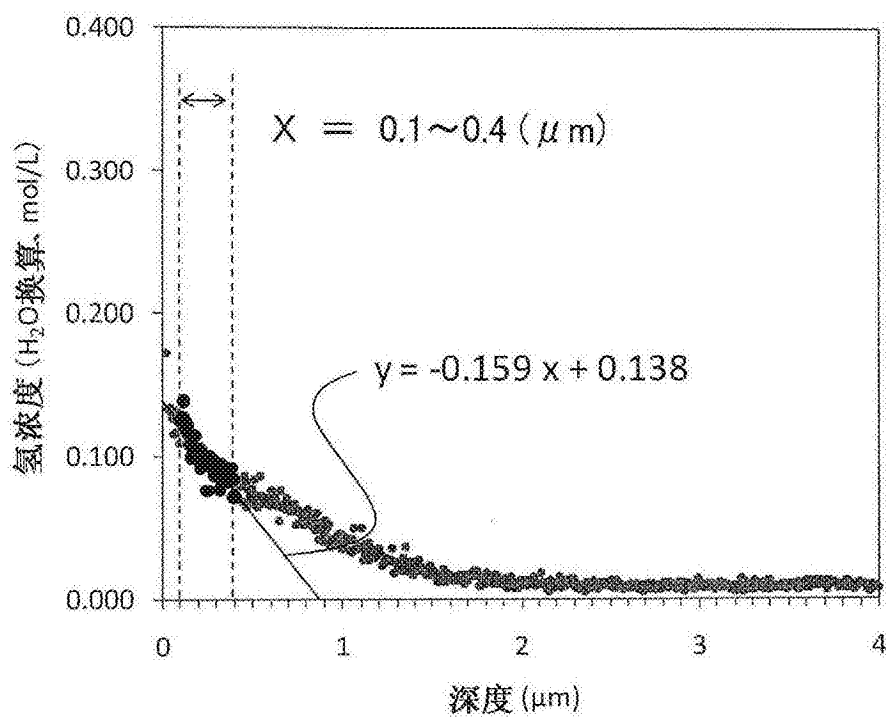


图5

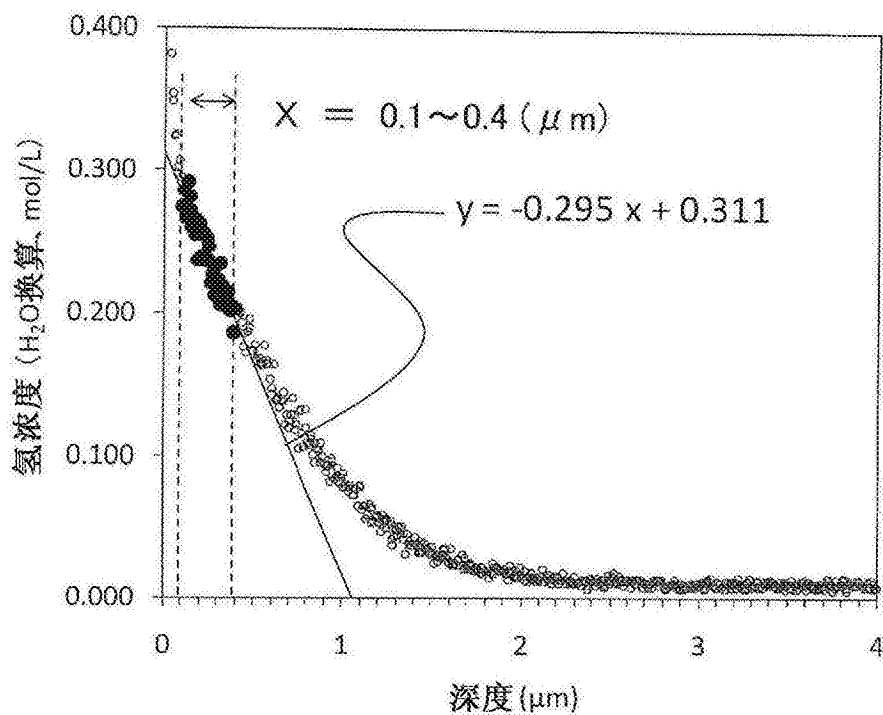


图6

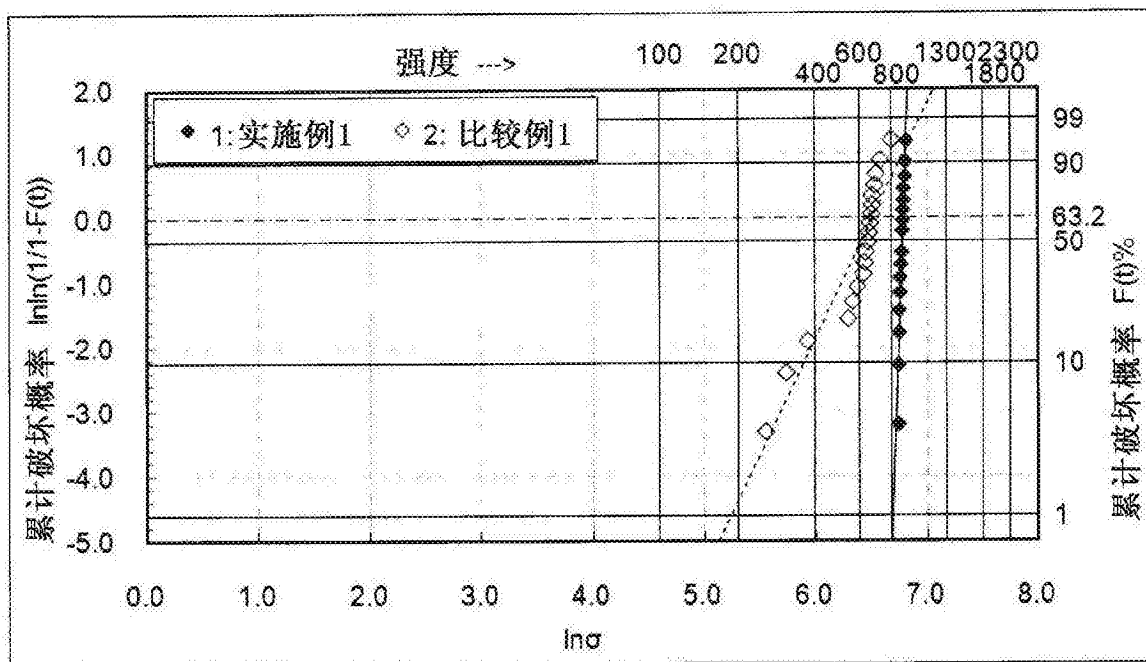


图7

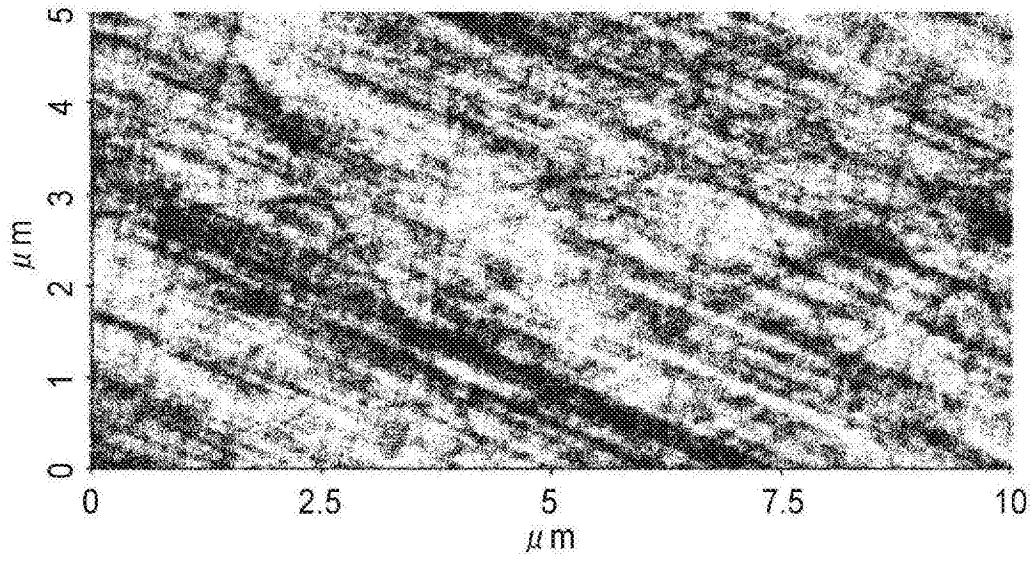


图8

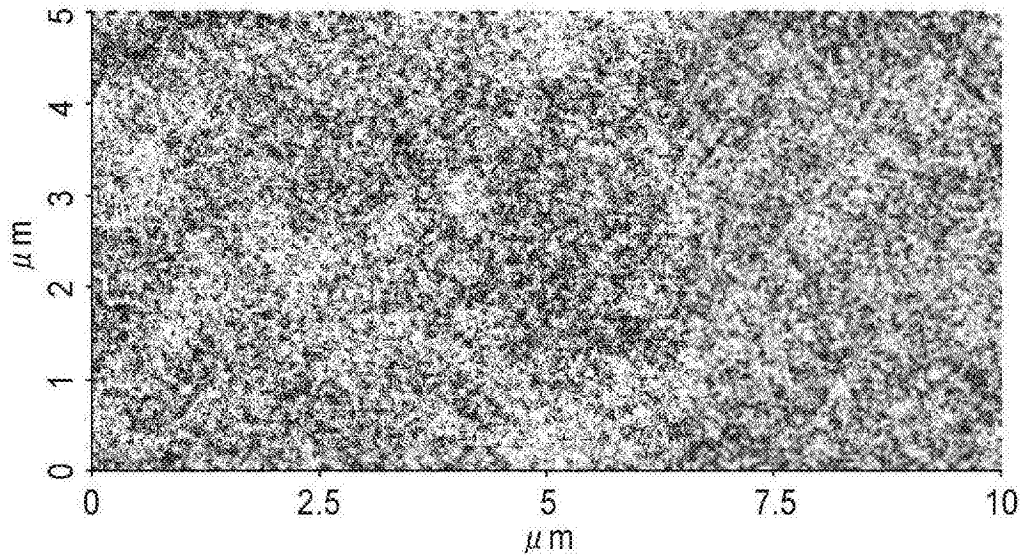


图9

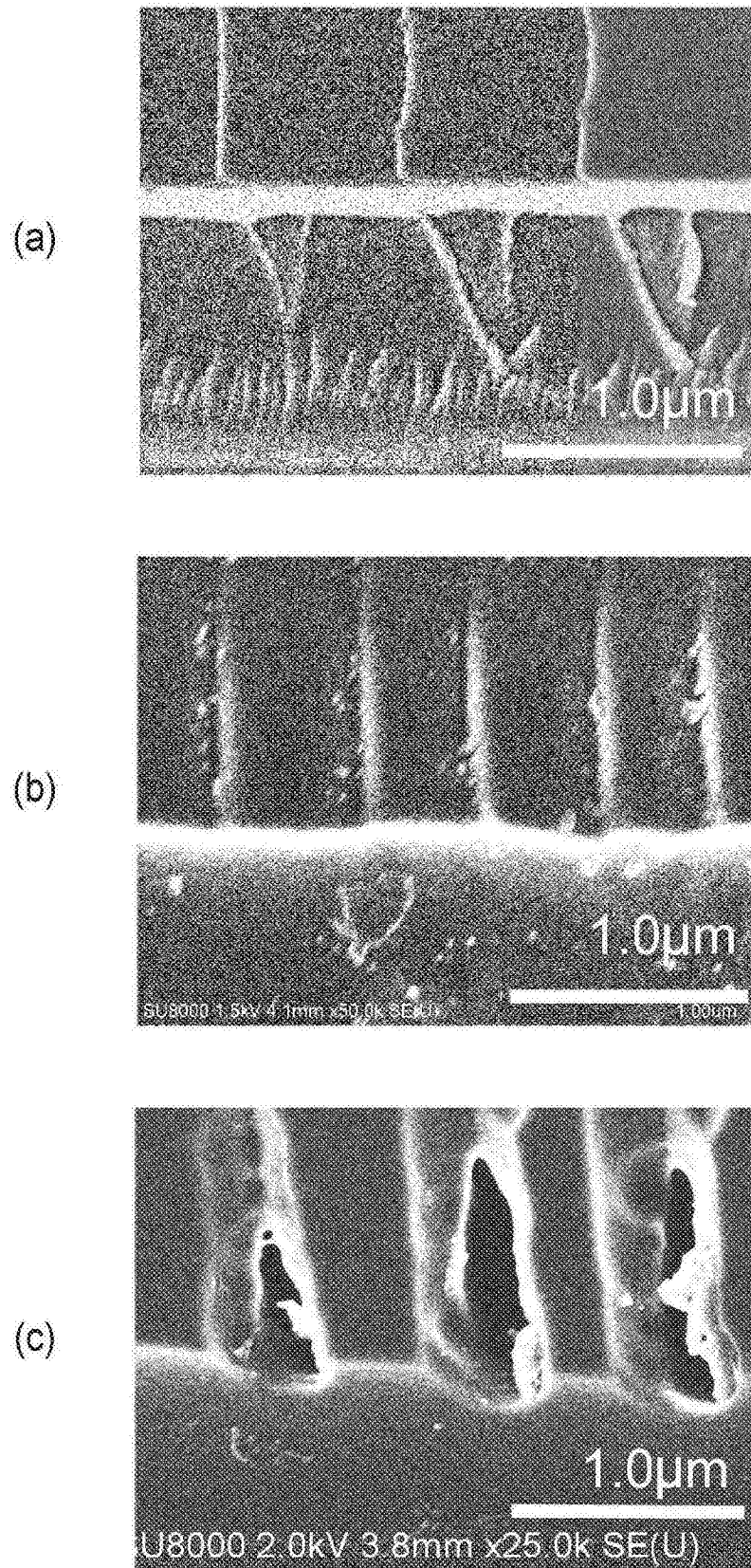


图10