



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112041281 A

(43) 申请公布日 2020.12.04

(21) 申请号 201880088673.3

(22) 申请日 2018.11.10

(30) 优先权数据

2018/01566 2018.02.05 TR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2020.08.05

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/TR2018/050674 2018.11.10

(87) PCT国际申请的公布数据

W02019/209201 EN 2019.10.31

(71) 申请人 土耳其赛斯卡姆法博瑞卡拉工贸有
限公司

地址 土耳其伊斯坦布尔

(72) 发明人 伊尔凯·索门

埃兹吉·丹尼兹·卡卡

赛·艾特干 杜顾·古迪仁

奥斯曼·布拉克·奥坎

(74) 专利代理机构 北京律和信知识产权代理事
务所(普通合伙) 11446

代理人 刘国伟 冷文燕

(51) Int.Cl.

G03C 17/00 (2006.01)

G03C 17/32 (2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

复合形状、高抵抗力的带腔薄玻璃及其生产
方法

(57) 摘要

本发明涉及一种用于带腔玻璃制品的加强方法,所述玻璃制品具有复合形状和薄壁,且具有结晶结构,所述玻璃制品包括重量在68-74%范围内的 $\text{SiO}_2+\text{B}_2\text{O}_3$ 、重量在0-2%范围内的 Al_2O_3 、重量在0-0.02%范围内的 Fe_2O_3 、重量在8.5-12%范围内的 Na_2O 、重量在5-9%的范围内 K_2O 、重量在5-9%范围内的 CaO 、重量在0-0.5%范围内的 MgO 、重量在0-4%范围内的 BaO 、重量在0-3%范围内的 ZnO 、重量在0-0.05%范围内的 TiO_2 、重量在0-0.25%范围内的 Sb_2O_3 以及重量在0-0.05%范围内的 Er_2O_3 。

1. 一种用于带腔玻璃制品的加强方法,所述玻璃制品具有复合形状和薄壁,且具有结晶结构,所述玻璃制品包括重量在68-74%范围内的 $\text{SiO}_2+\text{B}_2\text{O}_3$ 、重量在0-2%范围内的 Al_2O_3 、重量在0-0.02%范围内的 Fe_2O_3 、重量在8.5-12%范围内的 Na_2O 、重量在5-9%的范围内 K_2O 、重量在5-9%范围内的 CaO 、重量在0-0.5%范围内的 MgO 、重量在0-4%范围内的 BaO 、重量在0-3%范围内的 ZnO 、重量在0-0.05%范围内的 TiO_2 、重量在0-0.25%范围内的 Sb_2O_3 以及重量在0-0.05%范围内的 Er_2O_3 ,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

(a) 清洗待钢化的所述玻璃制品,将所述玻璃制品放置并固定在篮子中,从而使所述玻璃制品的所述腔朝上,

(b) 通过设置在钢化线上的可移动机构推进所述篮子,在 $250^\circ-350^\circ$ 温度范围内对所述玻璃制品进行预热处理30-60分钟,

(c) 将所述玻璃制品保持在 $400^\circ-475^\circ$ 温度范围内的 KNO_3 熔盐中2-8小时,

(d) 在所述盐变成固态之前,以预定角度将所述篮子朝下导向,并将所述玻璃制品的所述腔中的熔盐排出,

(e) 将所述玻璃制品保持在 $250^\circ-350^\circ$ 温度范围内30-60分钟。

2. 根据权利要求1通过化学钢化技术的所述玻璃制品的加强方法,其中在步骤(c)中,每1克玻璃使用250克的 KNO_3 熔盐。

3. 根据权利要求1通过化学钢化技术的所述玻璃制品的加强方法,其中所述方法用于具有壁厚最厚为2毫米的玻璃瓶的化学钢化。

4. 根据权利要求1通过化学钢化技术的所述玻璃制品的加强方法,其中所述方法用于具有壁厚最厚为0.85毫米的玻璃杯的化学钢化。

5. 根据权利要求1通过化学钢化技术的所述玻璃制品的加强方法,其中所述方法用于具有脚厚最厚为4.75毫米的玻璃杯的化学钢化。

6. 根据权利要求1通过化学钢化技术的所述玻璃制品的加强方法,其中,对于使用所述方法的所述玻璃杯和玻璃瓶,所述方法增加了至少0.5GPa的维氏硬度值。

7. 一种玻璃制品,通过如权利要求1所述的方法进行化学钢化加强。

8. 一种根据权利要求7所述的玻璃制品,其中在玻璃杯中,壁厚最厚为0.85毫米并且脚厚最厚为4.75毫米。

9. 一种根据权利要求7所述的玻璃制品,其中玻璃瓶的壁厚最厚为2毫米。

10. 一种根据权利要求7所述的玻璃制品,其中加强后的压力为350MPa至550MPa之间。

11. 一种根据权利要求7所述的玻璃制品,其中加强后的可见区透光率值为 $\geq 92\%$ 。

复合形状、高抵抗力的带腔薄玻璃及其生产方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种特别用于增加结晶态薄壁玻璃瓶的抵抗力(resistance)以及用于增加薄壁、薄脚型玻璃家居用品的抵抗力的方法。

背景技术

[0002] 玻璃的易碎机械特性限制了玻璃的使用。增加抵抗力最重要的方法是消除表面缺陷或防止裂纹的扩展。为此,最常用的方法如下:

[0003] • 烘口(fire finishing),

[0004] • 特殊涂料,

[0005] • 层压,

[0006] • 通过热钢化(thermal tempering)或化学钢化(chemical tempering)来施加压应力。

[0007] 因为玻璃的机械抵抗力随玻璃厚度的减小而降低,而且玻璃在理论上不能通过热钢化达到合适的机械抵抗力,因此化学钢化是提高薄玻璃抵抗力的首选方法。化学钢化过程是基于离子交换过程,并且传统上是在特定温度(比玻璃的T_g值低近似100C°)和特定时间下浸入盐浴中来实现的。

[0008] 根据最终用户对美观和轻度的要求,晶体级的薄壁和薄脚玻璃杯制品的薄壁玻璃瓶的瓶身和入口壁厚度大致近似2.0毫米或更薄。由于它们形状复杂和壁薄,它们的抵抗力通过化学钢化的方式增加。有三种不同的化学钢化技术。

[0009] 将浴工艺(bath technology)应用到玻璃瓶和玻璃杯上是相当困难的。经典浴工艺中使用的篮子系统不能用于玻璃瓶、玻璃杯的化学钢化。因为玻璃瓶和玻璃杯形状复杂和内腔深。由于这种复杂的形状,盐可能会留在玻璃制品的腔中,因此;

[0010] • 盐消耗会过量。

[0011] • 由于化学钢化过程,熔盐残留在腔中,会在制品内外表面形成不平衡的压缩层,并降低制品的抗冲击性能。

[0012] 在专利号为EP2022767B1、EP2284132A1、US8,906,506B2、US4,206,253的专利中,公开了通过喷涂方式进行玻璃容器的化学钢化以及玻璃容器的强化。但通过喷涂方式进行化学钢化存在以下缺点:

[0013] • 复杂形状制品的内表面、外表面和基底区域的均匀应用是困难的

[0014] • 在高温下,盐可能会从玻璃表面流出

[0015] • 与浴工艺相比,盐的腐蚀效果更高。

[0016] 因此,由于有鉴于上述问题,需要在相关技术领域进行改进。

发明内容

[0017] 本发明涉及一种化学钢化方法,用于消除上述缺点,并为相关技术领域带来新的优点。

[0018] 本发明的目的是提供一种化学钢化方法,该方法增加结晶态薄壁玻璃瓶的抵抗力以及薄壁和薄脚玻璃杯的抵抗力。

[0019] 本发明的另一个目的是提供具有提高了抵抗力的玻璃瓶和薄壁、薄脚玻璃杯。

[0020] 为了实现上述所有目的以及下面的详细描述的目的,本发明是一种用于具有结晶结构的薄壁玻璃瓶和薄脚玻璃杯的,通过化学钢化兼浴工艺的强化方法,薄壁玻璃瓶和薄脚玻璃杯包括重量在68-74%范围内的 $\text{SiO}_2+\text{B}_2\text{O}_3$;重量在0-2%范围内的 Al_2O_3 ;重量在0-0.02%范围内的 Fe_2O_3 ;重量在8.5-12%范围内的 Na_2O ;重量在5-9%的范围内的 K_2O ;重量在5-9%范围内的 CaO ;重量在0-0.5%范围内的 MgO ;重量在0-4%范围内的 BaO ;重量在0-3%范围内的 ZnO ;重量在0-0.05%范围内的 TiO_2 ;重量在0-0.25%范围内的 Sb_2O_3 以及重量在0-0.05%范围内的 Er_2O_3 。相应地,所述发明的特征在于包括以下步骤:

[0021] (a) 清洗待钢化的所述玻璃制品,将所述玻璃制品放置并固定在篮子中,从而使所述玻璃制品的所述腔朝上,

[0022] (b) 通过设置在钢化线上的可移动机构推进所述篮子,在 $250^\circ-350^\circ$ 温度范围内对所述玻璃制品进行预热处理30-60分钟,

[0023] (c) 将所述玻璃制品保持在 $400^\circ-475^\circ$ 温度范围内的 KNO_3 熔盐中2-8小时,

[0024] (d) 在所述盐变成固态之前,以预定角度将所述篮子朝下导向,并将所述玻璃制品的所述腔中的熔盐排出,

[0025] (e) 将所述玻璃制品保持在 $250^\circ-350^\circ$ 温度范围内30-60分钟。

[0026] 在本发明一个优选实施例中,在步骤(c)中,每1克玻璃使用250克的 KNO_3 熔盐。

[0027] 在本发明另一个优选实施例中,所述方法用于具有壁厚最厚为2毫米的玻璃瓶的化学钢化。

[0028] 在本发明另一个优选实施例中,所述方法用于具有壁厚最厚为0.85毫米的玻璃杯的化学钢化。

[0029] 在本发明另一个优选实施例中,所述方法用于具有脚厚最厚为4.75毫米的玻璃杯的化学钢化。

[0030] 为了实现上述目的及下文详细描述的目的,本发明为通过上述方法化学强化的玻璃瓶或玻璃杯。

[0031] 在本发明另一个优选实施例中,在玻璃杯中,壁厚最厚为0.85毫米并且脚厚最厚为4.75毫米。

[0032] 在本发明另一个优选实施例中,玻璃瓶的壁厚最厚为2毫米。

[0033] 在本发明另一个优选实施例中,加强后的压力为350MPa至550MPa之间。

[0034] 在本发明另一个优选实施例中,加强后的所述维氏硬度值为 $\geq 5.8\text{GPa}$ 。

[0035] 在本发明另一个优选实施例中,加强后的可见区透光率值为 $\geq 92\%$ 。

具体实施方式

[0036] 在此详细的描述中,为了使主题更容易理解,在不形成任何限制作用的情况下,对主题化学钢化方法进行了举例说明。

[0037] 该玻璃家用优良的结晶组合物优选由15%的碱氧化物(alkali oxide)和12%的碱土氧化物(earth alkali oxide)组成。根据TS 6500晶体玻璃标准,在结晶玻璃中, K_2O 、

PbO、BaO、ZnO氧化物的总量应在10%以上,折射率应大于1.520。在本发明范围内生产且抵抗力提高了的玻璃组合物为结晶玻璃组合物,其包括列于表1的按重量%的玻璃组合物;

[0038] 表1

组分	重量%
SiO ₂ +B ₂ O ₃	68-74
Al ₂ O ₃	0-2
Fe ₂ O ₃	0-0.02
Na ₂ O	8.5-12
K ₂ O	5-9
CaO	5-9
MgO	0-0.5
BaO	0-4
ZnO	0-3
TiO ₂	0-0.05
Sb ₂ O ₃	0-0.25
Er ₂ O ₃	0-0.05

[0040] 表1所示的玻璃组合物的折射率,为1.52或更高和/或(K₂O+BaO+ZnO+PbO)总成分为10%或以上。

[0041] 表1所示的符合TS 6500晶体玻璃标准的晶体玻璃组合物是在炉中熔融的,用此玻璃制得脚和壁的厚度如下的玻璃杯。

[0042] • 薄壁杯→≤0.85mm

[0043] • 薄脚杯→≤4.75mm

[0044] • 薄壁瓶→≥2mm

[0045] 通过将熔融玻璃滴入炉内的集料孔中,通过像吹塑和/或在机器中拉丝等已知的方法,实现手动和/或自动地成型脚杯、杯、瓶等。然后,将制品以可控的方式冷却。

[0046] 薄壁玻璃瓶和薄壁和薄脚的玻璃杯,具有由上述方法生产的结晶态玻璃组合物,将其用软化水洗净、干燥、放入不锈钢篮子,使它们的腔朝上,以便通过被称为“离子屏蔽技术(Ion Shielding Technology)”的方法进行化学钢化。包括上述玻璃制品的篮子通过移动机构先进入化学钢化单元的第一隔间。第一隔间的气氛温度至少在250°和350°之间。将玻璃制品在第一隔间预加热30分钟至60分钟之间。包括玻璃制品的篮子通过移动机构到达化学钢化单元的第二隔间。到达第二个隔间的包括玻璃制品的篮子,通过移动机构浸入熔融KNO₃盐中,熔盐温度在400°C和475°C之间。由于玻璃制品的腔以面朝上的方式放置于篮子中,腔的内表面和外表面均接触熔盐。在第二隔间中,每一克的玻璃至少用250克的熔盐。

[0047] 在第二隔间提供的熔盐中,包括玻璃制品的篮子通过使用移动机构朝着第三隔间推进。由于包括玻璃制品的篮子自第二隔间朝着第三隔间移动,因此熔盐和玻璃制品的中间表面的边界总是被更新。包括玻璃制品的篮子在第二隔间中的停留时间应在1和8小时之间。在这段时间结束时,将包括玻璃制品的篮子从熔盐中取出。在从熔盐中取出的瞬间,将包括玻璃制品的篮子以特定角度导向向下,供于玻璃制品腔的熔盐在其固化前排出。

[0048] 包括玻璃制品的篮子通过移动机构到达化学钢化单元的第三隔间。第三隔间的气

氛温度在250℃和350℃之间。玻璃制品在第三隔间的最终加热时间在30分钟至60分钟之间。

[0049] 从篮子中取出的玻璃制品用纯水洗净并随后,将它们用软化水洗净并干燥。

[0050] 对通过上述方法获得的玻璃制品进行机械性能测试,并且观察到使用上述方法钢化了的具有表1中给定成分的玻璃制品的机械特性得到了改善。

[0051] 用基于光弹性理论的FSM 6000LE表面张力仪测量通过主题方法获得的制品压力。

[0052] 压力:~350MPa-550 MPa

[0053] 压缩层厚度为15-20微米

[0054] 利用Shimadzu Model-M显微硬度仪,使用以下参数实现通过主题方法所获得的制品的维氏硬度的测量:

[0055] 负载:50g,固定加载速度

[0056] 等待时间:15秒

[0057] 缺口(notch)数:10个

[0058] 用于缺口分析的设备:Bruker Counter GT-K1光学轮廓仪

[0059] 室温:23±1℃

[0060] 相对湿度:50-60%

[0061] 根据分析,强化后测得的硬度值至少增加0.5GPa。

[0062] 在强化前后,采用Shimadzu Model-M Vickers显微硬度仪对压痕裂纹形成抵抗力进行了测试。在玻璃制品表面形成缺口,等待时间为15秒。施加在玻璃制品表面的负载如下:0.25N(25g)、0.49N(50g)、0.98N(100g)、1.96N(200g)、2.94N(300g)、4.90N(500g)。每一次负载在玻璃制品表面形成10个凹槽。假如裂纹形成开始于四个角中的至少两个角,则在表面形成的缺口会产生裂纹。用光学显微镜对缺口和裂纹进行同样的放大。研究结果表明,加固前在50g(0.49N)负载作用下表面已形成裂缝,加固后在50g(0.49N)负载作用下未形成裂缝。在至少100g(0.98N)的负载作用下出现裂纹。

[0063] 利用NANOVEA M1 Nano-Module纳米模型纳米机械测试装置,通过以下参数实现了表面刮痕测试:

[0064] 型号:圆锥形90°,直径5微米

[0065] 负载:50mN

[0066] 速度:1毫米/分钟

[0067] 刮痕长度:500微米

[0068] 刮痕次数:10

[0069] 用于测量刮痕深度的设备:Bruker Counter GT-K1光学轮廓仪

[0070] 室温:23±1℃

[0071] 相对湿度:50-60%

[0072] 根据分析,检测到的平均划痕深度值如下:

[0073] 强化前:0.84微米±0.02

[0074] 强化后:0.54微米±0.03

[0075] 在弯曲试验中,有脚玻璃杯的脚固定在台上,在一定的辅助作用下使本体弯曲。测试样品数量为10个。检测到的弯曲值如下:

[0076] 强化前： $<6^{\circ}$ →的脚已经从本体分离

[0077] 强化后： $>12^{\circ}$ (12° 及以下未见分离)

[0078] 根据DIN52295号标准(玻璃钟摆冲击试验试验)，对玻璃瓶入口、本体的抗冲击性能以及有脚玻璃杯入口、本体、台的抗冲击性能进行了测试。待测样品数量为10个。检测到的平均冲击抵抗力值的增加量如下：

[0079] 入口区域：

[0080] 强化后：增长25-35%

[0081] 本体区域：

[0082] 强化后：增长25-35%

[0083] 台：

[0084] 加强后：近似2倍

[0085] 通过提供自由落体测试了玻璃制品对由于坠落而破碎的抵抗力。测试样品数量为10个。强化后，观察到的没有破损的下落距离增加至少10厘米。

[0086] 强化前后产物的光学特性无明显变化。利用紫外-可见光谱法研究了钾离子交换对玻璃在200nm-2500nm波长范围内光透射的影响。利用钨灯和Perkin Elmer Lambda 950紫外可见分光光度计在室温下实现该研究。在玻璃日用品中，经过化学钢化处理后，没有观察到颜色的变化。对于所有经过化学钢化的样品，紫外-可见光谱测量表明，获得近似以固定的方式光透射，在可见光区透射率的92%附近。

[0087] 本发明的保护范围载于所附权利要求书，不限于上述详细说明下的说明性的公开。这是因为，在本领域技术人员显然能够根据上述公开，在不背离本发明的主要原则的情况下，生产出类似的实施例。