

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01J 29/86

C03C 3/076 H01J 9/24



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03145227.2

[43] 公开日 2004年1月28日

[11] 公开号 CN 1471127A

[22] 申请日 2003.6.24 [21] 申请号 03145227.2

[30] 优先权

[32] 2002.6.24 [33] JP [31] 2002-182994

[71] 申请人 旭硝子株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 菅原恒彦 植木干夫

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

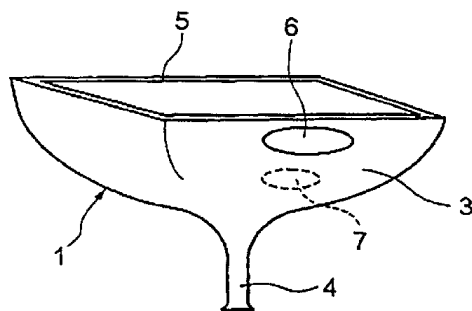
代理人 胡 焯

权利要求书2页 说明书16页 附图3页

[54] 发明名称 阴极射线管用玻璃漏斗及其制造方法

[57] 摘要

本发明能够以目视判别部分化学强化的玻璃漏斗和未强化的玻璃漏斗。玻璃漏斗1的主体部3的产生最大抗拉真空应力的区域6及根据需要产生最大热应力的区域7的至少外表面，用含有硝酸钾和硝酸银的浆料通过电场加速法进行化学强化形成压缩应力层的同时，在该经过化学强化的区域的玻璃中装入银离子进行离子交换着色。



ISSN 1008-4274

1. 阴极射线管用玻璃漏斗，它的一端具有略呈矩形的开口端、另一端具有缩颈部，由具有略呈矩形的表面部的玻璃板与用于阴极射线管的玻璃真空管
5 构成，其特征在于，在构成前述玻璃漏斗的玻璃中，用摩尔百分率计算 SiO_2 含量在 60% 以上、 PbO 含量在 7% 以上，将前述玻璃中所含有的 Na_2O 及 K_2O 的摩尔百分率分别折算为 WNa 及 WK 时，满足 $0.35 \leq \text{WK}/(\text{WNa} + \text{WK}) \leq 0.6$ ；
10 对包括用于制造阴极射线管的玻璃真空管的内部抽成真空时所产生的抗拉应力达到最大的位置在内的区域的至少外表面，通过化学强化形成压缩应力层，并且使被化学强化的外表面及相对于该外表面的内表面的一方或双方通过离子交换被着色。

2. 如权利要求 1 所述的阴极射线管用玻璃漏斗，其特征还在于，对包括装配阴极射线管时产生的热应力达到最大的位置在内的区域，以及包括阴极射线管工作时产生的热应力达到最大的位置在内的区域中的任一区域或上述两个区域的至少外表面，通过化学强化形成压缩应力层，并且使被化学强化的外表面及相对于该外表面的内表面的一方或双方通过离子交换被着色。
15

3. 如权利要求 1 或 2 所述的阴极射线管用玻璃漏斗，其特征还在于，通过化学强化被注入玻璃中的强化用离子为钾离子，离子交换着色用离子为选自银离子、钴离子、镍离子、铜离子、铁离子及锡离子的至少 1 种以上的离子。
20

4. 如权利要求 1~3 中任一项所述的阴极射线管用玻璃漏斗，其特征还在于，通过化学强化被注入玻璃中的钾离子浓度沿前述压缩应力层的厚度方向略呈阶梯函数性分布。

5. 如权利要求 1~4 中任一项所述的阴极射线管用玻璃漏斗，其特征还在于，将通过对玻璃真空管内部抽真空而在前述漏斗部的外表面产生的抗拉应力的最大值设为 σ_{VF} 、将前述压缩应力层的最大压缩应力值设为 σ_{cm} 时，该 σ_{cm} 与 σ_{VF} 之间的关系为 $0.03 \leq |\sigma_{\text{VF}}/\sigma_{\text{cm}}| \leq 0.5$ 。
25

6. 如权利要求 1~5 中任一项所述的阴极射线管用玻璃漏斗，其特征还在于，前述玻璃漏斗的电子束偏转角大于 120 度。

7. 阴极射线管用玻璃漏斗的制造方法，其特征在于，使阴极射线管用玻璃漏斗中需进行化学强化的区域的玻璃与含有比该玻璃中的碱离子具有更大离子半径的碱离子的熔融盐接触，同时从两侧对前述玻璃外加电压，采用使玻璃中的碱离子与前述熔融盐中比玻璃中的碱离子具有更大离子半径的碱离子
30

进行离子交换的电场加速型化学强化法对前述区域的玻璃进行化学强化时，使前述熔融盐中共存离子交换着色用离子，对化学强化区域的玻璃进行离子交换着色。

8. 如权利要求 7 所述的阴极射线管用玻璃漏斗的制造方法，其特征还在
5 于，前述熔融盐为硝酸钾，在该熔融盐中混合了 5~50 摩尔%的硝酸银。

阴极射线管用玻璃漏斗及其制造方法

5

技术领域

本发明涉及部分化学强化的区域通过离子交换被着色的阴极射线管用玻璃漏斗及其制造方法。

10 背景技术

近年来，阴极射线管以外的图像显示装置许多已被实用化，从阴极射线管与这些图像显示装置之间的对比来看，随着图像显示装置的大型化，长度和重量作为显示装置的缺点正引起人们的注意。因此，强烈要求缩短长度、实现轻量化。但是如果缩短传统的阴极射线管的长度，则阴极射线管结构上的不对称性也增大，产生在玻璃漏斗上所形成大的抗拉真空应力远远超过玻璃的破坏强度这一问题。同时由于阴极射线管的上述不对称性和大型化导致壁厚差的增大，使阴极射线管的制造工序及使用时产生的热应力也增加。

此外，如果减薄玻璃壁厚以后实现了轻量化，则因普通玻璃的刚性降低，引起变形能的增加，而变形能的增加尤其会使抗拉应力增大，因此，因断裂使安全性降低及因延迟破坏促使可靠性降低。如果使玻璃壁厚增加，虽然控制了变形能后能够防止前述应力的增大，但作为不良一面的是增加了质量。

作为谋求阴极射线管用玻璃漏斗轻量化的传统方法如专利第 2904067 号所示，采用物理强化法等玻璃板的表面形成达玻璃厚度 1/6 左右厚度的压缩应力层的方法已被实用化。

但是，玻璃漏斗的情况，例如，如果有对角线为 86cm 的图像、偏转角为 110 度的阴极射线管用玻璃漏斗，一般而言，与玻璃板之间的焊封部的最大玻璃厚度超过 13mm，另一方面与缩颈部之间的最小玻璃厚度小于 3mm，即因最大壁厚超过最小壁厚的 4 倍，所以对这种有不均匀壁厚分布的玻璃漏斗要进行均匀快速冷却是不可能的。其结果是，由于在依存不均匀的温度分布的表面发生大的抗拉性残余应力与压缩应力共存，因此，采用物理强化法对玻璃漏斗的强化没有实用化。

另一方面，采用化学强化法强化玻璃漏斗的表面、谋求轻量化的方法已被

人知晓。该方法是采用小于渐冷域的温度，对玻璃中特定的碱离子用比该离子更大的离子置换，因其容积增加而在表面形成压缩应力层的方法。采用这种热扩散的化学强化法(以下简称：热扩散法)，能够获得比较大的压缩应力，并且在不会形成不需要的抗拉应力这点上比物理强化法更有利于实现轻量化。

5 化。

一般而言，被用于玻璃漏斗的玻璃，其主要成分 SiO_2 的含量在 60 摩尔%以上，并且为了提高 X 射线吸收能，所以还含有 PbO 7~8.5 摩尔%。更进一步考虑到使玻璃热膨胀系数与其他材料的热膨胀系数匹配的必要性及玻璃的熔化性、成形性，并从确保适度的高温粘性的必要性考虑，还含有钠和钾等碱金属的氧化物。

10

另一方面，上述玻璃要能够耐阴极射线管工作中的高电压且不会被破坏绝缘性，必须是高电阻材料。因此，使钠和钾这两种成分达到平衡，通过混合碱的效果实现高电阻。例如，用于玻璃漏斗的一般性玻璃组成采用 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{PbO}-\text{R}_2\text{O}-\text{R}'\text{O}$ 系(R_2O ：碱金属氧化物、 $\text{R}'\text{O}$ ：碱土类氧化物)。为了提高电阻，注意流动性高的锂离子、钠离子及钾离子等离子半径比较小的碱的含量就行了。普通玻璃漏斗的组成不必含有锂氧化物，用摩尔百分率计算钠氧化物和钾氧化物的含量都为 5~9% 左右。

15

在前述玻璃中，采用通过热扩散将钠离子置换成钾离子的化学强化法时，由于已经使钠氧化物和钾氧化物的量平衡了，因此，钾离子的流动性低，例如，即使在约 450°C 的 KNO_3 的熔融液中浸渍 24 小时，压缩应力层至多也只从 $30\ \mu\text{m}$ 加厚到 $40\ \mu\text{m}$ 左右。此外，压缩应力值虽然根据表面分析有 80Mpa 左右，但是在深度方向，即从玻璃表面向内部却呈指数函数性地衰减。由于在阴极射线管的制造工序及市场上能够承受的损伤深度与压缩应力层相同，因此，如果压缩应力层过分薄的话，则对于超过压缩应力层厚度的损伤就可能失效。更进一步，就阴极射线管的状态而言，负荷真空应力，重叠前述抗拉真空应力与强化压缩应力，其结果是，存在大幅度地减少有效压缩应力层的厚度且可靠性有可能受损的缺点。

20

25

另一方面，除了采用热扩散进行离子交换以外，采用电场加速型化学强化法(以下简称：电场加速法)进行化学强化也已被人们知晓。该方法如特开 2001-302278 号公报中所示，将需要进行化学强化的玻璃漏斗特点区域浸在硝酸钾熔融液或硝酸钠熔融液或二者的混合熔融液中，将阳极设置在离子交换的玻璃表面侧的熔融液中，而将阴极设置在相反侧的面浸渍的熔融液中，然后

30

外加直流电压，一般情况下采用变形点以下的温度进行离子交换。

该方法的特征是通过外加电场向玻璃内注入离子半径较大的离子，提高离子的流动性且使玻璃内离子半径较小的离子被置换，短时间内形成充分的压缩应力值与压缩应力层深度(厚度)。本发明者一直采用前述的电场加速型化学
5 强化法。通过对玻璃漏斗特定区域进行部分化学强化，已成功地制造出轻量且超扁平的玻璃漏斗。

由于实施这种新的加工技术，对玻璃漏斗的制造加工工序或阴极射线管的制造工序来说，当需要同时提供规格不同的多品种玻璃漏斗的情况下，例如，如果已被化学强化的玻璃漏斗和未强化的玻璃漏斗共存，则由于两者通过外
10 观不能完全区别使用，因此，不但对制造工序及产品的管理困难，而且恐怕会发生两者互相混淆等事故。

另一方面，作为玻璃的着色法，虽然有向玻璃原料中添加着色成分并熔化、着色的方法；在玻璃表面涂敷银盐或铜盐的水溶液或这些水溶液和粘土等混合物并加热，使玻璃中的碱离子与银离子或铜离子进行离子交换，然后在还
15 原氛围气中加热将前述离子还原成原子状后再进一步聚集成浆料并着色的所谓染色法；使高温玻璃与熔化金属接触，在所述玻璃和熔化金属之间外加电压并在玻璃中注入前述金属的方法等。但这些方法都不具有对化学强化部分进行着色的技术思想。

此外，从很早以前就开始研究尝试采用化学方法(离子交换法)对玻璃进行
20 强化和着色。该方法是用比玻璃中碱离子的离子半径更大的钾离子进行强化、用银离子着色的方法。例如，特开昭 46-1329 号公报中所记载的将需要进行化学强化的玻璃漏斗特定区域浸在含有钾离子和银离子的熔融盐浴中的方法虽已被人们知晓，但采用该方法对类似汽车用板玻璃的钠钙玻璃进行热扩散法处理，不能同时获得所希望的强化和着色，因此，要采用先置于银盐浴中浸
25 渍，然后置于钾盐浴中浸渍着色和强化这两道工序的方法。

[专利文献 1]

特开 2001-302278 号公报(第 92 段落)

[专利文献 2]

特开昭 48-71672 号公报(权利要求的范围)

30 [专利文献 3]

特开昭 55-144451 号公报(权利要求的范围)

[专利文献 4]

- 特开昭 61-232250 号公报(权利要求的范围)
[专利文献 5]
特开昭 57-175751 号公报(第 1 页右栏第 8 行~第 14 行)
[专利文献 6]
- 5 特开昭 55-167158 号公报(权利要求的范围)
[专利文献 7]
特开昭 55-167157 号公报(权利要求的范围)
[专利文献 8]
特公昭 54-21336 号公报(权利要求的范围)
- 10 [专利文献 9]
特开昭 46-1329 号公报(权利要求的范围)
[专利文献 10]
专利第 2939415 号(权利要求的范围)
[专利文献 11]
- 15 专利第 2904067 号
[专利文献 12]
特开 2001-294442 号公报(第 17 段落)
[专利文献 13]
特开 2001-348245 号公报(第 68 段落)
- 20 [专利文献 14]
特开 2001-348248 号公报(第 27~28 段落)
[专利文献 15]
特开 2002-60242 号公报(第 25 段落)
- 25 以容易且确实地进行对已部分化学强化的玻璃漏斗与类似前述形状未强化玻璃漏斗的识别为目的, 并且为了能够用目视辨别已强化的部分, 要求对该部分进行着色。但是用传统技术通过化学方法对类似前述板玻璃那种一般玻璃制品进行强化和着色时, 因为要将强化工序和着色工序分开进行, 所以每道工序需要设备和作业空间, 此外, 由于在各自的工序中都要化时间和配备人员, 因此, 存在制造成本有所提高的问题。
- 30 浸渍在前述同时含有钾离子和银离子的无机盐浴中的方法虽然用一道工序就可完成, 但以银离子和钾离子为主成分的混合盐浴的银含有率起着微妙影响, 若银含有率低, 虽然强化充分, 但是着色非常少; 若银含有率高, 虽然

着色变得鲜明，但是强化则不充分，不能够获得使人满意的产品。

此外，对与普通钠钙玻璃组成完全不同的玻璃漏斗的化学强化部分进行强化并且同时采用离子交换法进行着色的方法尚未被人知晓。本发明的目的是提供采用化学方法对玻璃漏斗同时进行部分强化和着色的强化部分被着色的

5 玻璃漏斗及其制造方法。

发明内容

本发明是鉴于前述技术课题完成的发明，在特定玻璃漏斗组成的同时，使有助于化学强化的盐和有助于着色的盐共存，通过电场加速法对玻璃漏斗同

10 时进行部分化学强化和着色，获得化学强化部分和着色部分完全一致的玻璃漏斗，提供了以下阴极射线管用玻璃漏斗及其制造方法。

1. 阴极射线管用玻璃漏斗，它的一端具有略呈矩形的开口端、另一端具有缩颈部，由具有略呈矩形的表面部的玻璃板与用于阴极射线管的玻璃真空管构成，该玻璃漏斗的特征是，在构成前述玻璃漏斗的玻璃中，用摩尔百分率

15 计算 SiO_2 含量在 60% 以上、 PbO 含量在 7% 以上，将前述玻璃中所含有的 Na_2O 及 K_2O 的摩尔百分率分别折算为 WNa 及 WK 时，满足 $0.35 \leq \text{WK}/(\text{WNa} + \text{WK}) \leq 0.6$ ；在包括用于制造阴极射线管的玻璃真空管的内部抽成真空时所产生的抗拉应力达到最大的位置在内的区域的至少外表面，通过化学强化形成压缩应力层，并且使被化学强化的外表面及相对于该外表面的内表面的一方或双

20 方通过离子交换被着色。

2. 进一步限定上述 1 中记载的阴极射线管用玻璃漏斗，在包括装配阴极射线管时产生的热应力达到最大的位置在内的区域，以及包括阴极射线管工作时产生的热应力达到最大的位置在内的区域中的任一区域或上述两个区域的至少外表面，通过化学强化形成压缩应力层，并且使被化学强化的外表面及

25 相对于该外表面的内表面的一方或双方通过离子交换被着色。

3. 进一步限定上述 1 或 2 中记载的阴极射线管用玻璃漏斗，通过化学强化被注入玻璃中的强化用离子为钾离子，离子交换着色用离子为选自银离子、钴离子、镍离子、铜离子、铁离子及锡离子的至少 1 种以上的离子。

4. 进一步限定上述 1、2 或 3 中记载的阴极射线管用玻璃漏斗，通过化学

30 强化被注入玻璃中的钾离子浓度沿前述压缩应力层的厚度方向略呈阶梯函数性分布。

5. 进一步限定上述 1~4 中任一项记载的阴极射线管用玻璃漏斗，将通过

对玻璃真空管内部抽真空而在前述漏斗部的外表面产生的抗拉应力的最大值设为 σ_{VF} 、将前述压缩应力层的最大压缩应力值设为 σ_{cm} 时，该 σ_{cm} 与 σ_{VF} 之间的关系为 $0.03 \leq |\sigma_{VF}/\sigma_{cm}| \leq 0.5$ 。

6. 进一步限定上述1~5中任一项记载的阴极射线管用玻璃漏斗，前述玻璃漏斗的电子束偏转角大于120度。

7. 阴极射线管用玻璃漏斗的制造方法，该方法的特征是，使阴极射线管用玻璃漏斗中需进行化学强化的区域的玻璃与含有比该玻璃中的碱离子具有更大离子半径的碱离子的熔融盐接触，同时从两侧对前述玻璃外加电压，采用使玻璃中的碱离子与前述熔融盐中比玻璃中的碱离子具有更大离子半径的碱离子进行离子交换的电场加速型化学强化法对前述区域的玻璃进行化学强化时，使前述熔融盐中共存离子交换着色用离子，对化学强化区域的玻璃进行离子交换着色。

8. 进一步限定上述7中记载的阴极射线管用玻璃漏斗的制造方法，前述熔融盐为硝酸钾，在该熔融盐中混合了5~50摩尔%的硝酸银。

15

附图说明

图1是使用了本发明的玻璃漏斗的阴极射线管用玻璃真空管的正面图。

图2是本发明的玻璃漏斗的立体图。

图3是表示化学强化时采用的电场加速法和热扩散法的离子注入深度和注入离子浓度之间的关系图。

图4表示本发明中的电场加速法的强化压缩应力分布图。

图5表示玻璃漏斗中的偏转角和最大抗拉真空应力之间的关系图。

符号的说明：1：玻璃漏斗，2：玻璃板，3：主体部，4：缩颈部，5：开口端，6：包含最大抗拉真空应力的区域，9：包含最大热应力的区域。

25

具体实施方式

本发明的形成阴极射线管用玻璃真空管的玻璃漏斗，在包括形成阴极射线管时内部为真空的外表面因负荷大气压力而产生的抗拉应力达到最大的位置在内的区域，以及在阴极射线管装配工序或阴极射线管工作时产生的热应力达到最大的位置在内的区域的至少外表面，通过化学强化形成压缩应力层，并且该被化学强化的区域的玻璃通过离子交换被着色。

如图1所示，前述阴极射线管用玻璃真空管由具有略呈矩形的表面部的玻

5 玻璃板 2 和在具有略呈矩形的开口端的主体部 3 的端部具备缩颈部 4 的玻璃漏斗 1 构成。图 2 是该玻璃漏斗 1 的一例立体图。其基本形状与传统的形状实质相同且整体成漏斗状。主体部 3 在端部具有略呈矩形的开口端 5。

采用这种玻璃漏斗制造阴极射线管时，最大抗拉真空应力大多产生在长边
5 侧的主体部 3 的外表面的短轴上方开口端 5 的附近部分 6，即在长边侧主体部外表面的中央部靠近开口端 5 的区域内。由于该最大抗拉真空应力是随着玻璃漏斗 1 的形状、大小或壁厚等的变化而改变的，因此不是固定不变的。特别是为了缩短长度而增大偏转角，则由于非球性增强就增大了最大抗拉真空
10 应力，例如，对角线为 76cm、偏转角为 135 度的玻璃漏斗，最大抗拉真空应力有时能达到 16Mpa 左右。由于该最大抗拉真空应力，以致该部分是对应于外力和损伤强度最弱的地方。并且对玻璃漏斗 1 来说，阴极射线管装配中的
15 焊封工序或阴极射线管工作时所产生的热导致热应力产生。该最大应力如图 2 中的虚线所示，通常产生于靠近主体部 3 的外表面的偏转线圈的区域 7，该应力值达 10~15Mpa 左右，比前述真空应力小。因此，以该区域为起点对玻璃
漏斗 1 的破坏几乎不会发生，但在最大抗拉真空应力是使玻璃漏斗 1 的强度降低的因素之一这一点上没有差别。

因此，本发明对在这种玻璃漏斗上产生前述最大抗拉真空应力的地方及其周边的区域，即对包括前述抗拉真空应力达到最大的位置在内的区域的至少
20 表面进行化学强化，在该区域的玻璃的至少外表面上形成压缩应力层。如果有必要，还对产生前述最大热应力的地方及其周边的区域，即对包括热应力达到最大的位置在内的区域的至少外表面也进行化学强化，同样形成压缩应力层。由于在
前述各区域的内表面上产生了压缩应力，所以通常仅对外表面进行化学强化就够了，但如果有必要也可对内表面进行化学强化。

更进一步，本发明在采用前述电场加速法进行化学强化时，通过将有助于
25 化学强化的盐和有助于着色的盐混合后使用，并通过离子交换对化学强化部分的玻璃进行着色。本发明对这种着色称为离子交换着色。

以下对本发明进行详细说明。

在本发明的玻璃漏斗的主体部(除了缩颈部以外的部分)的玻璃采用 SiO_2 -
30 Al_2O_3 - PbO - R_2O - $\text{R}'\text{O}$ 系(R_2O : 碱金属氧化物、 $\text{R}'\text{O}$: 碱土类氧化物)。作为该系玻璃的玻璃漏斗的组成已被人们知晓，所以为了获得电特性和 X 射线屏蔽效应，含有 60 摩尔%以上的 SiO_2 和 7 摩尔%以上的 PbO 。为了以上述玻璃组成显现混合碱的效应，实现所希望的化学强化，对应于摩尔百分率计算的

Na₂O 和 K₂O 的含量总和的 K₂O 的含量如下所述。

5 即，将 Na₂O、K₂O 的摩尔百分率分别折算为 WNa、WK 时，K₂O 的含量满足 $0.35 \leq WK/(WNa + WK) \leq 0.6$ 。如果 $WK/(WNa + WK)$ 在 0.35~0.6 的范围内，则可获得高电阻，适合于化学强化。并且，为了易于化学强化，即使是添加了锂的组成，但如果含量超过 2 摩尔%，从膨胀系数的匹配性及经济性来分析是不现实的。即使在含小于 2 摩尔%锂的组成中，如果钾氧化物的含量与锂氧化物、钠氧化物及钾氧化物的含量总和之比在 0.35~0.6 的范围内，则能够显现出混合碱效应，并获得高电阻。

10 作用于阴极射线管的内外压力差导致在玻璃漏斗面内一样地负荷分布，所以在玻璃漏斗上产生抗拉真空应力的区域从产生最大抗拉真空应力 σ_{VF} 的地方到转变为压缩性真空应力的中立点为止逐渐变化分布，在玻璃漏斗表面占有不可忽视的面积。

15 如果是最大抗拉真空应力 σ_{VF} 定为小于 10MPa 的玻璃漏斗的形状规格，虽然存在强化区域狭小的优点，可是并没有完全达到轻量化。另一方面，如果 σ_{VF} 超过 40MPa，则尽管完全能够实现轻量化，但会使抗拉性真空应力范围扩大，并使得在与玻璃板之间的焊封部附近产生的抗拉真空应力变高。由于焊封材料的强度比玻璃漏斗的材料强度低，因此，要将焊封部附近产生的前述抗拉真空应力控制在焊封材料的强度以下是困难的。所以，即使通过暂时部分化学强化能够达到这种玻璃漏斗自身的强度，也因为不能够获得焊封部的强度而有损于部分强化的优点。

20 此外，为了最大限度地有效利用部分强化的有利之处，如果仅对构成玻璃漏斗的主体部的两短边部或者两长边部中的任何一方进行强化即可，则是最理想的。即，为不包括最大抗拉真空应力 σ_{VF} 在内的边侧的抗拉真空应力小于 10Mpa 的玻璃漏斗时，因不需要对该区域进行强化，所以非常理想。

25 在本发明中，对包含玻璃漏斗的最大抗拉真空应力 σ_{VF} 的区域和包含最大热应力的区域的化学强化仅位置不同，其他都相同。由于最大热应力比最大抗拉真空应力小，通常对包含最大抗拉真空应力的区域进行部分强化就够了，因此仅对包含最大抗拉真空应力 σ_{VF} 的区域的化学强化进行说明，省略对包含最大热应力的区域的化学强化的说明。

30 如玻璃漏斗的玻璃组成所述，在对注入碱离子与被置换碱离子达到平衡时的玻璃进行化学强化的情况下，如果采用热扩散法和电场加速法，则如图 3 所示，被注入到玻璃内的碱离子浓度的分布及深度完全不同，如果采用热扩

散法，注入碱离子的浓度的增量从表面开始呈指数函数性急剧地衰减，而且从表面开始在比较浅的地方所具有的玻璃组成与原来的浓度相均衡。

另一方面，当采用电场加速法时，因为通过电场的辅助作用提高了离子的流动性，所以能够比较容易地注入离子，所以从表面到相当深的地方能够获得比较大的浓度增量，如果比该深度更深，则因注入的碱离子浓度以接近垂直的分布急剧地衰减。根据离子交换处理条件，尽管在其分布上会出现微妙的差异，但因为是电场加速法特有的，所以在分布上基本相同。采用电场加速法注入的碱离子的浓度分布从表面向内部这种略呈阶梯函数性进行变化，并且与热扩散法的指数函数性的分布明显不同。此外，对注入碱离子浓度的测定，例如，将被化学强化部分的玻璃从表面开始垂直切断，再将该切断面进行加工直至成镜面并做成试样，然后采用 X 射线微量分析仪从玻璃的表面方向沿该试样厚度方向进行扫描，就能够测定碱离子的浓度。

由于通过化学强化获得的压缩应力层的应力分布与前述注入碱离子浓度成比例，因此，注入碱离子的浓度分布如果略呈阶梯函数，则如图 4 所示，应力分布也同样略呈阶梯函数。因此，采用电场加速法形成的压缩应力层与采用热扩散法形成的压缩应力层相比，压缩应力并不从表面向玻璃内部呈衰减分布，并且采用电场加速法形成的压缩应力层也比采用热扩散法形成的压缩应力层厚数倍左右。此外，电场加速法在离子注入上所需要的时间短往往也是有利的。

采用电场加速法在比玻璃的变形点低 20℃左右的低温区域进行离子交换时，前述压缩应力层内的压缩应力值如图 4 所示，从表面附近的最大值 σ_{cm} 开始渐减，在深度 t_c 的点衰减至零。此外，从表面开始到 t_c 为止的强化压缩应力的分布与前述注入碱离子浓度变化成比例。因此，就算暂时被抗拉真空应力作用且重叠，也因为具有略呈阶梯函数性的强化压缩应力的分布，所以往往能够避免大幅度减少采用热扩散法时的压缩应力层的有效厚度。

此外，就电场加速法而言，如果低于处理温度，则由于应力缓和被抑制，所以能够获得更高的压缩应力值。但是，当强化压缩应力 σ_{cm} 超过 350MPa 时，由于在与压缩应力层相邻接的内部层上形成过大的抗拉应力，因此是不理想的。即，当受到机械冲击时，在强化区域以外形成的裂纹延伸到强化区域，穿透抗拉应力层时，在释放储存的张力能量的一瞬间断裂，并由于阴极射线管的真空作用而引起剧烈爆炸的问题。

在玻璃的变形点附近或者比变形点高 20℃左右的高温区域采用电场加速法

进行离子交换时，如图4所示，在表面附近通过电场加速法在离子交换处理期间产生应力缓和并减少强化应力。其结果是，虽然直至产生应力缓和的深度为止强化压缩应力分布和注入碱离子浓度分布不成比例，但如果温度不过高，时间不过长的话，就能够将应力缓和控制在较浅的区域内，在从表面开始到深度 t_c 为止之间的任何点可以确保最大压缩应力 σ_{cm} 。在比该最大压缩应力 σ_{cm} 更深的区域，则大体能够保持注入碱离子的浓度分布和强化压缩应力分布的比例关系。由于表面附近的前述应力缓和少，所以没有任何障碍。

如果用比前述温度更高的温度进行离子交换，则导致应力缓和变大，不仅使最大压缩应力 σ_{cm} 降至80MPa以下，而且会失去前述比例关系，所以是不理想的。因此，作为处理温度，较好是 $-50^{\circ}\text{C} \leq \text{玻璃的变形点} \leq 10^{\circ}\text{C}$ ，更理想的范围是 $-30^{\circ}\text{C} \leq \text{玻璃的变形点} \leq 0^{\circ}\text{C}$ 。

综上所述， σ_{VF} (MPa)与 σ_{cm} (MPa)之间的关系较好为 $0.03 \leq |\sigma_{VF}/\sigma_{cm}| \leq 0.5$ 。如果 $|\sigma_{VF}/\sigma_{cm}|$ 小于0.03，则必须使 σ_{cm} 超过前述的350MPa，这样会使破坏特性劣化并降低安全性。此外，如果 $|\sigma_{VF}/\sigma_{cm}|$ 超过0.5，则相对于最大抗拉真空应力 σ_{VF} 的 σ_{cm} 的比例就变小，也就不能够获得阴极射线管所要求的安全性。

此外，本发明中的 σ_{VF} 及 σ_{cm} 分别主要根据玻璃漏斗的设计规格及化学强化条件来决定，尽管所谋求的是玻璃漏斗的轻量化与化学强化的效率化，但是为了能够满足前述条件，根据前述理由 σ_{VF} 最好为10~40MPa， σ_{cm} 最好为80~350MPa的范围。

由于玻璃的延迟破坏属于受存在于表面水分影响的应力腐蚀的现象，例如，人们已知在玻璃表面即使存在成为破坏起点的伤痕，如果处于已形成的压缩应力的状态中，裂纹就不会延伸，也不会产生延迟破坏。如果考虑将该现象应用于已被化学强化的玻璃漏斗阴极射线管上，则存在最大抗拉真空应力的区域如果存在已形成的压缩应力状态，就不会产生延迟破坏。

由于采用热扩散法所形成的强化压缩应力如前所述成指数函数性分布，因此，在能与强化压缩应力互相匹敌大小的抗拉真空应力发生作用的情况下，压缩应力层的有效厚度急剧地减少。与此相反，由于采用电场加速法获得的压缩应力层的应力分布略呈阶梯函数性，例如，即使能与强化压缩应力互相匹敌大小的抗拉真空应力产生作用，压缩应力层的有效厚度减少也几乎可以忽略不计。

此外，压缩应力层的有效厚度如图4所示，能够看作强化压缩应力和最大

抗拉真空应力 σ_{VF} 达到平衡点 t_1 为止的深度。该 t_1 达到 $60\sim 200\ \mu\text{m}$ 是比较理想的。为了确保对应于最大抗拉真空应力 σ_{VF} 和损伤的压缩应力层的有效厚度，必须确保 t_1 超过 $60\ \mu\text{m}$ 。在通常的使用状态下，工作中的阴极射线管的表面所承受的损伤深度采用#150 砂纸就可以知晓损伤的深度与相同程度的 $30\ \mu\text{m}$ 或小于此的损伤的深度。此外，对用锋利的割刀等造成的损伤，假设为 $60\ \mu\text{m}$ 左右的深度就行了。因此，如果压缩应力层的厚度小于 $60\ \mu\text{m}$ ，则在最大抗拉真空应力产生作用时，要确保所需要的厚度是很困难的，与此同时，恐怕也不能够得到对假设损伤的安全性。

但是当 t_1 超过 $200\ \mu\text{m}$ 时，不但离子交换所需要的时间变长，而且因过长而在表面产生应力缓和。更进一步，在与前述压缩应力层相邻接的玻璃的厚度方向的中心部形成较大的抗拉应力层，并且没有实用性。

当决定玻璃漏斗的形状规格时，从轻量化及玻璃漏斗的成形性的观点来分析，在不产生最大抗拉真空应力 σ_{VF} 的边侧，例如，在长边侧产生 σ_{VF} 时，往往在与紧挨着该长边侧的短边侧主体部外表面设置超过 10MPa 大小且形成类似仅次于 σ_{VF} 的第二峰值的抗拉真空应力的区域。在这种情况下，在对产生如前所述的最大抗拉真空应力 σ_{VF} 的长边侧的主体部外表面进行部分化学强化的同时，最好对短边侧的该区域也进行部分化学强化。也就是根据需要对主体部外表面产生大于 10MPa 的抗拉真空应力的区域酌情进行化学强化。

在此情况下，因为长边侧与短边侧各自的化学强化区域相互间必要的强化压缩应力的大小和强化压缩应力层的厚度都不相同，因此仅设置一对电极，通过该电极对跨接相邻边的区域进行离子交换，避免连续性的化学强化区域，关于最低限度的阳极，理想的做法是，为了便于对电压及时间进行控制，在所有的主体部外表面独立设置分开的电极结构。

本发明能够对缺少玻璃漏斗的化学强化区域的玻璃进行离子交换着色，由此能够用目视辨别或识别化学强化产品或者化学强化区域。即，在化学强化区域的玻璃中注入着色用离子，采用与玻璃漏斗的固有颜色不同的颜色对该区域的玻璃进行着色。前述着色用离子选自银离子、钴离子、镍离子、铜离子、铁离子及锡离子中的至少 1 种以上。这些离子中，从着色性及注入离子的简易程度等方面分析，由于银离子性能优越，所以通常注入银离子。

对化学强化区域的玻璃注入着色用离子时，通常在后述的化学强化用熔融盐中混合含有着色用离子的盐，使着色用离子和强化用离子共存，通过离子交换进行强化处理的同时注入着色用离子进行着色。因此，在采用钾离子进

行离子交换并对包含玻璃漏斗的最大抗拉真空应力的区域的外表面进行化学强化时，该外表面的化学强化部分的玻璃被离子交换着色。当然对前述范围的内表面也可以化学强化，以便对该内表面进行离子交换着色。在化学强化和离子交换着色同时进行的情况下，如果着色用离子的注入量过分多，则通过化学强化获得的压缩应力就减少，不能获得足够的强度；如果注入量过

5 少，虽然压缩应力几乎不减少，但在着色上会产生颜色深浅不均，不能获得良好的着色。由于着色用离子的注入，虽然前述压缩应力比不注入着色用离子时减少，但本发明通过对玻璃漏斗的玻璃组成中着色用离子的注入量进行适当调整，就使得前述压缩应力的减少量变小，于是确保了所希望的强度。

10 对电子束的偏转角较大的玻璃漏斗及使用了该玻璃漏斗的扁平(使管轴长度缩短)的阴极射线管而言本发明是有效果的。图5所示是日本旭硝子公司制造的具有对角线为86cm、纵横尺寸比为16:9屏幕的阴极射线管用玻璃漏斗在增大电子束的对角偏转角的情况下，产生于玻璃漏斗的主体部的最大抗拉真空应力与偏转角之间的关系。此外，偏转角是根据假想基准线，即基准线的中心与正面内面对角轴的有效端连接线的角度决定的，并按照社团法人电子

15 信息技术产业协会的标准 EIAJ ED-2134B 被定义。

由图5可知，随着偏转角变大，玻璃漏斗主体部的最大抗拉真空应力就升高，从偏转角为110度时的10MPa急剧升高至135度时的67MPa。对如此高的抗拉真空应力，采用物理强化以确保足够的强度大体上是不可能的。因此，

20 本发明对已实施扁平化的玻璃漏斗，特别是对偏转角实质性大于120度的广角玻璃漏斗的轻量化是有效的。

以下对本发明的通过电场加速法进行的化学强化方法及离子交换着色方法进行具体说明。

本发明适用于如前所述的为了获得混合碱效应而使碱氧化物平衡的玻璃组成的玻璃漏斗，对该玻璃漏斗的抗拉真空应力及热应力的局部较高的区域进行部分或选择性地强化的同时进行离子交换着色。即，对玻璃漏斗的主体部外表面不是同样用电场加速法强化、着色，对主体部外表面中产生较大抗拉真空应力且易破裂部分，具体来说，包括产生最大抗拉真空应力 σ_{VF} 的部分在内的区域和包括产生最大热应力的部分在内的区域。更进一步来说，根据需

25 要应该对妨碍强度的超过一定程度的抗拉真空应力的区域(以下统称为高抗拉应力区域)进行部分性的处理。

30

采用离子交换对这种玻璃漏斗的高抗拉应力区域进行部分强化及部分着色

时，浆料化学强化法是适合的。这是因为如果采用该方法，通过在玻璃漏斗的主体部外表面的高抗拉应力区域中，由含有比玻璃中的碱离子的离子半径更大或相等的碱离子的盐和含有着色用银离子的盐的浆料形成阳极，然后用该浆料中的碱离子置换玻璃中的碱离子，同时注入银离子，能够仅对设置前述阳极的区域进行部分化学强化和离子交换着色。

本发明中的浆料是通过在前述盐中添加粘土和溶剂经混合而形成的。浆料的粘度根据涂敷的操作性和溶剂的渗出防止等因素考虑，将溶剂量的增减调整至 $200\text{Pa}\cdot\text{s}$ 左右。作为含有前述碱离子的盐，包括硝酸钾、碳酸钾等具有代表性的盐，但通常是采用硝酸钾。此外，还可将几种盐组合使用，也可根据需要添加其他的成分。作为含有银离子的盐，通常采用硝酸银。前述粘土具有将盐均匀分散混合后通过溶剂形成浆料的功能，最好能够使用以二氧化硅为主成分的高岭土等。

当作为含有强化用碱离子的盐使用硝酸钾、作为包含着色用银离子的盐使用硝酸银时，硝酸钾和硝酸银的混合比率是，硝酸银为 5~50 摩尔%，更好为 10~40 摩尔%。如果硝酸银的用量小于 5 摩尔%，则由于形成着色不均匀钾离子，导致压缩应力不稳定，所以是不理想的。此外，如果硝酸银的用量超过 50 摩尔%，则导致前述压缩应力降低，要获得所期望的化学强化就变得困难了。

作为前述溶剂，最好采用能够在前述盐的熔点以下的温度完全分解消失且挥发的有机溶剂。由于以往使用的水对前述玻璃漏斗的主体部这种三维结构的玻璃表面涂敷浆料后会从涂敷部分渗出蔓延，因此要采取对比涂敷浆料后的范围更广的区域进行化学强化。并且由于这种水的蔓延扩散根据浆料厚度、湿度、玻璃表面的凹凸及倾斜等形态而变化，因此，要使化学强化区域一定具有实质性的困难。

对应于此，有机溶剂比水溶剂容易消除以上问题。这种有机溶剂可以列举出丙二醇、乙二醇、丙三醇等，特别好的是丙二醇、乙二醇。此外，所选择的有机溶剂在常温下为液体，且具有所希望的分子量。

在玻璃漏斗的至少主体部外表面的高抗拉应力区域中，部分设置前述浆料作为阳极。这种情况下，可以在玻璃表面直接涂敷浆料形成阳极，也可以事先将浆料涂敷在电极构件上，然后将该电极构件粘附在高抗拉应力区域的玻璃表面。此外，覆盖真空应力大于 10MPa 的区域往往成为用多少面积设置阳极的有力标准。当然，虽然也可以在更广的区域设置，但即使对强度上无问

题的部分进行化学强化也不能获得特别的效应。此外，虽然没有对阳极的厚度作出限定，但是如果过分薄的话，由于担心不能进行所希望的离子交换，因此厚度最好为 1~5mm 左右。

5 另一方面，在玻璃漏斗主体部的内侧设置阴极。虽然该阴极可以采用与前述阳极相同的浆料，并进行同样的设置，但对此并无限定。另外，在主体部的内侧，阴极作为公共电极也可以连续单一形态设置，作为与前述阳极分别对应的单独电极即使以分开形态设置也没有关系。但是为了控制在离子交换时外加的电压，后者比较合适。

10 对用于玻璃漏斗的玻璃所具有的特性方面，与通常的钠钙玻璃相比其电阻值非常高。例如，被用于玻璃漏斗的玻璃的电阻率为 $3.16 \times 10^{12} \Omega \text{ cm}$ ，与此相对应，钠钙玻璃的电阻率仅为 $3.16 \times 10^8 \Omega \text{ cm}$ ，由于在该玻璃中流过电流，因此需要相当高的电压。但是如果外加 too 高的电压，则玻璃不能耐该电压，就会引起绝缘击穿。反之，在低电压的情况下，玻璃中流过的电流值变小，由于不能充分获得用于碱离子交换的加速效应，因此，在化学强化处理上需要
15 非常长的时间，缺少工业上的实用性。

在采用电场加速法进行的离子交换中，为了使这种电阻大的玻璃不会被绝缘击穿，在短时间有效地进行离子交换，对外加的电压与离子交换部分玻璃的厚度互相匹配并进行适当地控制是非常重要的。将通过玻璃的外加电压设为 $V(\text{V})$ 、玻璃变形点的电阻率设为 $\rho (\Omega \text{ cm})$ 、化学强化区域中的玻璃的最小厚度设为 $T(\text{mm})$ 时，最好在 $5 \leq (V/\log_e \rho)/T \leq 15$ 的范围内进行。如果在 $7 \leq (V/\log_e \rho)/T \leq 11$ 的范围内则更佳。当希望缩短化学强化处理时间的情况下，可提高外加电压 V ，增大 $(V/\log_e \rho)/T$ ，但如果 $(V/\log_e \rho)/T$ 超过 15，则可能会引起玻璃绝缘被击穿。反之，当降低外加电压时，就使得处理时间急剧增加。实际上，为了使高电阻的玻璃漏斗尽可能在短时间内进行化学强化，最好使
25 $(V/\log_e \rho)/T$ 大于 5。

因此，为了对已设置了阳极和阴极的玻璃漏斗进行实际的化学强化和离子交换着色，要将玻璃漏斗加热至约 450°C 。在该加热过程，浆料中的溶剂完全分解消失且挥发。如果温度达到约 450°C ，则前述电极中所含的盐，例如，硝酸钾及硝酸银熔化并融着在玻璃表面。在此状态下，对阳极和阴极之间外加
30 $200 \sim 500\text{V}$ 左右的电压，在规定的电压外加条件下将熔化后的硝酸钾的钾离子注入玻璃漏斗中，与玻璃中比钾离子的离子半径更小的碱离子进行离子交换。与此同时，将银离子注入玻璃中进行着色。如果停止电压的外加后也接触溶

融盐的话，则仍继续少量注入银离子。这样，在玻璃漏斗的高抗拉应力区域被化学强化后形成所希望的压缩应力层的同时通过已注入的银离子被离子交换着色成暗褐色或红褐色，已被化学强化的该玻璃漏斗一般通过目视在瞬间就能够辨别。

- 5 虽然没有另外图示，但本发明也可适用于玻璃漏斗的主体部上设置多个缩颈部的多电子枪阴极射线管用玻璃漏斗。

改变硝酸钾和硝酸银的摩尔比率制作浆料，将该浆料涂敷在 50mm(长)×50mm(宽)×10mm(厚)的玻璃试样(与日本旭硝子公司制造的玻璃漏斗的商品代码 0138 玻璃组成相同)的两面形成阳极和阴极，采用电场加速法在后述的电场外加条件下对该玻璃试样进行化学强化。然后，对形成于该玻璃试样的阳极侧的压缩应力层进行着色判断，用偏振光显微镜测定压缩应力值、压缩应力深度。其结果如表 1 所示。

在本实施例中，按硝酸盐(硝酸钾+硝酸银):高岭土:丙二醇=6.5:3.5:3 的比例调制前述浆料。电场加速法的电场外加条件为:温度 450℃、外加电压 300V、电量 4 库仑/cm²(外加时间约 40 分钟)。另外，表 1 中的“Ag 摩尔%”是指对应于所有硝酸盐的硝酸银的摩尔%。

此外，在本实施例中压缩应力值按以下方法进行测定。

作为玻璃的应力测定法之一，有利用玻璃受力时产生的主应力方向的折射率的差与其应力差成比例这一性质进行测定的方法。在加上应力后的玻璃上如果通过直线偏振光，则该透射光具有与各主应力的方向成互相直交的偏振光面，并且被分解成速度不同的成分波。当各成分波透射玻璃后一方比另一方慢，此外，玻璃的折射率也随着成分波的速度在各主应力方向上存在差异。由于玻璃的应力差与折射率的差即所谓双折射成比例，因此，如果能够划分出成分波的相位差，就能够测定应力。

25 采用利用该原理做成的偏振光显微镜，对有残余应力的玻璃断面透射光，通过测定在透射后的主应力方向振动成分的相位差就可测定应力。此时，在玻璃透射前方配设偏振光镜，在玻璃透射后配设承接相位差的板和检测偏振光的检偏镜。作为承接相位差板的例子有贝莱克补偿器(棱镜)、巴俾涅补偿器(棱镜)及 1/4 波长板。由于利用这些仪器设备能够制作暗线，以便将想测定范围

30 的相位差设为零，因此根据补偿器(棱镜)的调节量就能够求出应力值。

此外，在上述各种补偿器(棱镜)的变化中，保持 565nm 左右的光程差、通过利用微量的光程差变化就能够使干涉色发生变化的灵敏色板、根据因玻璃

透射后微量的双折射产生的相位差就能够显示干涉色，根据颜色就能够识别应力的能级。利用该性质，观测玻璃断面并测定应力层的厚度。在本实施例中
5 中使用贝莱克补偿器(棱镜)作为承接相位差的板。

根据该结果知道了对于所有硝酸盐而言，即使改变硝酸银的比例，压缩应
力层的厚度(深度)也几乎不变，但往往蒙受其他较大的影响。即，在硝酸银为
12 摩尔%的实施例 1 与硝酸银为 25 摩尔%的实施例 2 中，化学强化部分被均
匀着色，而且能够获得所希望的压缩应力值，但如果象比较例 1 那样降至 5
10 摩尔%，虽然压缩应力值足够了，但着色却处于紊乱状态，因此不能令人满
意。反之，如果象比较例 2 那样超过 50 摩尔%，虽然着色良好，但压缩应力
值的绝对值降至最大抗拉真空应力的附近，因此在强度不够。此外，在压缩
应力层方面，可以确认压缩应力略呈阶梯函数性分布。

表 1

	实施例 1	实施例 2	比较例 1	比较例 2
Ag 摩尔%	12	35	3	60
着色的有无	有	有	有	有
着色的均匀度	均匀	均匀	不均匀	均匀
压缩应力值(MPa)	202	156	251	45
压缩应力深度(μm)	60	61	60	62

如上所述，本发明中，在对玻璃漏斗主体部的高抗拉应力区域进行部分化
15 学强化的同时，在该化学强化部分的玻璃中注入着色用离子进行着色，因此
能够获得轻量、强度性上安全、能够增大电子束的偏转角、缩短长度的玻璃
漏斗。而且，能够在瞬间用目视辨别已被化学强化的玻璃漏斗。因此，玻璃
漏斗的制造加工工序和阴极射线管的制造工序中的管理变得容易且能够防止
事故的发生。

20 另外，由于本发明采用电场加速法进行玻璃漏斗的前述化学强化和着色，
能够用相同设备同时有效地进行化学强化和着色，所以能够以低成本制造经
离子交换着色的化学强化玻璃漏斗。并且，由于压缩应力能够在玻璃的厚度
方向略呈阶梯函数性地分布，因此，在形成阴极射线管时，即使产生较大的
抗拉真空应力，也能够继续确保前述压缩应力层的有效厚度。并且由于并用
25 电场加速法和浆料化学强化法进行前述化学强化，因此能够简便地对大型且
具有三维结构的玻璃漏斗进行化学强化和离子着色。

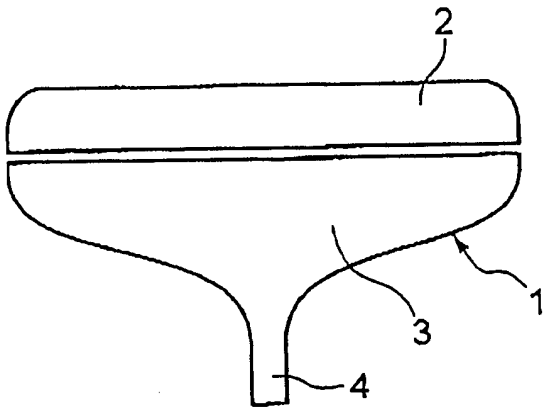


图 1

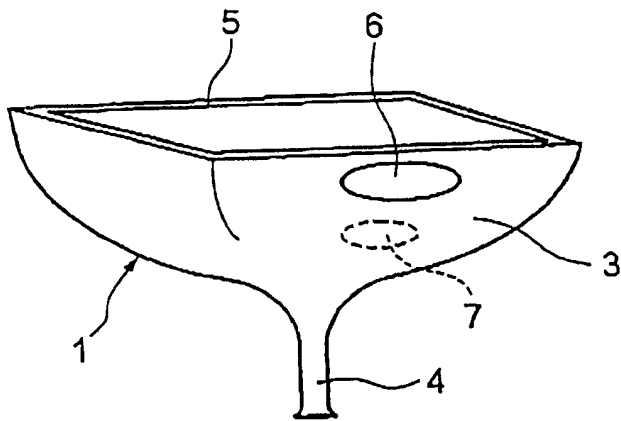


图 2

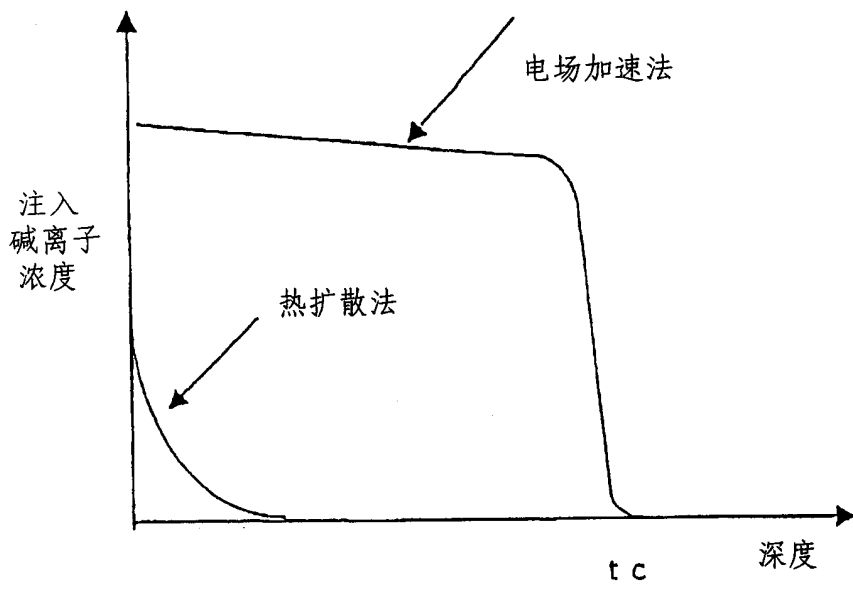


图 3

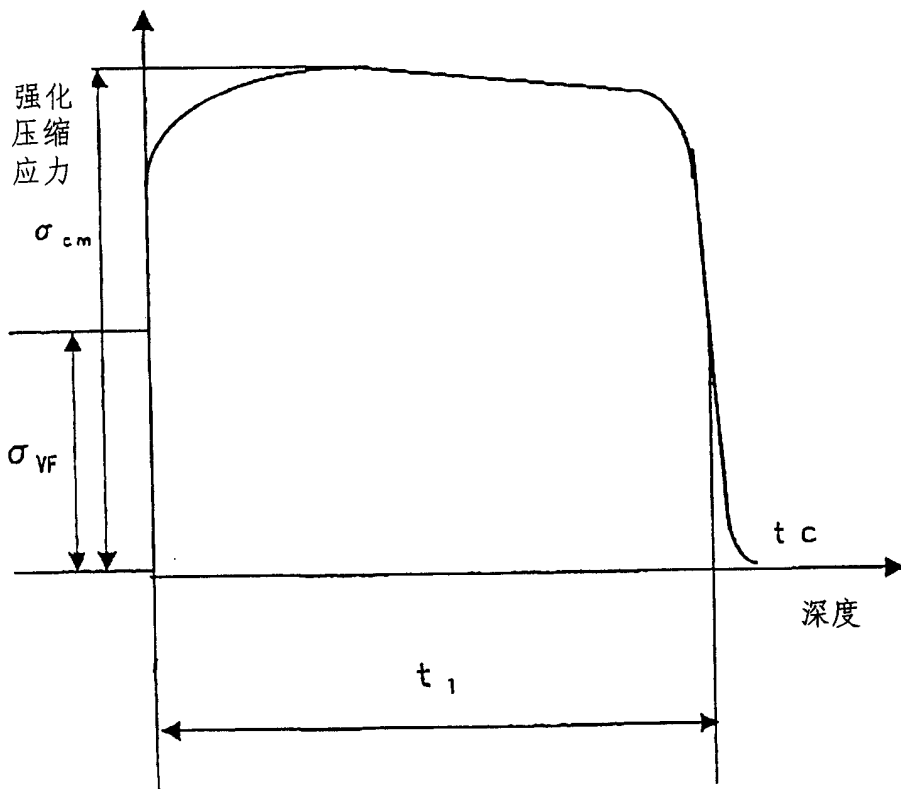


图 4

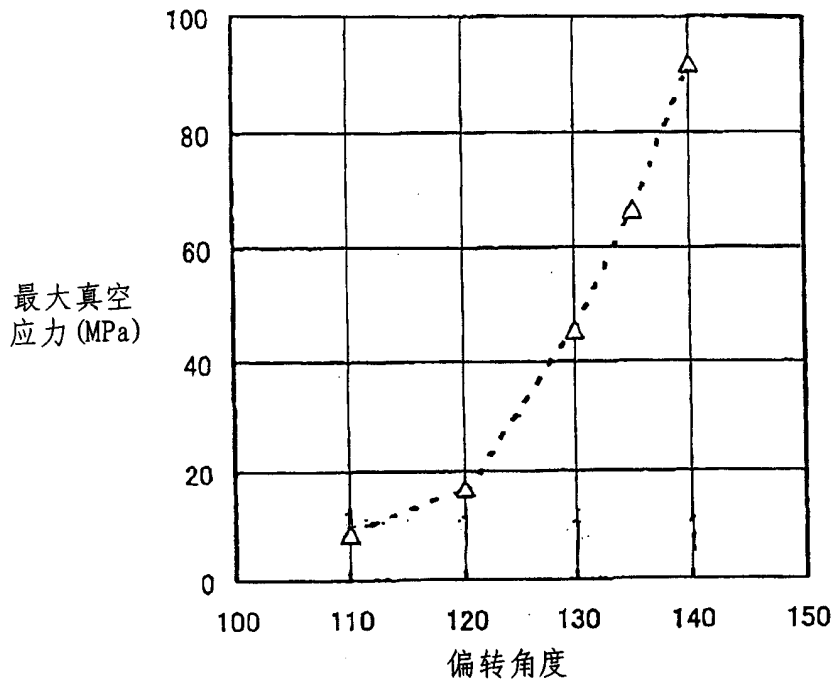


图 5