



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116199426 A

(43) 申请公布日 2023.06.02

(21) 申请号 202111445164.1

(22) 申请日 2021.11.30

(71) 申请人 深圳市微思腾新材料科技有限公司

地址 518000 广东省深圳市光明区玉塘街
道长圳社区长兴科技工业园9栋324

(72) 发明人 吴波

(74) 专利代理机构 广东恩典律师事务所 44549

专利代理师 张绍波

(51) Int. Cl.

C03C 10/12 (2006.01)

C03C 10/04 (2006.01)

C03C 3/097 (2006.01)

C03B 32/02 (2006.01)

权利要求书1页 说明书10页

(54) 发明名称

一种高强度玻璃组合物、微晶玻璃及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种高强度微晶玻璃的制备方法、微晶玻璃及其玻璃组合物,其中玻璃组合物包括如下摩尔百分比的组分, SiO_2 :70%~80%; Al_2O_3 :2%~5%; Na_2O :0.1%~5%; ZrO_2 :1%~5%; P_2O_5 :0.5%~2.5%; Li_2O :15%~25%。本发明通过料方设计和热处理工艺制度控制,提高微晶玻璃的析晶量,显著提升微晶玻璃的本体强度,即使不通过化学强化,也可获得高强度的微晶玻璃,广泛应用于智能终端,减少工艺,降低生产成本。

1. 一种玻璃组合物,以摩尔百分比计,包括如下组分: SiO_2 :70%~80%; Al_2O_3 :2%~5%; Na_2O :0.1%~5%; ZrO_2 :1%~5%; P_2O_5 :0.5%~2.5%; Li_2O :15%~25%。

2. 根据权利要求1所述的玻璃组合物,其特征在于:上述玻璃组合物满足如下条件:

$$[\text{SiO}_2] > 8 \times [\text{Al}_2\text{O}_3] + 2 \times ([\text{Li}_2\text{O}] - [\text{Al}_2\text{O}_3])$$

$$[\text{Al}_2\text{O}_3] < [\text{Li}_2\text{O}] / 4$$

$$[\text{Na}_2\text{O}] + [\text{SiO}_2] - 6[\text{Al}_2\text{O}_3] - 2[\text{Li}_2\text{O}] < 30\%$$

$$[\text{ZrO}_2] / [\text{P}_2\text{O}_5] \geq 2。$$

3. 一种微晶玻璃的制备方法,包括如下步骤:

步骤一:按权利要求1-2任一项玻璃组合物配料混合,完成基础玻璃的制造;

步骤二:核化热处理,将制得的基础玻璃至T1核化温度进行处理,其中T1核化温度范围为 500°C ~ 700°C ,T1核化时间范围为10h~48h;

步骤三:晶化热处理,将核化热处理后的基础玻璃至T2晶化温度进行处理,T2晶化温度范围为 720°C ~ 900°C ,T2晶化时间范围为10h~48h;

步骤四:冷却,将晶化热处理后的基础玻璃冷却至室温。

4. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于:T1核化温度范围为 520°C ~ 680°C ,T1核化时间范围为24h~40h。

5. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于:T2晶化温度范围为 720°C ~ 800°C ,T2晶化时间范围为24h~40h。

6. 一种微晶玻璃,其由权利要求3-5任一项的制备方法制得,其特征在于,微晶玻璃的总结晶度 $C < A + B + [\text{ZrO}_2] + [\text{P}_2\text{O}_5]$,含量 $> 60\text{wt}\%$,其中A为微晶玻璃中透锂长石的析晶量,B为微晶玻璃中二硅酸锂的析晶量。

7. 根据权利要求6所述的微晶玻璃,其特征在于,微晶玻璃中透锂长石的析晶量 $A = 8 \times [\text{Al}_2\text{O}_3] \sim 10 \times [\text{Al}_2\text{O}_3]$,含量范围为 $20\text{wt}\%$ ~ $50\text{wt}\%$ 。

8. 根据权利要求6所述的微晶玻璃,其特征在于,微晶玻璃中二硅酸锂的析晶量 $B = 2.5 \times ([\text{Li}_2\text{O}] - [\text{Al}_2\text{O}_3]) \sim 3 \times ([\text{Li}_2\text{O}] - [\text{Al}_2\text{O}_3])$,含量范围为 $25\text{wt}\%$ ~ $50\text{wt}\%$ 。

一种高强度玻璃组合物、微晶玻璃及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及玻璃制造领域,尤其涉及一种高强度玻璃组合物、微晶玻璃及其制备方法。

背景技术

[0002] 微晶玻璃,又名玻璃陶瓷,作为玻璃的细分产品之一,由于其在抗跌落和抗冲击性的优异表现,近年在高端电子显示产品的应用得以拓展,逐步取代高铝一强及二强玻璃,成为高端机型盖板玻璃的首选材料。微晶玻璃是由晶相和残余玻璃相组成的质地致密、无孔、均匀的熔结体,在某些基体玻璃加入一定量的成核剂(有时也不加),再经加热(称热敏)或(和)光照(称光敏)处理,使玻璃体内均匀地析出大量细小的晶体,而制成的透明或不透明材料。用于显示终端的微晶玻璃结合了玻璃高透过率、低雾度及陶瓷高强度、高韧性优势,大幅提高了电子产品的耐用性。

[0003] 微晶玻璃的强度与微晶相的含量有关,当微晶相含量低时,玻璃相占比大,玻璃相成为连续的基体,晶相被孤立地均匀分布于玻璃相中,微晶玻璃的强度接近玻璃。而随着微晶相含量增多,玻璃相占比逐渐减少,微晶玻璃的机械性能向陶瓷靠拢。当玻璃相含量极低时,玻璃相分散于晶体与晶体的网络结构之间,此时微晶玻璃的本体强度达到最大。因此透明微晶玻璃应用于终端盖板玻璃是在保证透过率、雾度等基本光学性能的前提下,尽可能的提高微晶玻璃的强度,尤其是抗跌落能力和抗冲击能力。提高微晶玻璃强度的一种方法是提高微晶玻璃中晶体含量,进而提高微晶玻璃的本体强度。然而,晶体含量高,会引起微晶玻璃透过率的下降及雾度的增加,只有确保晶粒尺寸小、数量多才能满足光学性能要求。如何确保析晶量高时提高玻璃的透过率、降低玻璃的雾度,相应的料方设计和热处理工艺制度控制成为提升微晶玻璃性能的关键。

发明内容

[0004] 为了在保证透过率、雾度等基本光学性能的前提下,提高微晶玻璃的强度,本发明提供了一种高强度微晶玻璃的制备方法、玻璃及其玻璃组合物,通过料方设计和热处理工艺制度控制,提高微晶玻璃的析晶量,显著提升微晶玻璃的本体强度,即使不通过化学强化,也可获得高强度的微晶玻璃,应用于智能终端,减少工艺,降低生产成本。

[0005] 为达到上述目的,本发明提供了一种玻璃组合物,以摩尔百分比计,包括如下组分: SiO_2 :70%~80%; Al_2O_3 :2%~5%; Na_2O :0.1%~5%; ZrO_2 :1%~5%; P_2O_5 :0.5%~2.5%; Li_2O :15%~25%。

[0006] 优选地,上述玻璃组合物满足如下条件:

$$[\text{SiO}_2] > 8 \times [\text{Al}_2\text{O}_3] + 2 \times ([\text{Li}_2\text{O}] - [\text{Al}_2\text{O}_3])$$

$$[\text{Al}_2\text{O}_3] < [\text{Li}_2\text{O}] / 4$$

$$[\text{Na}_2\text{O}] + [\text{SiO}_2] - 6[\text{Al}_2\text{O}_3] - 2[\text{Li}_2\text{O}] < 30\%$$

$$[\text{ZrO}_2] / [\text{P}_2\text{O}_5] \geq 2$$

为达到上述目的,本发明还提供了一种微晶玻璃的制备方法,包括如下步骤:

步骤一:经上述料方设计、配料、混合,完成基础玻璃的制造;

步骤二:核化热处理,将制得的基础玻璃至T1核化温度进行处理,其中T1核化温度范围为500℃~700℃,T1核化时间范围为10h~48h;

步骤三:晶化热处理,将核化热处理后的基础玻璃至T2晶化温度进行处理,T2晶化温度范围为720℃~900℃,T2晶化时间范围为10h~48h;

步骤四:冷却,将晶化热处理后的基础玻璃冷却至室温。

[0007] 优选地,T1核化温度范围为520℃~680℃,T1核化时间范围为24h~40h。

[0008] 优选地,T2晶化温度范围为720℃~800℃,T2晶化时间范围为24h~40h。

[0009] 为达到上述目的,本发明还提供了一种微晶玻璃,其由上述制备方法制得,其中,微晶玻璃的总结晶度 $C < A + B + [ZrO_2] + [P_2O_5]$,含量 $> 60\text{wt}\%$,其中A为微晶玻璃中透锂长石的析晶量,B为微晶玻璃中二硅酸锂的析晶量。

[0010] 优选地,微晶玻璃中透锂长石的析晶量 $A = 8 \times [Al_2O_3] \sim 10 \times [Al_2O_3]$,含量范围为20wt%~50wt%。

[0011] 优选地,微晶玻璃中二硅酸锂的析晶量 $B = 2.5 \times ([Li_2O] - [Al_2O_3]) \sim 3 \times ([Li_2O] - [Al_2O_3])$,含量范围为25wt%~50wt%。

[0012] 本发明以透锂长石和二硅酸锂为双晶相体系,根据这两种晶相的分子式进行料方设计,以析出大量细小微晶相为出发点,并结合热处理工艺制度控制,在满足光学性能的前提下,尽可能的实现微晶玻璃中总结晶度达到最大,最大限度地提高微晶玻璃的本体强度,制得的微晶玻璃无需化学强化,且可见光透过率 $> 80\%$,雾度 < 0.5 ,b值 < 4 ,可广泛应用于智能显示领域。

[0013]

具体实施方式

[0014] 本发明提供一种高强度微晶玻璃、玻璃组合物及其制备方法,为使本发明的目的、技术方案及效果更加清楚、明确,以下对本发明进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0015] 本发明所披露的端点值的端点和任何值都不限于该精确的范围或值,这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说,各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间,以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围,这些数值范围应视为在本文中具体公开。

[0016] 本发明第一方面提供了一种玻璃组合物,以摩尔百分比计,包括如下组分:SiO₂:70%~80%;Al₂O₃:2%~5%;Na₂O:0.1%~5%;ZrO₂:1%~5%;P₂O₅:0.5%~2.5%;Li₂O:15%~25%。

[0017] 优选地,上述玻璃组合物满足如下条件:

$$[SiO_2] > 8 \times [Al_2O_3] + 2 \times ([Li_2O] - [Al_2O_3])$$

$$[Al_2O_3] < [Li_2O] / 4$$

$$[Na_2O] + [SiO_2] - 6[Al_2O_3] - 2[Li_2O] < 30\%$$

$$[ZrO_2] / [P_2O_5] \geq 2$$

本发明中以透锂长石和二硅酸锂为双晶相体系,主要根据这两种晶相的分子式进行料方设计。其中透锂长石分子式为LiAlSi₄O₁₀,化为氧化物为1/2Li₂O · 1/2Al₂O₃ · 4SiO₂;

二硅酸锂分子式为 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$,化为氧化物为 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$,以析出大量细小微晶相为出发点。

[0018] 在透锂长石中, SiO_2 与 Al_2O_3 的摩尔百分含量比值为8:1, Li_2O 与 Al_2O_3 的摩尔百分含量比值为1:1,故 SiO_2 及 Li_2O 的需求量分别为 Al_2O_3 的8倍及1倍。在二硅酸锂中, SiO_2 与 Li_2O 的摩尔百分含量比值为2:1。因此 SiO_2 做为透锂长石及二硅酸锂的硅源,需满足这两种晶相形成对 SiO_2 含量的基本要求,即 $[\text{SiO}_2] > 8 \times [\text{Al}_2\text{O}_3] + 2 \times ([\text{Li}_2\text{O}] - [\text{Al}_2\text{O}_3])$ 。若含量不足,将导致微晶玻璃中 Al_2O_3 和/或 Li_2O 过剩,无法进入晶格形成晶相,只能以玻璃相的形式存在,致使最终制品的总晶相含量偏低,无法充分发挥微晶玻璃本体强度高的优势。且 SiO_2 含量不宜过高,过多时由于缺少 Al_2O_3 和/或 Li_2O ,导致 SiO_2 只能被用于形成玻璃相中的网络骨架结构,同样致使最终制品的总晶相含量偏低。

[0019] Al_2O_3 含量过高时,玻璃高温粘度高,甚至产生锂霞石等不期望晶相。另外, Al_2O_3 在本发明中,主要用作铝源用以形成透锂长石晶相,为了形成双晶相的互锁结构,并发挥透锂长石晶相和二硅酸锂晶相的相互促进、相互抑制能力。优选地, $[\text{Al}_2\text{O}_3] < [\text{Li}_2\text{O}]/4$, Al_2O_3 含量不能过高,这是因为过高时透锂长石晶相的形成比例多,晶粒易长大重则导致微晶比例半透明甚至失透,轻则导致可见光透过率降低、雾度增大。

[0020] Na_2O 由于含量低,在本发明中难以参与晶相形成, $[\text{SiO}_2] - 6[\text{Al}_2\text{O}_3] - 2[\text{Li}_2\text{O}]$ 为除参与晶相形成以外剩余的用于形成玻璃相骨架结构的 SiO_2 的含量,上述两者相加为玻璃相的理论含量。优选地, $[\text{Na}_2\text{O}] + [\text{SiO}_2] - 6[\text{Al}_2\text{O}_3] - 2[\text{Li}_2\text{O}] < 30\%$,为了保证高结晶度,需对非晶相的化学组成加以限制, $[\text{Na}_2\text{O}] + [\text{SiO}_2] - 6[\text{Al}_2\text{O}_3] - 2[\text{Li}_2\text{O}] > 10\%$ 时, Na_2O 和非用于形成晶相的 SiO_2 的含量偏高,导致产生钠霞石、 β -石英等不期望晶相,或使玻璃相比例增大,无法充分发挥微晶玻璃本体强度高的性能优势。

[0021] ZrO_2 和 P_2O_5 在本发明中为晶核剂,在玻璃熔融成型温度下,晶核剂均匀扩散于基础玻璃中,在核化热处理阶段促进玻璃的不稳分解,降低液-液表面活化能使之分相,进而实现液相结晶和不稳分解导致相界面的发展,降低成核的活化能或能量势垒,在晶化热处理阶段晶相围绕晶核长晶。 P_2O_5 为二硅酸锂系统微晶玻璃常用的晶核剂,在结晶的初始阶段,正磷酸锂 Li_3PO_4 成核做为二硅酸锂成核的外延中心, ZrO_2 在核化热处理阶段析出氧化锆的单晶做为晶核用以降低析晶的活化能。首先复合晶核剂能起到比单一晶核剂更好的核化效果,其次双晶核剂促使了透锂长石晶相和二硅酸锂晶相的形成,在晶化阶段,由于硅源和锂源均为两种晶相的重要组成物,在晶体长大的过程中,两种晶相会争夺硅源和锂源,破坏对方晶相已形成的晶相结构用以形成自己晶相,即不断破坏晶相和形成晶相,最终的结果是两种晶相的晶粒尺寸逐渐细化实现微晶相粒径小于100nm,满足光学可见的基本要求,这是单晶相体系无法实现的工艺过程。因此为实现高结晶度、高透明的微晶玻璃制备,须提供大量晶核,用于实现双晶相的相互争夺细化晶粒尺寸过程,发明人通过大量实验验证,只有当 $[\text{ZrO}_2]/[\text{P}_2\text{O}_5] \geq 2$ 时,最终形成的透锂长石和二硅酸锂的晶相量接近,满足上述相互争夺,细化晶粒的前提。

[0022] 本发明第二方面提供了一种高强度微晶玻璃的制备方法,包括如下步骤:

步骤一:经上述料方设计、配料、混合,完成基础玻璃的制造;

步骤二:核化热处理,将制得的基础玻璃至T1核化温度进行处理,其中T1核化温度范围为 $500^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$,T1核化时间范围为10h~48h;

步骤三:晶化热处理,将核化热处理后的基础玻璃至T2晶化温度进行处理,T2晶化

温度范围为720℃~900℃,T2晶化时间范围为10h~48h;

步骤四:冷却,将晶化热处理后的基础玻璃冷却至室温。

[0023] 优选地,T1核化温度范围为520℃~680℃,T1核化时间范围为24h~40h。

[0024] 优选地,T2晶化温度范围为720℃~800℃,T2晶化时间范围为24h~40h。

[0025] 为实现高结晶度、高透明的微晶玻璃制备,即晶相含量要高、晶粒尺寸要小,那么晶核的数量必须足够多才足以支撑在晶化热处理阶段双晶相体系相互争夺不断细化晶粒尺寸,核化温度和核化时间就尤为关键,核化温度是 ZrO_2 和 P_2O_5 起成核作用的前提,核化时间是成核剂大比例甚至完全析出成核的前提。在一实施例中,核化温度范围为:500℃~700℃,更优选为520℃~680℃,核化温度不宜过低,过低时 ZrO_2 和 P_2O_5 无法成核,核化温度不宜过高,过高时成核剂未充分析出就进入晶化热处理阶段,导致晶相围绕个别成核剂生长,难以控制晶粒尺寸。在一实施例中,核化时间范围为:10h~48h,更优选为24h~40h,核化时间不宜过短,过短时晶核难以完全析出,核化时间不宜过长,过长时浪费能源。

[0026] 单晶相体系随着晶化时间的延长,晶粒尺寸越来越大,最终导致玻璃半透明甚至失透,而本发明的双晶相体系由于在形成阶段互相争夺对方晶相的锂源和硅源,已形成晶相的结构被破坏,随着晶化时间的延长,晶粒尺寸反而更加细化,微晶玻璃更透明,雾度更低,CIE b值越接近透明玻璃。在一实施例中,晶化温度范围为:720℃~900℃,更优选为720℃~800℃,晶化温度不宜过低,过低时不能提供足够的析晶能量,晶体难以长大析出,晶化温度不宜过高,过高时晶粒快速长大,晶粒尺寸难以控制。在一实施例中,晶化时间范围为:10h~48h,更优选为24h~40h,晶化时间不宜过短,过短时晶体难以完全析出,过长时浪费能源。

[0027] 本发明第三方面还提供了一种高强度微晶玻璃,通过上述制备方法制得的微晶玻璃,总结晶度 $C < A + B + [ZrO_2] + [P_2O_5]$,含量 $> 60wt\%$,其中A为微晶玻璃中透锂长石的析晶量,B为微晶玻璃中二硅酸锂的析晶量。

[0028] 透锂长石是单斜晶体,通过Li和Al四面体连接具有折叠 Si_2O_6 层的层状结构的三维框架结构,单晶的透锂长石晶相的热膨胀系数接近于0,随着透锂长石含量的降低,热膨胀系数增大,本发明中透锂长石的析晶量 $A = 8 \times [Al_2O_3] \sim 10 \times [Al_2O_3]$,含量范围为20wt%~50wt%,热膨胀系数较低,耐热冲击性较强。

[0029] 二硅酸锂晶体具有棒状显微结构,二硅酸锂含量较高且二硅酸锂晶体具有较高的长径比时,微晶玻璃具有最佳的力学性能,尤其是抗弯强度和断裂韧性。在微晶玻璃的内部,二硅酸锂晶相为无规则无取向的互锁的微观结构,迫使裂纹通过晶体时路径发生弯曲,从而阻止了裂纹的扩展,提高微晶玻璃的强度和韧性。本发明中二硅酸锂的析晶量 $B = 2.5 \times ([Li_2O] - [Al_2O_3]) \sim 3 \times ([Li_2O] - [Al_2O_3])$,含量范围为25wt%~50wt%。

[0030] 制得的微晶玻璃无需化学强化,可见光透过率 $> 80\%$,雾度 < 0.5 ,b值 < 4 ,可应用于智能显示领域。

[0031] 下述通过实施例对本发明进行详细说明,如无特别说明,所用的方法为本领域的常规方法。如表1所示,其中,实施例1至实施例32为本发明请求保护的玻璃组合物实施例,实施例33至实施例44为反实施例。

[0032] 表1

	实 施 例 01	实 施 例 02	实 施 例 03	实 施 例 04	实 施 例 05	实 施 例 06	实 施 例 07	实 施 例 08
SiO ₂ (mol%)	80.0	76.0	71.0	74.0	70.0	74.0	72.0	71.0
Al ₂ O ₃ (mol%)	3.4	2.0	4.0	4.0	3.5	3.4	3.0	2.0
Na ₂ O(mol%)	0.1	2.0	5.0	1.5	1.0	1.0	1.0	1.5
ZrO ₂ (mol%)	1.0	3.0	2.0	2.0	5.0	3.0	3.0	3.0
P ₂ O ₅ (mol%)	0.5	0.9	0.8	1.0	2.5	0.9	1.5	0.9
Li ₂ O(mol%)	15.0	16.1	17.2	17.5	18.0	17.7	19.5	21.6
8×[Al ₂ O ₃]+2× ([Li ₂ O]-[Al ₂ O ₃])	50.4	44.2	58.4	59.0	57.0	55.8	57.0	55.2
[Li ₂ O]4	3.8	4.0	4.3	4.4	4.5	4.4	4.9	5.4
[Na ₂ O]+[SiO ₂]-6[Al ₂ O ₃]-2[Li ₂ O]	29.7	33.8	17.6	16.5	14.0	19.2	16.0	17.3
[ZrO ₂]/[P ₂ O ₅]	2.0	3.3	2.5	2.0	2.0	3.3	2.0	3.3

续表1

	实 施 例 09	实 施 例 10	实 施 例 11	实 施 例 12	实 施 例 13	实 施 例 14	实 施 例 15	实 施 例 16
SiO ₂ (mol%)	71.0	78.2	72.0	70.0	71.0	74.0	71.0	70.0
Al ₂ O ₃ (mol%)	2.0	3.4	4.0	2.0	4.0	4.0	2.4	4.0
Na ₂ O(mol%)	2.0	0.1	2.0	1.0	1.0	1.0	0.1	1.0
ZrO ₂ (mol%)	5.0	1.2	2.0	4.0	2.0	3.0	1.0	2.0
P ₂ O ₅ (mol%)	2.0	0.5	1.0	1.5	1.0	1.0	0.5	1.0
Li ₂ O(mol%)	18.0	16.6	19.0	21.5	21.0	17.0	25.0	22.0
8×[Al ₂ O ₃]+2× ([Li ₂ O]-[Al ₂ O ₃])	48.0	53.6	62.0	55.0	66.0	58.0	64.4	68.0
[Li ₂ O]4	4.5	4.2	4.8	5.4	5.3	4.3	6.3	5.5
[Na ₂ O]+[SiO ₂]-6[Al ₂ O ₃]-2[Li ₂ O]	25.0	24.7	12.0	16.0	6.0	17.0	6.7	3.0
[ZrO ₂]/[P ₂ O ₅]	2.5	2.4	2.0	2.7	2.0	3.0	2.0	2.0

续表1

	实 施 例 17	实 施 例 18	实 施 例 19	实 施 例 20	实 施 例 21	实 施 例 22	实 施 例 23	实 施 例 24
SiO ₂ (mol%)	72.0	77.0	74.0	73.0	70.5	70.0	71.0	71.0
Al ₂ O ₃ (mol%)	4.0	2.0	4.0	5.0	3.0	3.6	4.0	4.0
Na ₂ O(mol%)	1.5	1.5	1.0	0.1	3.0	0.9	3.0	4.0
ZrO ₂ (mol%)	2.0	2.0	3.0	1.0	2.0	2.5	4.0	2.0
P ₂ O ₅ (mol%)	1.0	1.0	1.2	0.5	1.0	1.0	1.8	0.9
Li ₂ O(mol%)	19.5	16.5	16.8	20.4	20.5	22.0	16.2	18.1
8×[Al ₂ O ₃]+2×([Li ₂ O]-[Al ₂ O ₃])	63.0	45.0	57.6	70.8	59.0	65.6	56.4	60.2
[Li ₂ O]4	4.9	4.1	4.2	5.1	5.1	5.5	4.1	4.5
[Na ₂ O]+[SiO ₂]-6[Al ₂ O ₃]-2[Li ₂ O]	10.5	33.5	17.4	2.3	14.5	5.3	17.6	14.8
[ZrO ₂]/[P ₂ O ₅]	2.0	2.0	2.5	2.0	2.0	2.5	2.2	2.2

续表1

	实 施 例 25	实 施 例 26	实 施 例 27	实 施 例 28	实 施 例 29	实 施 例 30	实 施 例 31	实 施 例 32
SiO ₂ (mol%)	70.0	70.5	75.0	72.0	70.0	71.0	77.0	70.0
Al ₂ O ₃ (mol%)	4.0	2.5	2.0	3.0	4.3	3.0	2.0	4.0
Na ₂ O(mol%)	2.0	1.0	1.0	3.0	1.0	2.0	1.0	3.0
ZrO ₂ (mol%)	4.0	2.0	3.0	3.0	2.0	2.0	3.0	4.0
P ₂ O ₅ (mol%)	2.0	1.0	0.9	1.0	0.9	0.9	1.5	1.0
Li ₂ O(mol%)	18.0	23.0	18.1	18.0	21.8	21.1	15.5	18.0
8×[Al ₂ O ₃]+2×([Li ₂ O]-[Al ₂ O ₃])	60.0	61.0	48.2	54.0	69.4	60.2	43.0	60.0
[Li ₂ O]4	4.5	5.8	4.5	4.5	5.5	5.3	3.9	4.5
[Na ₂ O]+[SiO ₂]-6[Al ₂ O ₃]-2[Li ₂ O]	12.0	10.5	27.8	21.0	1.6	12.8	35.0	13.0
[ZrO ₂]/[P ₂ O ₅]	2.0	2.0	3.3	3.0	2.2	2.2	2.0	4.0

续表1

	实施例 33	实施例 34	实施例 35	实施例 36	实施例 37	实施例 38	实施例 39	实施例 40
SiO ₂ (mol%)	65.0	50.0	82.0	70.0	74.0	72.0	72.0	71.0
Al ₂ O ₃ (mol%)	5.0	5.0	2.0	4.0	6.0	4.0	4.0	5.0
Na ₂ O(mol%)	4.0	5.0	0.1	1.0	0.1	6.0	1.0	4.0
ZrO ₂ (mol%)	4.0	5.0	1.0	6.0	4.0	2.0	3.0	2.0
P ₂ O ₅ (mol%)	2.0	2.5	0.5	2.0	0.9	1.0	3.0	0.9
Li ₂ O(mol%)	20.0	22.5	14.4	17.0	15.0	15.0	17.0	17.1
8×[Al ₂ O ₃]+2×([Li ₂ O]-[Al ₂ O ₃])	70.0	75.0	40.8	58.0	66.0	54.0	58.0	64.2
[Li ₂ O]4	5.0	5.6	3.6	4.3	3.8	3.8	4.3	4.3
[Na ₂ O]+[SiO ₂]-6[Al ₂ O ₃]-2[Li ₂ O]	-1.0	-20.0	41.3	13.0	8.1	24.0	15.0	10.8
[ZrO ₂]/[P ₂ O ₅]	2.0	2.0	2.0	3.0	4.4	2.0	1.0	2.2

续表1

	实施例 41	实施例 42	实施例 43	实施例 44
SiO ₂ (mol%)	77.0	80.0	70.0	68.0
Al ₂ O ₃ (mol%)	2.0	2.9	5.0	10.0
Na ₂ O(mol%)	1.0	0.1	1.1	4.0
ZrO ₂ (mol%)	3.0	0.5	2.0	1.5
P ₂ O ₅ (mol%)	0.9	0.5	0.9	0.5
Li ₂ O(mol%)	16.1	16.0	21.0	16.0
8×[Al ₂ O ₃]+2×([Li ₂ O]-[Al ₂ O ₃])	44.2	49.4	72.0	92.0
[Li ₂ O]4	4.0	4.0	5.3	4.0
[Na ₂ O]+[SiO ₂]-6[Al ₂ O ₃]-2[Li ₂ O]	33.8	30.7	-0.9	-20.0
[ZrO ₂]/[P ₂ O ₅]	3.3	1.0	2.2	3.0

其中,实施例33及34中, SiO₂含量<70mol%,且<8×[Al₂O₃]+2×([Li₂O]-[Al₂O₃]),导致用于形成晶相的硅源供应不足,无法形成足够多的晶相。

[0033] 实施例35中, SiO₂含量>80mol%, Li₂O含量<15mol%,导致用于形成晶相的硅源过多,而锂源供应过少,表现为[Na₂O]+[SiO₂]-6[Al₂O₃]-2[Li₂O]>30mol%,无法形成足够多的晶相。

[0034] 实施例36中, ZrO₂含量>5mol%,晶核剂含量过多,晶体易快速长大,核化及晶化热处理难以控制。

[0035] 实施例37中, Al₂O₃含量>5mol%,导致用于形成晶相的铝源过多,透锂长石晶相含量多,无法起到与二硅酸锂晶相相互抑制,细化晶粒尺寸的目的,在热处理阶段易半透明,甚至失透。

[0036] 实施例38中, Na₂O含量>5mol%,钠不被期望参与晶相的形成过程,会产生钠霞石

等不期望晶相,破坏双晶相的互锁结构,钠含量过高时,玻璃相形成的比例增加。

[0037] 实施例39中, P_2O_5 含量 $>2.5\text{mol}\%$,致使 $[\text{ZrO}_2]/[\text{P}_2\text{O}_5]$ 小于2,晶核剂含量过多,晶体易快速长大,核化及晶化热处理难以控制。

[0038] 实施例40中, $[\text{Al}_2\text{O}_3] > [\text{Li}_2\text{O}]/4$,导致透锂长石晶相比比例大于二硅酸锂晶相,无法起到与二硅酸锂晶相相互抑制,细化晶粒尺寸的目的。

[0039] 实施例41和42中, $[\text{Na}_2\text{O}] + [\text{SiO}_2] - 6[\text{Al}_2\text{O}_3] - 2[\text{Li}_2\text{O}] > 30\%$,玻璃相占比高,无法充分发挥高微晶相高强度特性。

[0040] 实施例43中, SiO_2 含量 $< 8 \times [\text{Al}_2\text{O}_3] + 2 \times ([\text{Li}_2\text{O}] - [\text{Al}_2\text{O}_3])$,导致用于形成晶相的硅源供应不足,无法形成足够多的晶相。

[0041] 实施例44中, SiO_2 含量 $< 70\text{mol}\%$,且 $< 8 \times [\text{Al}_2\text{O}_3] + 2 \times ([\text{Li}_2\text{O}] - [\text{Al}_2\text{O}_3])$, Al_2O_3 含量 $> 5\text{mol}\%$,透锂长石晶相难以形成,晶相转变为 β -锂霞石和/或 β -石英等不期望晶相。

[0042] 以实施例3为例,下面对热处理工艺控制过程进行简要说明,具体如表2所示,其中,实施例45至实施例60为本发明请求保护的实施例,实施例61至实施例66为反实施例。高强度微晶玻璃的热处理工艺控制流程如下:

1) 基础玻璃制备:按实施例3中所列配方进行配料,并将原料混合均匀。将原料于 $1450\sim 1600^\circ\text{C}$ 下进行高温熔制成玻璃液,再经澄清、均化、成型、退火、冷却等工艺,制得基础玻璃。

[0043] 2) 核化热处理:将基础玻璃置于热处理炉中进行核化热处理,核化温度范围为: $500^\circ\text{C}\sim 700^\circ\text{C}$,更优选为 $520^\circ\text{C}\sim 680^\circ\text{C}$,核化时间范围为: $10\text{h}\sim 48\text{h}$,更优选为 $24\text{h}\sim 40\text{h}$ 。

[0044] 3) 晶化热处理:将经核化热处理后的基础玻璃进一步进行晶化热处理,晶化温度范围为: $720^\circ\text{C}\sim 900^\circ\text{C}$,更优选为 $720^\circ\text{C}\sim 800^\circ\text{C}$,晶化时间范围为: $10\text{h}\sim 48\text{h}$,更优选为 $24\text{h}\sim 40\text{h}$ 。

[0045] 4) 冷却后制得微晶玻璃。

[0046] 表2

	实施 例 45	实施 例 46	实施 例 47	实施 例 48	实施 例 49	实施 例 50	实施 例 51	实施 例 52
核化温度 /°C	500	520	540	700	650	500	600	600
核化时间 /h	48	45	30	10	30	24	24	30
晶化温度 /°C	900	750	720	750	750	750	750	720
晶化时间 /h	10	24	40	20	40	40	40	24
A	32.4	35.0	35.9	37.2	32.0	38.4	35.5	32.0
B	34.0	35.5	33.1	38.2	33.7	39.6	34.0	37.9
C	67.4	70.8	69.5	75.4	65.7	78.9	69.5	69.9
可见光透 过率/%	80.2	86.5	90.2	85.2	85.3	86.9	88.1	90.2
雾度/%	0.48	0.35	0.15	0.41	0.37	0.36	0.38	0.22
CIE b 值	3.9	2.7	1.8	2.9	3.1	3.1	3.2	2.4

续表2

	实施 例 53	实施 例 54	实施 例 55	实施 例 56	实施 例 57	实施 例 58	实施 例 59	实施 例 60
核化温度 /°C	650	540	520	650	600	500	540	700
核化时间 /h	10	30	24	40	30	40	40	10
晶化温度 /°C	720	800	750	720	720	750	800	720
晶化时间 /h	24	20	20	40	40	24	20	48
A	38.1	32.2	35.3	38.0	35.1	33.1	32.9	40.0
B	35.5	37.2	34.0	38.2	34.8	36.6	39.6	34.0
C	73.6	71.6	69.3	77.7	69.9	69.7	73.5	76.0
可见光透 过率/%	86.5	81.1	84.4	89.5	88.8	86.9	82.1	90.6
雾度/%	0.23	0.44	0.38	0.18	0.12	0.38	0.49	0.19
CIE b 值	2.1	3.8	2.9	1.8	1.8	2.1	3.9	1.6

续表2

	实施例 61	实施例 62	实施例 63	实施例 64	实施例 65	实施例 66
核化温度/℃	480	720	500	540	560	600
核化时间/h	10	10	8	40	10	10
晶化温度/℃	720	750	750	700	950	750
晶化时间/h	10	10	30	40	10	8
A	13.0	25.0	24.5	14.9	37.0	28.6
B	15.0	27.0	28.1	15.7	38.0	20.1
C	28.8	52.9	52.6	30.6	75.7	49.9
可见光透过 率/%	92.1	69.2	90.8	91.0	42.0	83.4
雾度/%	0.1	2.8	0.2	0.1	23.6	0.5
CIE b 值	1.1	6.8	1.9	1.2	7.8	3.4

实施例61中,核化温度 $<500^{\circ}\text{C}$,温度不足以使晶核剂从玻璃相中析出,即使再长达10h的核化时间处理下,晶核析出量不足导致即使最后通过晶化热处理,总析晶量不足,无法发挥高比例晶相的微晶玻璃优势。

[0047] 实施例62中,核化温度 $>700^{\circ}\text{C}$,实质为跳过核化热处理阶段直接进入晶化热处理阶段,虽然也有晶相析出,总析晶量占比较高,但晶粒尺寸难以控制,表现为透过率低,雾度大,CIE b值大。

[0048] 实施例63中,核化时间 $<10\text{h}$,核化时间过短,导致 ZrO_2 和 P_2O_5 未完全以晶核的形式析出,总析晶量不足,无法发挥高比例晶相的微晶玻璃优势。

[0049] 实施例64中,晶化温度 $<720^{\circ}\text{C}$,实质为仍在核化热处理阶段,没有进入晶化热处理阶段,导致析晶量低。

[0050] 实施例65中,晶化温度 $>900^{\circ}\text{C}$,晶化速度难以控制,晶相迅速长大导致半透明,甚至失透。

[0051] 实施例66中,晶化时间 $<10\text{h}$,晶化时间过短,透锂长石晶相及二硅酸锂晶相没有充足的时间长大,另外两种晶相的相互争夺细化晶粒尺寸未达到技术效果。

[0052]

以上详细描述了本发明的优选实施方式,应当理解的是,本发明的应用不限于上述的举例,对本领域普通技术人员来说,可以根据上述说明加以改进或变换,所有这些改进和变换都应属于本发明所附权利要求的保护范围。