



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105102383 A

(43) 申请公布日 2015. 11. 25

(21) 申请号 201280057186. 3

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2012. 11. 14

C03B 11/08(2006. 01)

(30) 优先权数据

C09K 13/08(2006. 01)

61/563, 192 2011. 11. 23 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 05. 21

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/064914 2012. 11. 14

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/078038 EN 2013. 05. 30

(71) 申请人 康宁股份有限公司

地址 美国纽约州

(72) 发明人 冯江蔚 J·米切尔 L·乌克兰采克

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 项丹

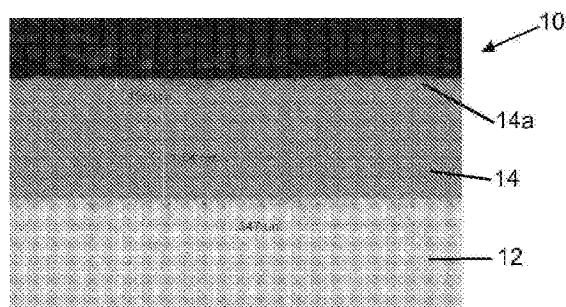
权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

对具有表面氧化的氮化钛-铝玻璃脱模涂层的玻璃成形模具进行重整

(57) 摘要

用含有氟离子和磷酸根离子的无机酸水溶液对包含氮化钛铝玻璃脱模涂层(14)的玻璃成形模具(10)进行重整,来为模具提供恢复的玻璃脱模特性,而无需进行再涂覆,允许在延长的模具使用周期内,在高温下从侵蚀性可离子交换强化的高碱性铝硅酸盐玻璃来定型玻璃制品。



1. 一种对表面涂覆的玻璃成形模具进行重整的方法,所述方法包括以下步骤:使得设置在模具上的表面氧化的含氮化钛铝玻璃脱模涂层与含有氟离子和磷酸根离子的无机酸水溶液接触。

2. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述玻璃成形模具包括金属模具基底,并且,其中所述含氮化钛铝玻璃脱模涂层是至少主要由TiAlN构成的高温脱模涂层。

3. 如权利要求2所述的方法,其特征在于,所述玻璃脱模涂层是由TiAlN单独构成的,或者由TiAlN与Si、Nb、Y和Zr中的一种或多种合金化构成的。

4. 如权利要求2所述的方法,其特征在于,所述玻璃脱模涂层基本由选自下组的合金构成:TiAlN、TiAlSiN、TiAlSiNbN和TiAlNbN、TiAlZrN、TiAlYN及其混合物。

5. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述玻璃脱模涂层包括含有氧、铝、硅和碱金属的玻璃粘附表面氧化层。

6. 如权利要求5所述的方法,其特征在于,所述玻璃粘附表面氧化层是氮消耗的层。

7. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述无机酸水溶液包括HF、HCl和H₃PO₄的酸混合物。

8. 如权利要求7所述的方法,其特征在于,所述酸混合物的酸浓度落在以下范围内:2-15M的H₃PO₄、0.2-5M的HF和0.2-0.8M的HCl。

9. 如权利要求2所述的方法,其特征在于,所述金属模具基底是由镍基金属合金构成的。

10. 一种玻璃成形模具,其包含金属模具基底,所述金属模具基底支撑了根据权利要求1所述的方法提供的经重整的氮化钛铝基脱模涂层。

11. 如权利要求10所述的玻璃成形模具,其特征在于,所述经重整的氮化钛铝基脱模涂层具有表面层,所述表面层含有碱金属、硅、铝和氧,并且其基本上没有氮消耗。

12. 如权利要求10所述的玻璃成形模具,其特征在于,所述金属模具基底是由镍基金属合金构成的。

13. 一种从可离子交换强化的高碱性铝硅酸盐玻璃的加料形成玻璃制品的方法,所述方法包括以下步骤:使得所述加料与具有金属模具基底的玻璃成形模具接触,所述金属模具基底支撑了氮化钛铝基玻璃脱模涂层,其中,该氮化钛基脱模涂层是根据权利要求1所述的方法提供的经重整的涂层。

14. 如权利要求13所述的方法,其特征在于,所述经重整的氮化钛铝基脱模涂层具有表面层,所述表面层含有碱金属、硅、铝和氧,并且其基本上没有氮消耗。

15. 如权利要求13所述的方法,其特征在于,所述可离子交换强化的高碱性铝硅酸盐玻璃是含有至少10重量%的钠的铝硅酸钠玻璃。

对具有表面氧化的氮化钛-铝玻璃脱模涂层的玻璃成形模具进行重整

[0001] 本申请根据 35U. S. C. § 119, 要求 2011 年 11 月 23 日提交的美国临时申请系列第 61/563192 号的优先权, 本文以该申请为基础并将其全文通过引用结合于此。

[0002] 背景

[0003] 来自高软化点的含碱金属硅酸盐玻璃的复杂玻璃形状的精密成型是复杂的, 原因在于此类玻璃的耐高温性和化学侵蚀性。碱性铝硅酸盐玻璃的高软化点 (通常高于 800°C) 使得成型是困难的, 因为需要更高的工作温度以实现精确成形所需的粘弹性。此外, 此类玻璃的碱金属组分在高工作温度下是高度移动性并且与模具表面是高度反应性的, 快速导致模具表面降解并对于成型玻璃表面的外观质量造成损害。所述模具经受的极端热循环和机械循环还限制了可用于此类成型应用的模具和模具涂层材料的范围。

[0004] 金属, 例如铸铁、不锈钢、铜合金和镍基高温合金, 常用于制造玻璃成形模具, 但是在空气中, 在大于 600°C 的温度下, 它们中的大部分发生表面氧化。但是, 在典型的玻璃成形温度下, 此类金属会与熔融玻璃中存在的碱性离子发生反应, 产生增加了玻璃粘着的碱性改性的模具表面。在玻璃和模具表面之间产生的粘性最终使得模具和成形的玻璃制品的表面质量都发生劣化。已经尝试替代的模具制造材料, 例如 SiC、SiN 和 Sialon (SI-Al-O-N) 陶瓷, 来解决部分上述问题, 但是陶瓷模具材料是昂贵且难以机械制造的, 并且无法完全消除在高软化点含碱性玻璃的成形期间遭遇的粘性問題。

[0005] 一种建立用于促进不含缺陷的成型表面的耐高温碱性铝硅酸盐玻璃制品的方法是使用基于氮化钛 (TiN) 的脱模涂层 (release coating), 即模具表面涂层主要由耐高温涂层材料, 例如氮化钛铝 (Ti-Al-N) 构成。通常来说, 已经发现此类涂层的延长的玻璃脱模性质和对于熔融碱性铝硅酸盐玻璃的界面反应性的下降, 以用于保护成型玻璃表面质量, 并得益于此类涂层的较高化学稳定性和良好的表面耐磨性, 为成型玻璃制品提供了稍长服务期内的更严密的尺寸公差的控制。

[0006] 不幸的是, 即使使用先进的玻璃脱模涂层, 在数百次玻璃成形循环之后, 也无法完全解决玻璃与模具表面粘附的问题。最终, 模具变得相对于形成的玻璃是粘性的, 再次导致玻璃与模具表面的粘附, 这导致形成的玻璃制品中的表面缺陷。因此, 在所有的情况下, 以相当大的花费来替换这些涂覆的模具或者对这些涂覆的模具进行表面重修变得难以避免。

[0007] 模具替换仅能为未涂覆的模具提供粘性问题的解决方案, 而在涂覆的模具的情况下, 可以使用模具表面重修方法。迄今为止, 用于对涂覆模具进行表面重修的最有效的方法涉及, 例如通过机械或化学分解来去除用旧的涂层, 之后施涂新的涂层。但是, 替换用旧的涂层所需的去除步骤和重新涂覆步骤是耗时且昂贵的。从而需要更有效且经济的方法, 来延长用于对硬的化学侵蚀性玻璃进行成形的玻璃成形模具的使用寿命。

[0008] 概述

[0009] 根据本发明, 提供了一种对设置在玻璃成形模具的表面上的氮化钛铝玻璃脱模涂层进行重整而非替换的方法。所述方法部分源自我们的以下发现: 与热的含碱玻璃的重复接触之后导致玻璃与此类表面发生粘附。不希望受到理论的限制, 证据暗示在使用过程中,

这些涂层的顶表面变得氧化,形成薄的、但是致密的氧化铝层。该层可能有助于阻碍在使用过程中的氧扩散进入涂层,但是同时发现,该层对于 Na_2O 和 SiO_2 是具有强烈反应性的,在成型期间与热玻璃相互作用,以在 Ti-Al-N 涂层上形成钠富集的铝硅酸盐表面层,该玻璃组分富集的涂层顶部氧化物具有较低的液相,并且在形成涂层粘性增加的过程中,会导致玻璃与模具涂层的粘附,最终导致成型玻璃制品中劣化的表面外观和涂层失效。

[0010] 在根据本发明提供的本发明的各个实施方式中,提供了用于对包含有表面氧化的氮化钛铝脱模涂层的表面涂覆的玻璃成形模具进行重整的方法。根据这些方法,将设置在玻璃成形模具表面上的表面氧化的含氮化钛铝的玻璃脱模涂层与含有氟离子和磷酸根离子的组合的无机酸水溶液接触。在特定实施方式中,要接触的表面氧化的脱模涂层包括含有氧、铝和碱金属的玻璃粘附表面氧化层。在这些和其他实施方式中,表面氧化物是氮消耗的层,和 / 或是含有硅、钠和铝的表面氧化层。

[0011] 在其他实施方式中,本发明包括支撑了根据本文所述方法加工的经重整的基于氮化钛铝的脱模涂层的玻璃成形模具。不同于新沉积的基于氮化钛铝的脱模涂层和展现出高表面浓度的碱、硅和氧的用旧的涂层,根据本发明的实施方式提供的经重整的涂层基本上不是表面氮消耗的,但是包含可测量的表面浓度的扩散的碱金属、硅和氧。

[0012] 在其他实施方式中,本发明包括用于从可离子交换强化的高碱性铝硅酸盐玻璃形成玻璃制品的方法。这些方法包括以下步骤:使得玻璃与玻璃成形模具接触并形成,所述玻璃成形模具具有支撑了基于氮化钛的玻璃脱模涂层的金属模具基底,其中,所述基于氮化钛的玻璃脱模涂层经重整的涂层,其基本上不是表面氮消耗的,但是包含可测量的表面浓度的扩散的碱金属、硅和氧。

[0013] 附图简述

[0014] 下面结合附图进一步描述了本发明的特定实施方式,其中:

[0015] 图 1 是 Ti-Al-N 涂覆的玻璃成形模具的电子显微照片;

[0016] 图 2 是 Ti-Al-N 玻璃脱模涂层中的氧表面浓度图;

[0017] 图 3 是 Ti-Al-N 玻璃脱模涂层中的扩散的碱金属表面浓度图;

[0018] 图 4 是 Ti-Al-N 玻璃脱模涂层中的扩散的硅表面浓度图;

[0019] 图 5 所示是 Ti-Al-N 玻璃脱模涂层中的氮消耗图;

[0020] 图 6 显示从金属合金玻璃成形模具去除材料。

[0021] 发明详述

[0022] 虽然本发明的方法可适用于对用于宽范围的可成型的玻璃组成进行成型的玻璃脱模涂层进行重整,但是它们特别的优势在于对用于形成高熔融(“硬”)的碱性铝硅酸盐玻璃的成形的涂层进行恢复。因此,本发明的方法有效地从基于 Ti-Al-N 的脱模涂层去除外扩散的碱金属(例如钠)、碱土金属和硅,而它们是在此类玻璃成形中导致玻璃粘附的主要原因。根据本发明,基于 Ti-Al-N 的涂层被几乎恢复至它们的原始组成,极大地延伸了涂层的使用寿命,从而降低了涂层替换的需求。

[0023] 对于 Ti-Al-N 脱模涂层的重整,之前用于使得模具和脱模涂覆表面上积累的玻璃残留物分解的处理被证明是不成功的,所述 Ti-Al-N 脱模涂层在表面上积聚了在碱性铝硅酸盐玻璃定型过程中引入的碱金属、硅和氧的组合。在一些情况中,此类处理对于使得玻璃组分的浓度降低至可用的低水平是无效的,而在其他情况中,所述处理破坏了下方的金属

模具材料。本发明的选定的实施方式对于玻璃成形工具的恢复是特别合适的,所述玻璃成形工具包括支撑了高温脱模涂层的金属模具基底,所述高温脱模涂层至少主要由氮化钛铝构成(即,钛、铝和氮总计占了超过 80 原子%),其中所述脱模涂层包括主要含有氧、铝、硅和碱性金属和其他碱土元素的玻璃粘附表面氧化层。

[0024] 在特定的实施方式中,本发明的方法用于对工具上的脱模涂层进行恢复,其中,模具包括由镍基金属合金制造的金属模具基底。此类模具的具体实施方式包括镍-铬-铁基金属合金,例如 Inconel™ 合金。大部分的此类合金主要(总计至少 80 重量%)由镍、铬和铁构成,还有少量的附加物,此类其他组分例如 Mo、Nb、Co、Mn 以及 Cu 等,此类金属模具基底的一个特定实施方式是由 Inconel™718 合金制造的那种。

[0025] 要根据本发明进行处理的 Ti-Al-N 脱模涂层中存在的涂层组分的具体组合可以变化相当大,在现有技术中采用许多此类配方以改善金属玻璃成形模具的玻璃脱模特性。由氮化钛铝单独地构成的涂层,或者由氮化钛铝与少部分的选自 Si、Nb、Y 和 Zr 的组分合金化构成的涂层,已经显示出在高温成形过程中,有效地使得金属玻璃成形模具和熔融玻璃之间的界面反应最小化,并且可以被成功地处理。提供良好的抗氧化性和良好的抗粘性的此类脱模涂层的具体例子包括基本由选自下组的合金构成的涂层:TiAlN、TiAlSiN、TiAlNbN、TiAlSiNbN、TiAlZrN、TiAlYN 及其混合物。

[0026] 目前来说,伴随着脱模涂层的使用以形成定型的碱性铝硅酸盐玻璃制品的涂层降解的模式理解如下。在高成形温度下,TiAlN 涂层顶部形成氧化物的自限制层,所述氧化物由位于顶部的 Al_2O_3 和其下方 TiO_2 的构成。在高碱性玻璃的热成形过程中,玻璃组分,例如 Na、Si、Ca 和 Mg 等扩散进入涂层顶部氧化物,特别是 Si 和 Na,它们在涂层氧化物中显著积累,导致形成钠富集的铝硅酸盐,其具有较低的液相。这对于正在成形的熔融铝硅酸盐玻璃是增加“粘性”的。

[0027] 如附图中的图 1 所示是根据本发明的实施方式处理类型的脱模涂覆的金属玻璃成形模具。图 1 包括金属玻璃成形模具 10 的截面的电子显微图,所述金属玻璃成形模具 10 由 Inconel™718 镍合金基底 12 构成,在模具表面上设置有约 $1.7\ \mu\text{m}$ 厚的 Ti-Al-N 脱模涂层 14。图 1 所示的经涂覆的模具是经受了由碱性铝硅酸盐玻璃来定型玻璃制品的过程中的 200 次热玻璃成形循环的模具。由于该使用的结果,脱模涂层 14 已经在脱模涂层 14 的表面上建立了一层厚约 $0.159\ \mu\text{m}$ 的表面氧化层 14a,该层展现出与熔融碱性铝硅酸盐玻璃的明显粘附。会引起如图 1 所示类型的涂层降解的铝硅酸盐玻璃是可离子交换强化的、高碱性铝硅酸盐玻璃,包括例如含有至少 10 重量%的钠的铝硅酸钠玻璃。本发明的方法的特别有用的实施方式是能够对降解的钛-铝模具涂层进行有效重整的那些处理,所述钛-铝模具涂层用于所述玻璃的定型。

[0028] 在定型的玻璃是含有显著浓度的钠的硬碱性铝硅酸盐玻璃的情况下,在较少次数的定型循环之后,Ti-Al-N 基模具涂层的表面氧化、表面氮消耗和表面上的碱和硅积聚就会变得明显。附图的图 2-5 包括反映了在与所述玻璃接触 60 次定型循环之前和之后,在浅涂层深度(约为 Ti-Al-N 基玻璃脱模涂层的暴露(氧化)表面)存在的选定化学物质的表面浓度曲线图。图 2-5 中所绘制的物质曲线分别是氧、硅、钠和氮。分别通过绘制显示了信号的相对强度(其是涂层深度的函数)的曲线,反映了这些物质的相对浓度。强度单位为计数/秒,其是通过标准 SIMS(二次离子质谱)分析产生的。

[0029] 更详细地参见图 2-5, 分析各种物质的各个图中存在的 SIMS 曲线组包括: 曲线 20, 其反映了在涂层暴露于熔融玻璃之前的物质浓度; 曲线 22, 其反映了暴露于 60 次玻璃定型循环之后的表面氧化的涂层中的浓度; 而曲线 1、2、3、4 和 5 分别反映了通过 5 种不同处理方法中的 1 种进行处理之后的表面氧化的涂层的物质浓度。这些方法 (数字对应于附图曲线) 如下:

[0030] 方法 1: 在 60℃ 的超声浴中, 暴露于基于 KOH 的去污剂 (pH 为 13), 持续 15 分钟;

[0031] 方法 2: 在 120℃ 的 45% 的 KOH 中浸泡持续 15 分钟, 然后在室温的 5% 的 HCl 中浸泡 40 分钟;

[0032] 方法 3: 在 70℃ 下, 在 10mL 的 HCl、150mL 的 H_3PO_4 和 10mL 的 HF 的混合物中浸泡 15 分钟;

[0033] 方法 4: 在室温下, 在 10mL 的 HCl、10mL 的 HF 和 180mL 的去离子水的混合物中浸泡 30 分钟; 以及

[0034] 方法 5: 在 CH_2F_2 中干法蚀刻 15 分钟。

[0035] 从附图的图 2 中的氧浓度曲线 20 和 22 的对比可以明显看出, 即使是暴露于熔融玻璃的较短的 60 次循环之后, 就发生了明显的氧扩散进入脱模涂层表面中。该氧富集伴随着涂层表面区域的氮消耗, 证据是附图的图 5 中曲线 20 和 22 的对比。在该有限的定型周期中发生的氮消耗已经延伸到约 40nm 的涂层深度。

[0036] 附图的图 3 和 4 反映了硅和碱迁移进入氧化的 Ti-Al-N 基涂层的程度。图 4 中的曲线 22 显示, 在 70nm 的涂层深度内, 经过循环的涂层中的钠浓度约比曲线 20 的刚施涂的涂层高两个数量级, 即, 钠主要浓缩在图 2 所示的氧化的层中。附图的图 3 中的曲线 20 和 22 显示了氧化的涂层表面中硅浓度的相似增加。

[0037] 附图的图 2-5 中所分别包含的曲线 1-5 是上文所列出的相应处理方法的有效性的指标, 所述处理方法目的在于将被氧、硅和碱污染的、氮消耗的 Ti-Al-N 基脱模涂层重整到这些图中曲线 22 所示的水平。如上文方法 1 和 2 中所采用的使用 KOH 去污剂溶液对于从此类涂层去除氧化的 / 污染的表面层是效果最差的, 而如上文方法 5 所述的采用干 CH_2F_2 蚀刻剂导致不均匀的氧化层去除。通过根据方法 5 的干法蚀刻, 可以有效地对污染的模具涂层的边缘部分进行重整, 而在同一涂层的中心位置区域没有观察到可见的表面氧化的下降。

[0038] 方法 4 对于降低表面氧水平和逆转表面氮消耗是较不有效的。相反, 涉及使用同时含有氟离子和磷酸根离子的酸溶液的方法 3 产生了在氧、硅和碱水平方面最密切接近刚施涂的脱模涂层的经重整的涂层表面, 同时有效地解决了经重整的涂层表面中氮消耗的问题。发现所揭示的涉及用含有 H_3PO_4 、HCl 和 HF 的组合的酸溶液对表面氧化的脱模涂层表面进行处理的方法的特定实施方式, 对于去除 Ti-Al-N 基脱模涂层 (例如本文所述的那些) 的表面污染和恢复其玻璃脱模性质都是出乎意料地有效的。

[0039] 用含有这三种酸的酸性溶液处理的脱模涂层明显不同于新沉积的基于氮化钛铝脱模涂层和展现出高表面浓度的碱、硅和氧污染物的、用旧的 (表面氧化) 涂层。从而根据这些实施方式提供的经重整的涂层包括可检测的扩散的碱金属、硅和氧的亚表面浓度 (所述碱金属、硅和氧不存在于新鲜施涂的氮化物脱模涂层中), 虽然存在这些浓度, 但是涂层仍然展现出优异的玻璃脱模特性。同时, 不同于用旧的或者表面氧化的氮化物脱模涂层, 例如附图的图 1-5 中的曲线 22 所表征的那些, 根据上文所揭示的实施方式提供的经重整的脱

模涂层基本没有表面或者亚表面氮消耗,如附图的图5中的曲线3所示的那样。出于本发明的目的,如果如图5中的曲线3所代表的那样,经重整的氮化物脱模涂层基本没有氮消耗,则涂层的SIMS分析证实,在分析的测量精度范围内,在涂层表面和该表面的200nm内的涂层亚表面区域之间没有系统的氮浓度差异。

[0040] 酸性重整溶液的另一个优点在于,腐蚀(attack)金属模具基底材料的趋势的下降,所述酸性重整溶液含有氟离子和磷酸根离子的组合,进一步结合可任选的氯化物离子。为了避免重整过程中模具形状的变化,使得模具基底材料的损失最小化是重要的。明显的材料损失会导致模具构造的变化,当定型玻璃产品要求形状精度时,该变化是不可接受的。附图的图6对氯-氟-磷酸根重整溶液与KOH去污剂溶液和酸性HCl和HCl-HF蚀刻溶液在Inconel™718金属合金模具基底材料破坏方面进行了比较,该破坏是由于在这些溶液中发生分解造成的。发现对于避免脱模涂层重整期间的模具基底材料的损失,氟-氯-磷酸根溶液显著地优于其他候选重整溶液。

[0041] 对于一些应用,不仅是为了最小化模具基底材料损失还为了降低工艺成本,使得从表面氧化的氮化物玻璃脱模涂层去除材料的速率最大化也是重要的。下表1比较了各种酸性氟-氯-磷酸根处理溶液从氧化的氮化物脱模涂层去除表面氧化物材料的效率。该比较是就暴露于溶液的涂层的处理和未处理的部分之间的步高而言的。

[0042] 表1—模具涂层重整过程中的蚀刻步高

[0043]

	蚀刻步高(um)
10ml HCl/10ml HF/150 H3PO4/30ml DI	0.08
10ml HCl/10ml HF/100 H3PO4/80ml DI	0.01
10ml HCl/5ml HF/150 H3PO4/30ml DI	0.05
10ml HCl/0ml HF/150 H3PO4/30ml DI	0.02
10ml HCl/0ml HF/100 H3PO4/90ml DI	0.01

[0044] i.

[0045] 对例如上表1中所记录的数据进行分析表明,磷酸根离子浓度以及较低程度的氟离子浓度是影响从含碱和含硅的氧化脱模涂层表面的表面去除速率的重要变量。基于该分析,当要求快速重整时,重整方法采用基本由 H_3PO_4 、HF、HCl和水构成的处理溶液,其浓度约为2-15M的 H_3PO_4 、0.5-5M的HF和0.2-0.8M的HCl,提供了特别的优势。在约50-100℃,或者在一些实施方式中70-80℃的处理温度下,暴露于此类溶液会是特别有效的。

[0046] 虽然以上结合根据本发明的方法、涂层和定型方法提供的特定实施方式描述了本发明,但是应理解的是,这些实施方式仅是处于解释说明的目的,并且这些和其他实施方式的各种变化可有益地用于实践本发明,其落在所附权利要求书的范围内。

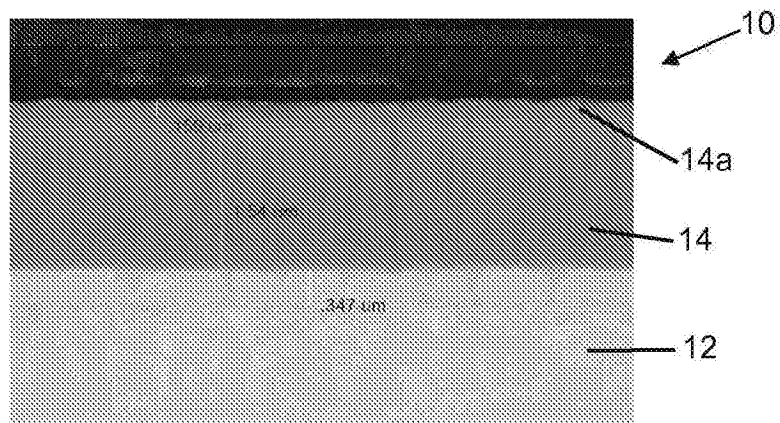


图 1

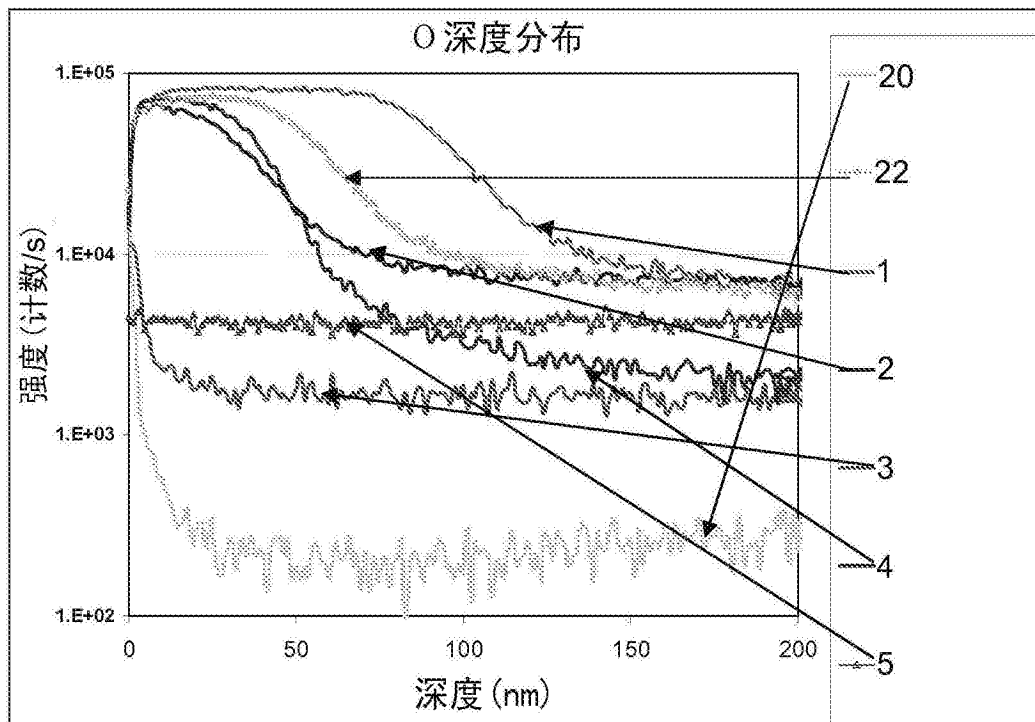


图 2

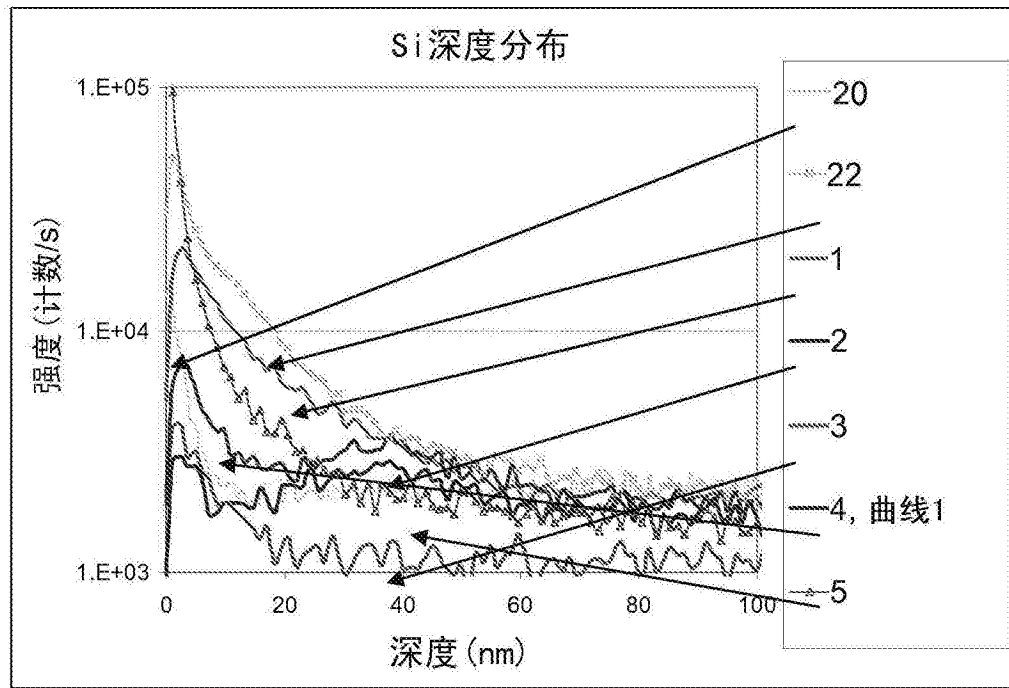


图 3

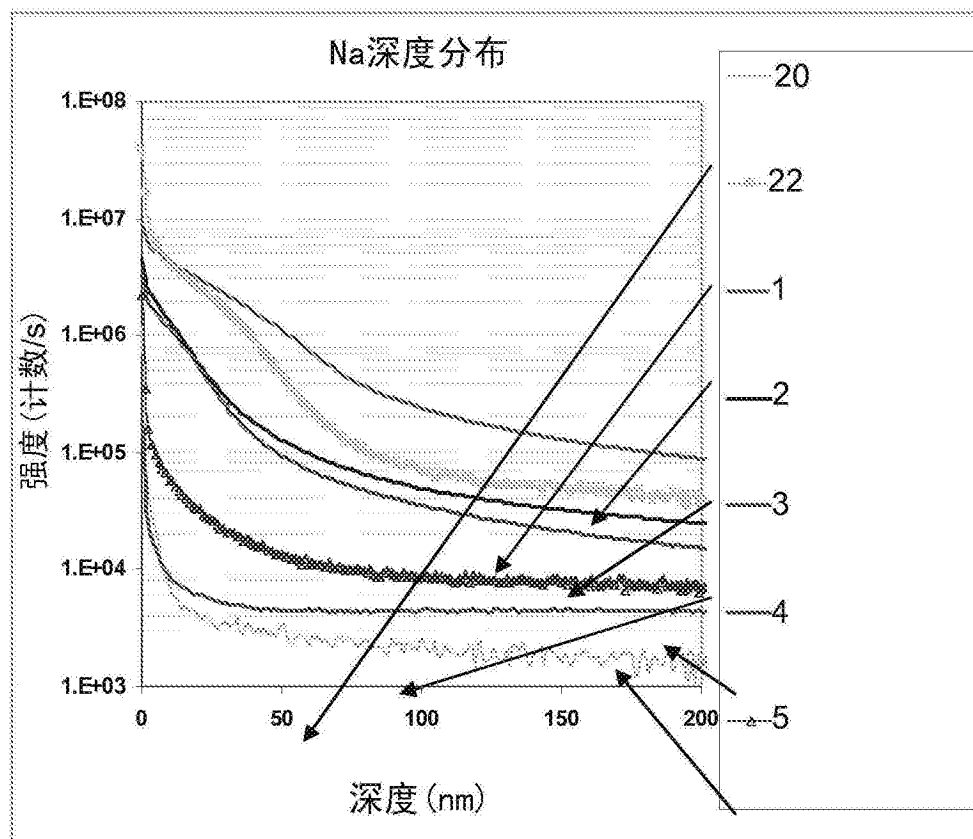


图 4

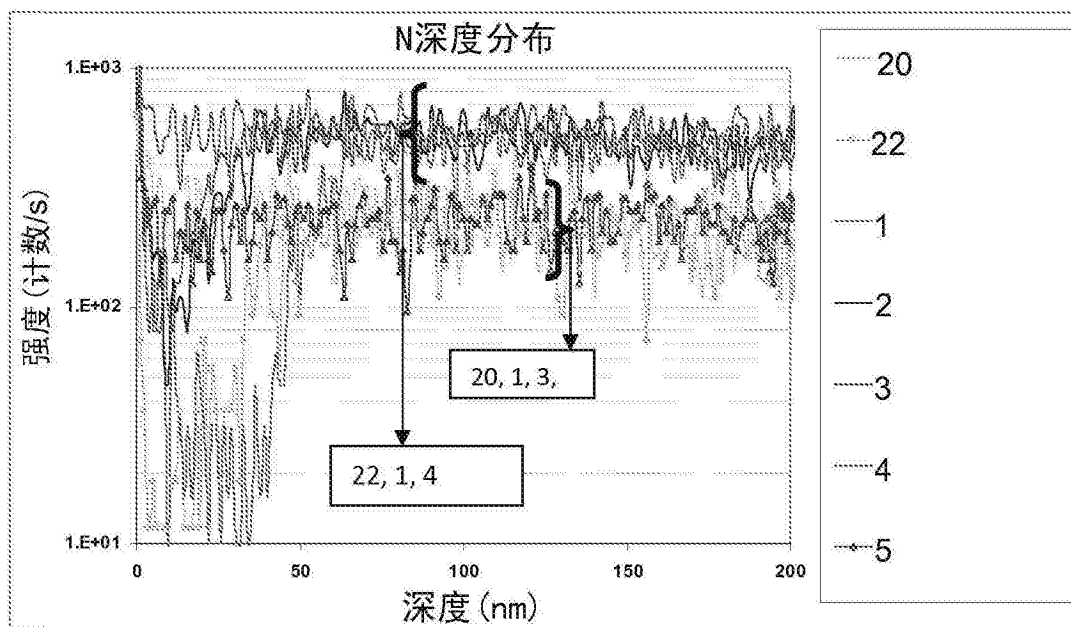


图 5

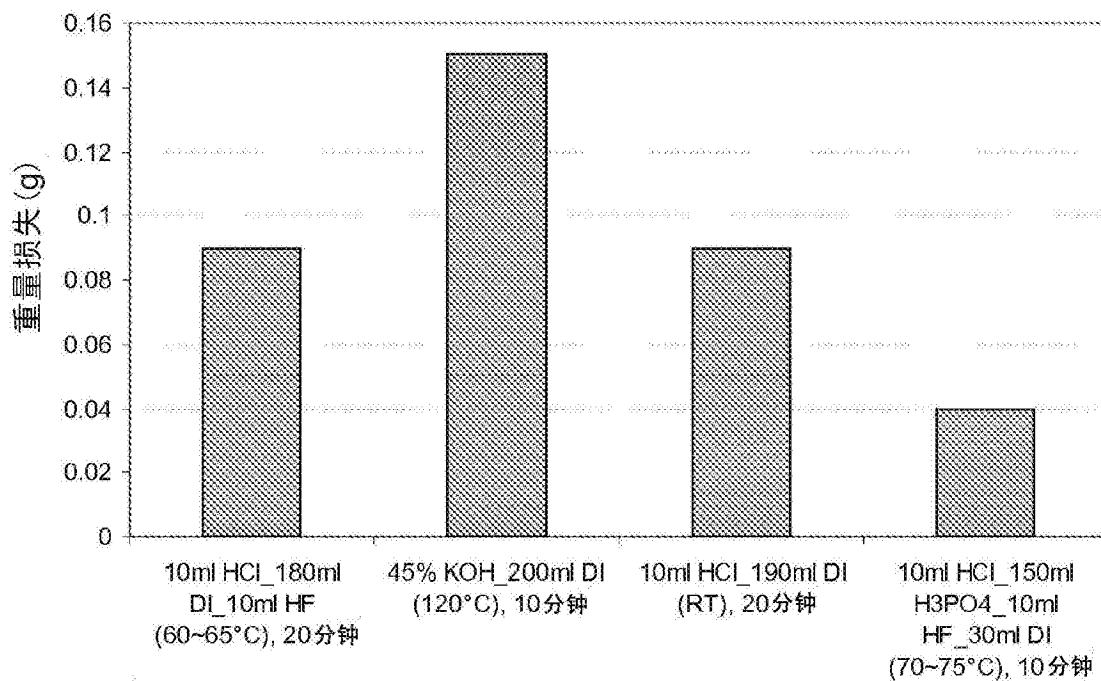


图 6