

二步法化学强化屏幕保护玻璃组成和工艺发展及展望

田英良^{1,2}, 杨宝瑛¹, 王伟来¹, 官汝华³, 李俊杰¹, 孙诗兵¹, 吕 锋¹

(1. 北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100124; 2. 平板显示玻璃技术和装备国家工程实验室, 石家庄 050000;
3. 四川旭虹光电科技有限公司, 四川 绵阳 621000)

摘 要: 碱铝硅酸盐玻璃($R_2O-Al_2O_3-SiO_2$, R 为 Li/Na/K 任一或几种组合)是显示终端重要屏幕保护材料. 为进一步提升和改善屏幕保护玻璃的耐划伤和抗冲击性能,采用二步法化学强化工艺已成为新的技术发展趋势,围绕不同玻璃体系和化学组成分析比较表面压应力(compressive stress, CS)和离子交换层深度(depth of layer, DOL)特点,结果表明:不含 Li_2O 的碱铝硅酸盐玻璃进行二步法化学强化后,玻璃表面的 CS 较第 1 步化学强化会有所减小,最大应力值向玻璃内部迁移,阻止了玻璃微裂纹向内部扩展的趋势;含 Li_2O 的玻璃在进行二步法化学强化后,玻璃表面 CS 与 DOL 同时增加,表明 2 种玻璃化学强化机理不同. 不含 Li_2O 的玻璃在进行第 1 步化学强化时,纯 KNO_3 熔盐中的 K^+ 交换了玻璃表面的 Na^+ ,这时 CS 达最大值,而进行第 2 步化学强化时,由于熔盐中加入一定比例的 $NaNO_3$ 降低了 K^+ 浓度梯度,使得第 1 步化学强化在玻璃表面积累的 K^+ 又被熔盐中的 Na^+ 交换出来;而含有 Li_2O 的玻璃,第 1 步交换时采用 KNO_3 与 $NaNO_3$ 的混合熔盐,主要目的是使熔盐中的 Na^+ 与玻璃中的 Li^+ 交换,到达一定深度,而后第 2 步采用比例更高的 KNO_3 熔盐或者纯 KNO_3 熔盐进行化学强化,使 K^+ 与第 1 步时进入玻璃表面的 Na^+ 交换,这样 K^+ 就可以到达玻璃更深处,从而达到增加 CS 与 DOL 的目的. 同时从工艺和成本展望碱铝硅酸盐玻璃的化学强化工艺应回归到一步法二元离子交换工艺.

关键词: 屏幕保护玻璃; 碱铝硅酸盐玻璃; 化学强化; 二步法工艺; 表面压应力; 压应力层深度

中图分类号: TB 32

文献标志码: A

文章编号: 0254-0037(2019)09-0918-09

doi: 10.11936/bjgxb2018070015

Development and Prospect of Two-step Chemically Strengthened Cover Glass Composition and Process

TIAN Yingliang^{1,2}, YANG Baoying¹, WANG Weilai¹, GONG Ruhua³, LI Junjie¹, SUN Shibing¹, LÜ Feng¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China;

2. National Engineering Laboratory for Flat Panel Display Glass Technology and Equipment, Shijiazhuang 050000, China;

3. Sichuan Xuhong Optoelectronics Technology Co., Ltd., Mianyang 621000, Sichuan, China)

Abstract: Alkali alumina silicate glass ($R_2O-Al_2O_3-SiO_2$, R is Li/Na/K either or combination) is an important screen protected material for display terminals. To further improve the scratch resistance and impact resistance of cover glass, the two-step chemically strengthened process has become a research direction. In this paper, the characteristics of surface compressive stress (CS) and depth of layer (DOL) were compared with different glass systems and chemical compositions. Results show that after two-step chemical strengthened process of Li_2O -free glass, the CS value on the surface is reduced compared with the first step, and the maximum stress value migrates into the interior of the glass, preventing the glass

收稿日期: 2018-07-13

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2016YFB0303700)

作者简介: 田英良(1969—), 男, 教授, 主要从事电子显示玻璃、医药玻璃、建筑保温材料方面的研究, E-mail: boli106@126.com

通信作者: 杨宝瑛(1993—), 男, 硕士研究生, 主要从事电子玻璃方面的研究, E-mail: 497952676@qq.com

microcrack from expanding to the inside. After two-step chemically strengthened process of Li_2O -containing glass, the surface CS and DOL of the glass increase simultaneously, indicating that the principles of the two chemically strengthened methods are different. The Li_2O -free glass, when in the first step of chemically strengthened process, the K^+ in the pure KNO_3 molten salt exchanges Na^+ on the surface of the glass, at that time CS reaches its maximum, and in the second step, added some NaNO_3 in the molten salt. It reduces the K^+ concentration gradient, so that the K^+ accumulated on the glass surface in the first step is exchanged by Na^+ in the molten salt. Li_2O -containing glass, used KNO_3 and NaNO_3 mixed molten salt when in the first step of chemically strengthened process, the main purpose is to exchange Na^+ in molten salt with Li^+ in glass, and then the molten salt with higher KNO_3 ratio or pure KNO_3 is used in the second step of chemically strengthened process, so that K^+ can be exchanged with Na^+ entering the glass surface. The main purpose is to increase CS and DOL. At the same time, this paper describes that the chemically strengthened process of alkali alumina silicate glass should return to the one step ion exchange process because of complex process and cost of production.

Key words: cover glass; alkali alumina silicate glass; chemically strengthened; two-step process; surface compressive stress; depth of layer

触控技术使人机交互更方便,可轻松获得信息,节约时间,提高效率^[1]. 触控技术广泛用于平板电脑、智能手机、导航系统、播放器、存/取款机等产品. 上述电子产品的触控屏在使用过程会因磨损、冲击产生损伤,因此触控屏的屏幕保护成为关注焦点,于是一种可化学增强的碱铝硅酸盐玻璃($\text{R}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, R 为 Li/Na/K 任一或几种组合)应运而生,玻璃化学组成对化学强化影响成为研究热点^[2].

碱铝硅酸盐玻璃具有高硬度、高弹性模量、高透光特性,加之可化学增强(采用离子交换方法)的特性,赋予该类玻璃很好的力学性能,因其用于屏幕保护用途,常称为触控屏保护玻璃(亦称盖板玻璃). 另外,因为该类玻璃的 Al_2O_3 质量分数大于 13%,也称之为高铝玻璃. 目前,随着显示终端产品的轻薄化发展,屏幕保护玻璃厚度逐步从 1.1 mm 向 0.5 mm 减薄,而玻璃表面的格里菲斯微裂纹在受到力学作用时会向玻璃内部延伸,降低了玻璃机械强度,因此提高玻璃抗冲击性能成为关键^[3-5].

化学强化可使玻璃表面产生一层预压应力,具有抑制格里菲斯微裂纹延展的作用,而传统一步法化学强化工艺的压应力层深度(depth of layer, DOL)仅有 10 ~ 45 μm ,不能满足极端条件下抵抗外力冲击的作用. 表面压应力(compressive stress, CS)和压应力 DOL 是玻璃化学强化的 2 个重要指标,提高玻璃 CS 与 DOL 能有效地增加盖板玻璃耐划伤与抗冲击等性能.

二步法化学强化是将玻璃进行 2 次化学强化处理,可使玻璃表面的 DOL 增加,玻璃耐划伤、抗冲击

性能得到提高. 玻璃经二步法化学强化后称工程应力分布(engineered stress profile, ESP)玻璃^[6-9],其降低了断裂强度的离散性,增加了玻璃力学强度的稳定性^[10-11]. 近年来,含有 Li_2O 的碱铝硅酸盐玻璃二步法化学强化处理后,CS 最大值仍保留在玻璃表面附近,既提高了 DOL 值,又提高了 CS 值,系统解决了 CS 与 DOL 不能同时增加的矛盾.

1 二步法化学强化工艺起源

20 世纪 70 年代,二步法化学强化工艺在玻璃材料上得到应用^[12]. 二步法化学强化关键影响因素包括熔盐配比、强化温度和强化时间,并且第 1 步化学强化工艺和第 2 步化学强化工艺都兼有 3 种变量因素,需要进行系统优化,获得合理工艺参数. 按照第 1 步和第 2 步化学强化温度是否高于玻璃转变温度(T_g)^[13]和时间长短,可以将二步法化学强化类型分为:1)高温长时+低温短时;2)高温短时+低温长时;3)低温长时+低温短时.

Chisholm 等^[14]使用不含 Li_2O 的钠铝硅酸盐($\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$)玻璃进行二步法化学强化,采用高温长时+低温短时,经过二步法强化后玻璃研磨强度为 255 MPa; Eppler 等^[15]于 1970 年将含磷碱铝硅酸盐玻璃($\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$)进行高温短时+低温长时的化学强化处理,经过二步法化学强化玻璃研磨强度为 461.9 MPa; Marusak^[16]将含锂碱铝硅酸盐玻璃($\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$)进行二步法化学强化,采用低温长时+低温短时工艺,第 1 步先使 NaNO_3 熔盐中的 Na^+ 与玻璃中的 Li^+ 进行交换,第 2

步再将熔盐中的 K^+ 与玻璃表面的 Na^+ 进行交换,最终在玻璃表面形成复合应力层,大幅提高玻璃硬度和抗冲击性能。

2 适合两步法化学强化工艺的玻璃

2.1 钠钙硅酸盐玻璃

钠钙硅酸盐玻璃 ($Na_2O-CaO-SiO_2$) 是最为普通和传统的化学强化玻璃品种,其玻璃组成特点是高碱、高钙、低铝, SiO_2 的质量分数在 70% ~ 75%, R_2O 的质量分数在 10% ~ 15%, CaO 的质量分数在 5% ~ 10%。经过一步法化学强化后,玻璃表面的 CS 小于 450 MPa, DOL 小于 10 μm , 为了获得更为满意的化学强化结果, Abrams 等^[17] 报道了钠钙硅酸盐玻璃的二步法化学强化,但是钠钙硅酸盐玻璃互扩散系数比较小,需要长时间交换才能满足使用性能,同时强化工艺涉及 $KNO_3/NaNO_3$ 混合熔盐,熔盐比例需严格控制,增加了加工成本,未能取得显著成效^[18]。从组成可以发现,钠钙硅酸盐玻璃网络结构都是由大量 $[SiO_4]$ 组成,结构完整致密,其外在表现就是各种物理化学性质较好的稳定性,更适合于物理强化。

2.2 钠铝硅酸盐玻璃

2007年,美国苹果公司推出的 iPhone 智能手机,其搭载了康宁公司的 Gorilla® Glass 1 盖板玻璃(俗称大猩猩 1 代),这款盖板玻璃即为钠铝硅酸盐玻璃 ($Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$)。该玻璃品种发明至今已有 100 余年,其 Al_2O_3 质量分数大于等于 5%, Al_2O_3 导致玻璃熔化和成形难度提高,仅在特殊领域进行应用,一直视为玻璃行业的生产禁区^[19]。由于玻璃中 $[AlO_4]$ 的摩尔体积为 41 cm^3/mol , $[SiO_4]$ 的摩尔体积为 27 cm^3/mol , $[AlO_4]$ 比 $[SiO_4]$ 摩尔体积大 52%^[20],因此 $[AlO_4]$ 会导致玻璃空隙增大,有利于离子交换效率提高,使该玻璃品种具有优异的化学强化特性^[2,19,21-22], 邹世锋等^[23] 用 4 种相同厚度 (1.1 mm) 且不同 Al_2O_3 质量分数 ($0.29\% \leq w \leq 13.07\%$) 玻璃品种进行化学强化,在相同化学强化条件下,随着 Al_2O_3 质量分数的增多,得到玻璃的 CS 和 DOL 都增加的结果。

为了创造更有利的离子交换条件,进一步增大玻璃网络结构空隙,现在屏幕保护玻璃多在钠铝硅酸盐玻璃体系基础上进行设计和改造,有些企业或机构采用高铝玻璃 ($13\% \leq w(Al_2O_3) \leq 24\%$) 甚至超高铝玻璃 ($w(Al_2O_3) \geq 24\%$) 开发新型触控屏保护玻璃。田英良等^[24] 在碱铝硅酸盐玻璃基础上添

加 MgO , 其对玻璃有断网助熔作用,并且不呈现网络的实质性断开,可促进网络结构中形成多元环,包括三元环、四元环、五元环及六元环等,既满足玻璃联结的完整性,也有利于创造玻璃结构单元间的空隙,为离子交换创造交换通道,有利于 DOL 提高,使得该类玻璃化学强化后的 CS 超过 900 MPa, DOL 超过 100 μm ; 同时,其还在碱铝硅酸盐玻璃基础上添加 ZrO_2 , ZrO_2 是中间体氧化物,具有改善化学稳定性、防止碱金属及碱土金属离子露出的效果,也是提高拉伸弹性模量的重要成分,对玻璃化学强化后的硬度提升有很大帮助^[25]。

2.3 磷铝硅酸盐玻璃

磷铝硅酸盐玻璃也适合于玻璃二步法化学强化, Zeng 等^[26] 通过使用阿伦尼乌斯方程拟合扩散系数数据得到 ($(x = 5\%) P_2O_5 - (x = 95\%) (0.25Na_2O - 0.08Al_2O_3 - 0.67SiO_2)$) 且玻璃的活化能 E_a 约为 80.8 kJ/mol, 低于 Shen 等^[27] 报告中的值(钠铝硅玻璃, 95.4 kJ/mol; 钠钙硅浮法玻璃, 152 kJ/mol), 活化能的降低更有助于进行化学强化,并且其还采用显微拉曼技术,证明了玻璃结构中结构修饰的改变, $P(n)$ 表示具有 n 个桥氧的 $[PO_4]$ 四面体, $Si(n)$ 表示具有 n 个桥氧的 $[SiO_4]$ 四面体。 $xP_2O_5 - (100 - x) (0.25Na_2O - 0.08Al_2O_3 - 0.67SiO_2)$ ($x = 1\%, 3\%, 5\%, 6\%, 7\%$) 的显微拉曼光谱如图 1 所示。

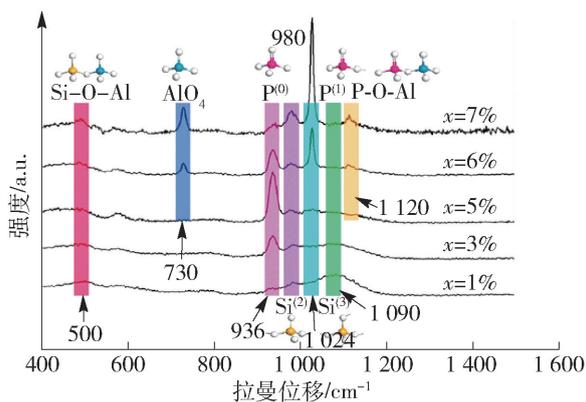
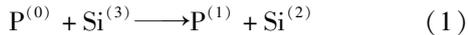


图 1 含 P_2O_5 ($x = 1\%, 3\%, 5\%, 6\%, 7\%$) 铝硅酸盐玻璃显微拉曼光谱^[26]

Fig. 1 Micro-Raman spectra of aluminosilicate glasses with P_2O_5 concentration ($x = 1\%, 3\%, 5\%, 6\%,$ and 7%)^[26]

在 980、1090 cm^{-1} 处的带分别对 $Si^{(2)}$ 和 $Si^{(3)}$ 的伸缩振动模式有贡献。 P_2O_5 的增加导致 $Si^{(3)}$ 的快速消失和 $Si^{(2)}$ 的增加,很明显在从 $Si^{(3)}$ 到 $Si^{(2)}$ 的转化过程中需要额外的非桥氧离子和正离子。随着网络从 $P^{(0)}$ 到 $P^{(1)}$ 失去一些非桥氧离子和正离子, $P^{(0)}$ 和

Si⁽³⁾的峰随 P₂O₅的增加逐渐变得不明显,而 P⁽¹⁾和 Si⁽²⁾的峰则相反,化学反应遵循



结构发展规律与 Chatelier^[28]、Toplis 等^[29]原理的平衡是一致的. 随着网络失去一些非桥氧离子,硅酸盐网络的聚合度降低,即形成相对解聚的硅酸盐阴离子. 因此,这种拓扑演化表明,添加 P₂O₅ ($x = 1\%、3\%、5\%、6\%、7\%$)的磷铝硅酸盐玻璃可以加速离子交换,从而获得更大的离子交换深度.

另外,考虑到玻璃熔化难度,也会在高铝玻璃中加入 B₂O₃、P₂O₅、ZnO 等成分以利于玻璃熔化. 并且,玻璃的高温电阻特性会影响浮法工艺中窑炉电助熔的效果,研究^[30]表明,在 900 ~ 1 625 °C 时高铝玻璃中电阻率随着 $n(\text{Na}_2\text{O})/n(\text{K}_2\text{O})$ 增大而减小,有助玻璃熔化澄清.

2.4 锂铝硅酸盐玻璃

Li₂O 能促进玻璃二步法化学强化效果,玻璃中常用的碱金属离子, Li⁺ ($r = 0.078 \text{ nm}$) 离子半径最小,在进行离子交换时,第 1 步玻璃中的 Li⁺ 可与熔盐中的 Na⁺ ($r = 0.098 \text{ nm}$) 进行交换,在进行第 2 步离子交换时 K⁺ ($r = 0.133 \text{ nm}$) 可将第 1 步化学强化时进入玻璃中的 Na⁺ 交换出来, K⁺ 进入玻璃更深处,从而达到提高 CS 与 DOL 的效果^[10,31]. 但因 Li₂O 生产成本高昂,易侵蚀耐火材料以及污染锡液,也限制了其广泛应用.

3 二步法化学强化玻璃国内外现状

3.1 无 Li₂O 玻璃的二步法化学强化

20 世纪 90 年代末, Shen 等^[27,32]、Green 等^[33] 采用无 Li₂O 玻璃进行二步法化学强化,制备 ESP 玻璃. 首先,将玻璃在 500 °C 的 100% KNO₃ 熔盐中处理 24 h; 然后在 $x = 30\%$ 的 NaNO₃ 与 $x = 70\%$ 的 KNO₃ 的混合熔盐中于 400 °C 处理 0.5 h; 最后得到的强化玻璃,其 CS 达 600 MPa, DOL 达 27 μm.

Green^[34] 提出 ESP 玻璃的玻璃表面残余应力分布应力满足抛物线形式,如图 2 所示. 最大应力值从玻璃表面向在玻璃内部迁移,而大多数微裂纹深度小于此深度,从而阻挡了微裂纹在受力作用后向玻璃内部扩展,使玻璃强度提高,同时玻璃破碎前裂纹可以起到预警作用.

最大应力 CS 向玻璃内部扩展是因为玻璃体系与化学强化工艺不同导致的. Li⁺、Na⁺、K⁺ 的离子半径分别是 0.078、0.098、0.133 nm. 经过二步法制备 ESP 玻璃时,不含 Li₂O 的玻璃,第 1 步化学强化

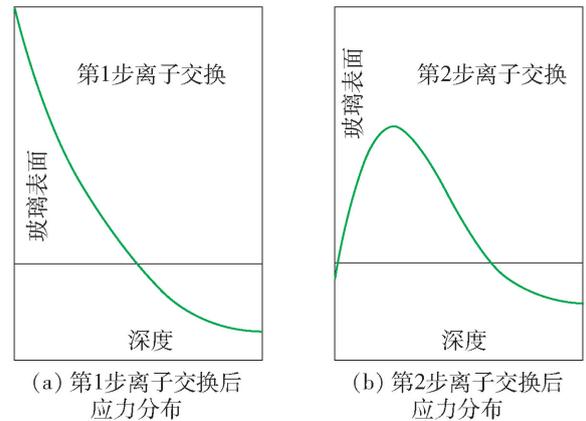


图 2 无 Li₂O 玻璃的二步法化学强化后的应力分布^[31]

Fig. 2 Stress distribution diagram after two-step chemically strengthening without Li₂O glass^[31]

是使熔盐中的 K⁺ 与玻璃表面的 Na⁺ 交换,玻璃表面压应力 CS 到达最大值,进行第 2 步化学强化时,采用 KNO₃ 与 NaNO₃ 的混合熔盐进行化学强化,让熔盐中的 Na⁺ 与玻璃表面的部分 K⁺ 进行交换,表面压应力 CS 有所下降,而 CS 最大值向玻璃内部迁移,其作用就是将玻璃表面微裂纹阻挡在 CS 值最大处^[35], ESP 玻璃进行二步法化学强化时离子交换过程如图 3 所示.

二步法化学强化一般都有较长的强化时间,如 Sglavo 等^[36] 采用低温长时 + 低温短时二步法化学强化工艺所制备的 ESP 玻璃,其化学强化后的 CS 达 553 MPa,但总强化时间超过 24 h,大幅增加了生产成本. 朱雷波^[37] 采用高温短时 + 低温长时的二步法强化工艺,强化时间缩短为 11 h,但 CS 仅为 313.6 MPa. 而康宁公司的第 4 代大猩猩盖板玻璃经过二步法化学强化后 CS 超过 850 MPa, DOL 超过 50 μm,强化时间不足 7 h^[38],上述显著差异主要在于前者为钠钙硅酸盐玻璃,后者为钠铝硅酸盐玻璃,并且 Sglavo 等^[6] 对 ESP 玻璃研究中也发现: ESP 玻璃对表面微裂纹不敏感,抗损伤能力比传统增强玻璃明显加强.

此外,在进行第 2 步化学强化时,过低的离子交换温度会导致近玻璃表面的 K⁺ 交换速率过小,离子扩散速率降低,不利于离子交换与实现^[39-40]; 过高的离子交换温度则会使近玻璃表面的 K⁺ 与 Na⁺ 交换过快,并且引起玻璃表面应力松弛,从而在玻璃表面形成张应力,应力梯度过大,还会导致玻璃表面崩裂.

为了减少化学强化因素影响,何峰等^[41] 将二步

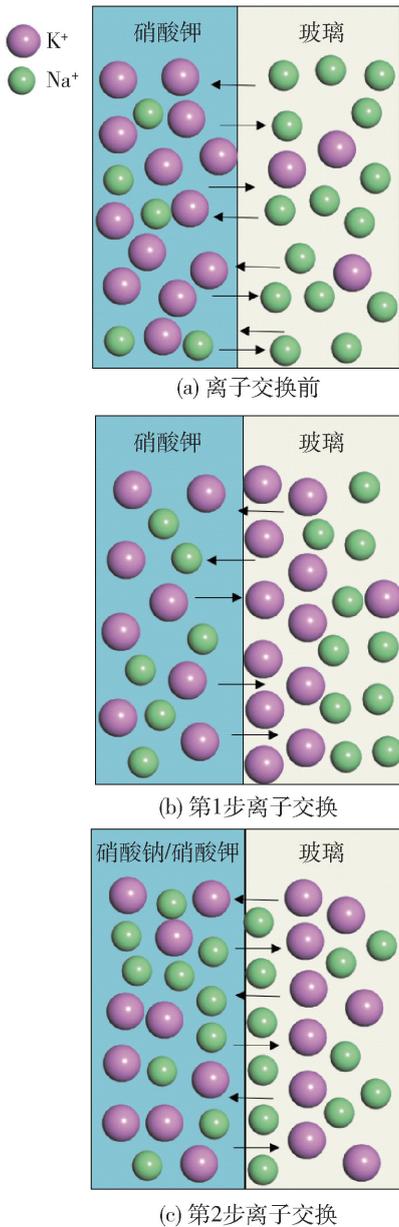


图3 ESP玻璃第1步与第2步化学强化离子交换过程示意图

Fig.3 Schematic diagram of the first step ion exchange and the second step ion exchange process about ESP glass

法化学强化工艺的第1步与第2步采取相同熔盐强化温度,采用钠铝硅玻璃作为研究对象,第1步化学强化温度480℃下保温28h,第2步在同样温度下保温0.25h,其四点弯曲强度为438.65MPa, K^+ 的DOL为158.44 μm , K^+ 峰值点距离表面25.54 μm ,如图4所示,增加了玻璃抗冲击性。

宋培煜等^[35]探索了ESP玻璃第2步化学强化时间与CS最大值位置关系,随第2步时间增加,CS最大值也向着玻璃内部推进(距离表面尺寸更大),并且由于强化时间的延长,玻璃出现了明显的应力

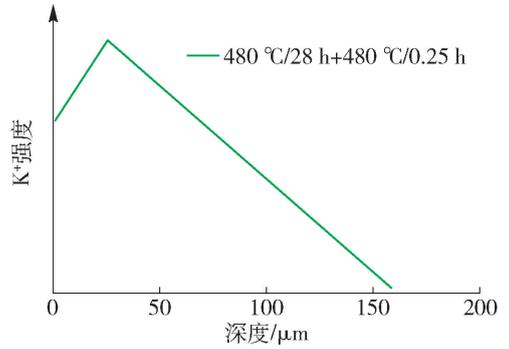


图4 二步法化学工艺的 K^+ 强度沿玻璃表面纵向分布
Fig.4 K^+ concentration of the two-step chemical process is distributed longitudinally along the glass surface

松弛。

采用无 Li_2O 的钠铝硅酸盐玻璃制备的ESP玻璃,在450℃的熔融盐中在进行40h第1步化学强化,第1步化学强化熔盐的组成及其质量分数为96% KNO_3 ,同时添加0.5% Al_2O_3 、0.5% KNO_3 、1.0% K_2CO_3 与2.0%硅藻土的混合熔盐,以提高交换效率。然后以质量比为3:7的 NaNO_3 与 KNO_3 作为第2步化学强化熔盐,在400℃下分别进行化学强化0.25、0.50、0.75、1.00h,制备出ESP玻璃,使用电子探针(electron probe micro-analyzer, EPMA)进行线扫描方式测试垂直于表面沿扩散方向的 K^+ 分布情况,如图5所示。

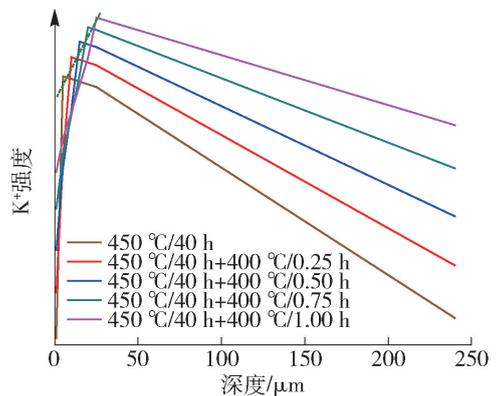


图5 随着第2步化学强化时间变化, K^+ 强度峰值和沿纵向变化

Fig.5 With the change of chemical strengthening time in the second step, the K^+ concentration peaks and changes in the longitudinal direction

3.2 含 Li_2O 玻璃的二步法化学强化

美国康宁公司所研制的第5代大猩猩玻璃不同于前4代,其为含 Li_2O 的锂铝硅酸盐($\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$)玻璃体系。其适用于二步法化学强化工艺,DOL大于75 μm ^[38],比第4代产品的DOL

(50 μm)明显提高,其抗摔击和耐划伤两方面得到提升和改进。

深圳东丽华科技公司紧跟康宁公司的 GG5 盖板玻璃开发了一款类似产品,在 2016 年 10 月试验制成功,产品命名为凯丽 6 (GL KAIILY® 6, 简称 GK6),是中国第一款商用锂铝硅酸盐 (Li₂O-Na₂O-Al₂O₃-SiO₂) 屏幕保护玻璃。锂铝硅酸盐玻璃结构与钠铝硅酸盐玻璃结构类似,因其同时含有 Li⁺ 与 Na⁺,更适合二步法化学强化工艺,其力学性能比高铝硅酸盐玻璃提高 30% 以上^[42],此外,其抗弯折能力也比高铝硅酸盐玻璃高出 20% 以上,使智能手机屏幕玻璃跌落损伤率得到降低,所开发的玻璃强化条件与性能测试结果如表 1 所示。

表 1 KAIILY® 6 玻璃性能^[43]
Table 1 KAIILY® 6 glass properties

测试项目	四点弯曲强度/MPa	抗冲击强度/J	强化时间/min	CS/MPa	压应力 DOL/μm
性能参数	≥983	≥0.3	≈100	≥850	≥110

二步法熔盐调配一直制约二步法化学强化工艺发展,第 1 步与第 2 步熔盐不同会增加成本。邹世峰^[44]采用低温短时 + 低温长时的变温二步法化学强化工艺,2 次化学强化所采用的熔盐成分相同,为 $w(\text{KNO}_3) : w(\text{K}_2\text{CO}_3) : w(\text{Al}_2\text{O}_3) : w(\text{硅藻土}) = 100.0 : 4.0 : 1.5 : 2.0$,提高了化学强化效率。选取含 Li₂O 高铝硅酸盐玻璃进行二步法化学强化,并将一步法与二步法玻璃处理后的各性能做了对比,玻璃进行二步法化学强化后,CS、DOL 和机械性能均大于一部法化学强化的玻璃,如表 2 所示。可以看出,同时获得较大的 CS 和 DOL,CS 为 1 108.29 MPa, DOL 为 86.13 μm,提高了玻璃的机械强度,而且还降低了力学强度的分散性,使玻璃性能更加稳定,质量更好。

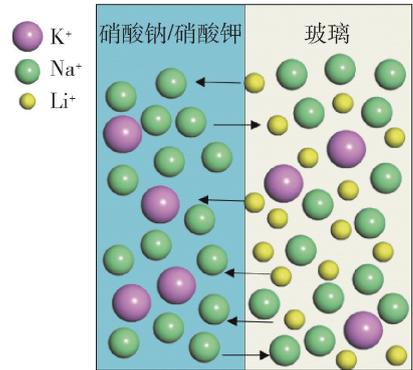
从表 2 可看出,玻璃体系中含有 Li₂O,在进行化学强化时,第 1 步主要是让熔盐中的 Na⁺ 与玻璃中的 Li⁺ 交换,尽量获取最大的压应力 DOL;第 2 步让熔盐中的 K⁺ 与玻璃表面的 Na⁺ 交换,获得较大 CS,做到了 CS 与 DOL 同时提高,此时,第 1 步与第 2 步化学强化离子交换过程示意图如图 6 所示。

康宁专利^[45]采用含 Li₂O 的钠铝硅酸盐玻璃进行二步法化学强化,第 1 步采用 $w = 60\%$ 的 KNO₃ 与 $w = 40\%$ 的 NaNO₃ 的混合熔盐,在 390 °C 温度强化 5 h,CS 为 516 MPa, DOL 为 195 μm;第 2 步将经

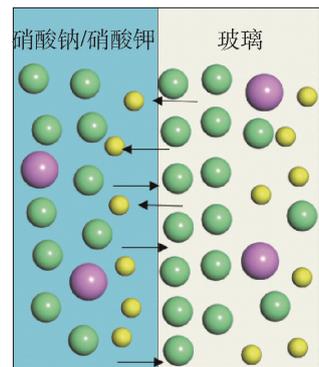
表 2 一步法化强与二步法化强处理对玻璃各项性能比较

Table 2 Comparison of performance between glass by one-step method and two-step method

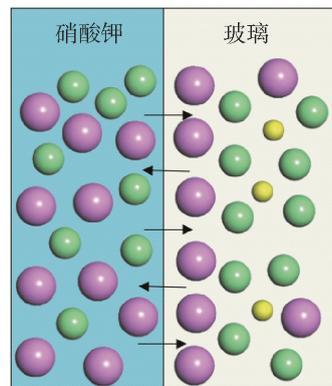
	离子交换工艺制度	CS/MPa	压应力 DOL/μm	维氏硬度/(kg·mm ⁻²)
一步法(只进行第 1 步)	490°C/3 h	680	66	629
	400°C/15 h	1 041	40	633
二步法(包含第 1 步、第 2 步)	490°C/3 h 400°C/15 h	1 108	86	651



(a) 离子交换前



(b) 第 1 步离子交换



(c) 第 2 步离子交换

图 6 含 Li₂O 玻璃第 1 步与第 2 步化学强化离子交换过程示意图

Fig. 6 Schematic diagram of the first ion exchange and the second ion exchange process with Li₂O glass

历过第1步的样品放入 $w = 100\%$ 的 KNO_3 熔盐进行化学强化于 $410\text{ }^\circ\text{C}$ 进行强化,强化时间 1 h ,强化后 CS 为 800 MPa .

图7是电子探针分析测定玻璃样品在 $390\text{ }^\circ\text{C}$ 熔融 NaNO_3 与 KNO_3 混合熔盐中化学强化 5 h 后的 Na_2O 曲线,可以看出第1步化学强化中 Na^+ 先与玻璃中的 Li^+ 交换,达到较深深度. 图8是电子探针分析测定玻璃经过第1步与第2步化学强化后的 K_2O 质量分数曲线,第2步化学强化条件为 $410\text{ }^\circ\text{C}$ 熔融 KNO_3 熔盐,图8中 a 为化学强化时间 0 h , b 为 0.17 h , c 为 0.33 h , d 为 1.00 h ,可以由图看出第2步在玻璃表面浅层含有大量 K_2O ,随着第2步强化时间增加, K^+ 质量分数也在提高,也进一步说明 CS 在增加. 第2步化学强化时间决定了玻璃表面 K^+ 的质量分数,进而决定最终实现的表面压缩应力 CS 水平.

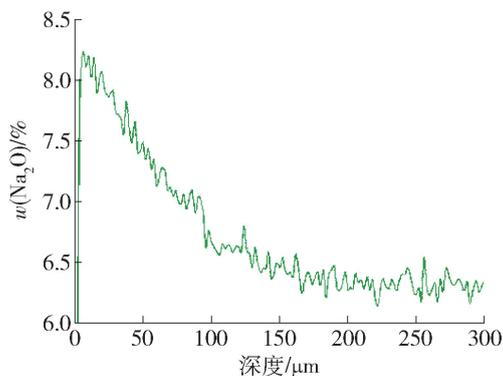


图7 玻璃一步法化学强化后 Na_2O 质量分数^[45]

Fig. 7 Na_2O content after chemically strengthening of glass by one-step method^[45]

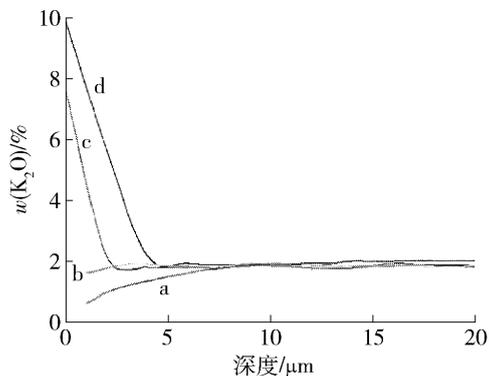


图8 玻璃二步法化学强化后 K_2O 质量分数^[45]

Fig. 8 K_2O content after chemically strengthening of glass two-step method^[45]

4 结论

1) 二步法化学强化工艺对于超薄玻璃的 DOL

提高有益,可抑制冲击作用时微裂纹向玻璃内部延伸与拓展,有助于玻璃抗冲击性能提高.

2) 碱铝硅酸盐玻璃体系是二步法化学强化较佳的玻璃体系,碱铝硅酸盐玻璃中 Al_2O_3 的质量分数增加,其化学强化参数 (CS、DOL) 提高,在碱铝硅酸盐体系中添加 Li_2O 、 MgO 、 ZrO_2 等有利于化学强化性能改善.

3) 二步法化学强化工艺中,玻璃中是否含有 Li_2O 对于 ESP 玻璃影响较大,不含 Li_2O 的玻璃二步法化学强化后,ESP 玻璃表面的 CS 较第1步强化会有所减小,最大值应力值向玻璃内部迁移,阻止了玻璃微裂纹向内部扩展的趋势;含 Li_2O 的玻璃二步法化学强化后,玻璃表面 CS 与 DOL 同时增加,2 种强化方式机理完全不同.

5 展望

目前,通过不断改进玻璃网络结构,扩大离子交换通道,增加并引入可被交换离子绝对数量和种类,来增加压应力层大小和深度以实现超薄玻璃增强的方式已发展到一个相对较高水平,继续探索和挖掘的空间相对有限;相反,通过化学强化工艺调整实现一定压应力和深度,通过提高玻璃内本征力学强度的方式,在现有锂铝硅酸盐 ($\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$) 玻璃强度的基础上实现跨越式提升,一定会是屏幕保护玻璃(或称碱铝硅酸盐玻璃、高铝硅酸盐玻璃、高强玻璃等)行业发展的必然趋势. 当前,化学强化玻璃仍以碱铝硅酸盐玻璃体系为主,可添加有利于化学强化的成分,但该类玻璃二步法离子交换工艺存在管控难度大、成本高的问题,也是无法回避的现实问题,不利于可持续发展. 从工艺上看,相同玻璃进行二步法化学强化时,强化工艺主要受3个方面的影响:熔盐配比、强化温度和强化时间,不同玻璃体系需要调配不同的熔盐比例、强化温度和强化时间,增加了工艺的复杂性. 从成本上看,随着碱铝硅酸盐玻璃本征力学强度进一步提高,空间结构的进一步增大,一步法化学强化已经达到相对较高水平,田英良等^[46]采用含锆高碱铝硅酸盐玻璃经过一步法化学强化后,其 CS 为 $800 \sim 1\,200\text{ MPa}$, DOL 为 $35 \sim 120\text{ }\mu\text{m}$,能与二步法化学强化后的产品媲美,而达到这样的效果仅采用一步法化学强化工艺就可实现,节省了第2步化学强化所需的时间、能源和原料,生产成本与强化时间均小于经过二步法化学强化工艺. 综上所述,化学强化工艺必然回归到一步法二元离子交换,这将是未来的一个重要发展趋势.

参考文献:

- [1] 何峰, 马强, 宋培煜, 等. 离子交换工艺对 ESP 玻璃的影响[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(1): 288-295.
HE F, MA Q, SONG P Y, et al. Effect of ion exchange process on ESP glass[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2017, 36(1): 288-295. (in Chinese)
- [2] 肖子凡. 高强钠钙铝硅系浮法玻璃组成、结构及性能的研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2014: 4-8.
XIAO Z F. Research on composition, structure and properties of high strength float glass of $\text{Na}_2\text{O-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2014: 4-8. (in Chinese)
- [3] 李要辉, 傅国英, 成惠峰, 等. 锂铝硅微晶玻璃自增强机制分析及表面强化技术进展[J]. 材料科学与工程学报, 2012, 30(1): 140-144.
LI Y H, FU G Y, CHENG H F, et al. Self-reinforced mechanism of lithium aluminosilicate glass-ceramics and the progress of surface strengthening technology [J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2012, 30(1): 140-144. (in Chinese)
- [4] GRIFFITH A A. The phenomena of rupture and flow in solids [J]. Phil Trans Roy Soc, 1920, A221: 163-198.
- [5] GRIFFITH A A. Theory of rupture [C] // Proceedings of the First International Conference for Applied Mechanics. Delft: International Congress for Applied Mechanics, 1924: 55-63.
- [6] SGLAVO V M, PREZZI A, ALESSANDRINI M. Processing of glasses with engineered stress profiles [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004, 344(1): 73-78.
- [7] 刘永华, 祖成奎, 包亦望, 等. 无碱铝硅酸盐钢化玻璃的安全性评价[J]. 硅酸盐通报, 2011, 30(6): 1264-1267.
LIU Y H, ZU C K, BAO Y W, et al. Safety evaluation of alkali-free alumina silicate glass[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2011, 30(6): 1264-1267. (in Chinese)
- [8] ABRAMS M B, GREEN D J. Prediction of crack propagation and fracture in residually stressed glass as a function of the stress profile and flaw size distribution[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2006, 26(13): 2677-2684.
- [9] GLASS S J, BEAUCHAMP E K, NEWTON C, et al. Strength, fracture behavior and stress profiles for engineered stress profile (ESP) glass [C] // 102nd Annual Meeting of the American Ceramic Society. St. Louis: American Ceramic Society, 2000: 46-52.
- [10] 赵国华, 马婧, 田纯祥. 影响化学钢化玻璃强度的因素[J]. 玻璃, 2009, 36(4): 31-34.
ZHAO G H, MA J, TIAN C X. Factors affecting the strength of chemically tempered glass[J]. Glass, 2009, 36(4): 31-34. (in Chinese)
- [11] 许杰, 吴云龙, 赵芳红. 工程应力分布玻璃研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(12): 2135-2141.
XU J, WU Y L, ZHAO F H. Influence factors of chemical strengthening glass strength [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2009, 37(12): 2135-2141. (in Chinese)
- [12] MEAGLES J E. Method for production of glass article having increased mechanical strength: US3395998 [P]. 1968-08-06.
- [13] 刘志海, 胡桂萍. 钢化玻璃发展现状及趋势[J]. 玻璃, 2004, 31(2): 49-52.
LIU Z H, HU G P. Development status and trend of tempered glass[J]. Glass, 2004, 31(2): 49-52. (in Chinese)
- [14] CHISHOLM R S, SLEIGHTER G E, EMSBERGER F. Method of strengthening glass by ion exchange and article made therefrom filed: US3533858 [P]. 1963-06-07.
- [15] EPPLER R A, GARFIKEL H M. Method of treating thermal conductivity detector filaments to avoid baseling drift: US3533858 [P]. 1970-10-13.
- [16] MARUSAK F J. Double ion exchange method for making glass article: US3410673A [P]. 1964-11-16.
- [17] ABRAMS M B, GREEN D J. GLASS S J. . Fracture behavior of engineered stress profile soda lime silicate glass[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2003, 321(1/2): 10.
- [18] 张保军, 许杰, 赵芳红, 等. 变温两步法离子交换提高玻璃强度及降低强度分散性的方法以及一种增强玻璃: CN101921068A [P]. 2010-12-22.
- [19] 田英良, 李俊杰, 杨宝瑛, 等. 化学增强型超薄碱铝硅酸盐玻璃发展概况与展望 [J]. 燕山大学学报, 2017, 41(4): 283-292.
TIAN Y L, LI J J, YANG B Y, et al. Development and prospect of chemically strengthened ultra-thin alkali alumina silicate glass[J]. Journal of Yanshan University, 2017, 41(4): 283-292. (in Chinese)
- [20] 王沛钊. 浮法超薄玻璃化学钢化的研究进展[J]. 建材世界, 2017, 38(2): 1-6.
WANG P Z. Review on chemical tempering of float ultra-thin glass [J]. The World of Building Materials, 2017, 38(2): 1-6. (in Chinese)
- [21] 程金树, 赵薇, 肖子凡. 化学增强铝硅酸盐玻璃扩散性能研究[J]. 武汉理工大学学报, 2012, 34(5): 10-14.
CHENG J S, ZHAO W, XIAO Z F. The diffusion performance of potassium and sodium in ion exchanged aluminum silicates glass [J]. Wuhan University of Technology, 2012, 34(5): 10-14. (in Chinese)
- [22] 姜良宝, 厉蕾, 张官理, 等. 化学强化铝硅酸盐玻璃

- 研究进展[J]. 材料工程, 2014(10): 106-112.
- JIANG L B, LI L, ZHANG G L, et al. Progress in research on chemical strengthened aluminosilicate glass [J]. Journal of Materials Engineering, 2014(10): 106-112. (in Chinese)
- [23] 邹世锋, 姜宏, 赵会峰, 等. 玻璃中 Al_2O_3 含量对离子交换增强性能的影响[J]. 材料科学与工程学报, 2014, 32(1): 107-111.
- ZHOU S F, JIANG H, ZHAO H F, et al. Effect of Al_2O_3 content on performance of ion-exchanged strengthening [J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2014, 32(1): 107-111. (in Chinese)
- [24] 田英良, 孙诗兵, 郭现龙, 等. 一种适合化学钢化的高碱镁铝硅酸盐玻璃: CN102173580A[P]. 2011-09-07.
- [25] 田英良, 孙诗兵, 张港, 等. 锆质铝硅酸盐玻璃: CN101575167[P]. 2009-11-11.
- [26] ZENG H, WANG L, YE F, et al. Mechanical-structural investigation of chemical strengthening aluminosilicate glass through introducing phosphorus pentoxide [J]. Frontiers in Materials, 2016(3): 53.
- [27] SHEN J W, GREEN D J, PANTANO C G. Control of concentration profiles in two step ion exchanged glasses [J]. Physics and Chemistry of Glasses, 2003, 44(4): 284-292.
- [28] CHATELIER H L. Recherches expérimentales et théoriques sur les équilibres chimiques[M]. [S. l.]: Ann Mines 13, 1888: 200.
- [29] TOPLIS M J, SCHALLER T. A ^{31}P MAS NMR study of glasses in the system $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2-y\text{P}_2\text{O}_5$ [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1998, 224(1): 57-68.
- [30] 田英良, 程金树, 朱满康, 等. 高碱铝硅酸盐玻璃高温电阻特性[J]. 北京工业大学学报, 2014, 40(1): 127-130.
- TIAN Y L, CHENG J S, ZHU M K, et al. High temperature resistance of high alkali aluminosilicate glasses [J]. Journal of Beijing university of technology, 2014, 40(1): 127-130. (in Chinese)
- [31] 刘永华, 祖成奎, 赵慧峰, 等. 一种超薄锂铝硅酸盐玻璃的增强方法: CN101428962[P]. 2009-05-13.
- [32] SHEN J W, GREEN D J. Prediction of stress profiles in ion exchanged glasses [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004, 344(1/2): 79-87.
- [33] GREEN D J, TANDON R, SGLAVO V M. Crack arrest and multiple cracking in glass through the use designed residual stress profiles[J]. Science, 1999, 283(5406): 1294-1296.
- [34] GREEN D J. Critical parameters in the processing of engineered stress profile glasses [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2003, 316(1): 35.
- [35] 宋培煜, 庞欢欣, 马强, 等. 第二步离子交换时间对钠铝硅系统力学敏感玻璃的影响[J]. 硅酸盐通报, 2016, 35(7): 1985-1989.
- SONG P Y, PANG H X, MA Q, et al. Effect of mechanical sensitivity glass of sodium aluminum silicon system by the second step of ion exchange time [J]. Bulletin of The Chinese Ceramic Society, 2016, 35(7): 1985-1989. (in Chinese)
- [36] SGLAVO V M, PREZZI A, ZANDONELLA T. Engineered stress-profile silicate glass: high strength material insensitive to surface defects and fatigue [J]. Advanced Engineering Materials, 2004, 6(5): 344-349.
- [37] 朱雷波. 平板玻璃深加工学[M]. 武汉: 武汉工业大学出版社, 2002: 100-105.
- [38] Corning Gorilla. Glass product information sheet [EB/OL]. [2016-07-30]. <http://www.corninggorillaglass.com/>.
- [39] SHEN J W, GREEN D J, TRESSLER R E, et al. Stress relaxation of a soda lime silicate glass below the glass transition temperature [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2003, 324(3): 277-288.
- [40] FU A I, MAURO J C. Mutual diffusivity, network dilation and salt bath poisoning effects in ion-exchanged glass [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2013, 363(1): 199-204.
- [41] 何峰, 李玉辉, 谢峻林, 等. 一种等温两步离子交换制备力学敏感玻璃的方法: CN104743867A[P]. 2015-07-01.
- [42] 打破国际垄断超高强度中国凯丽玻璃面市 [EB/OL]. [2017-11-22]. <http://wemedia.ifeng.com/38096796/wemedia.shtml>.
- [43] GL KAILLY 6. Glass product information sheet [EB/OL]. [2017-11-20]. http://www.wonderinno.com/product_show.aspx?CateID=284&ProId=64.
- [44] 邹世锋. 铝硅酸盐玻璃离子交换增强行为的研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2014: 45-46.
- ZOU S F. The study on ion-exchange strengthened behavior of aluminosilicate glass [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2014: 45-46. (in Chinese)
- [45] 戈麦斯, 兰伯森, 莫伦纳. 强化玻璃的二步法: CN103068759A[P]. 2013-04-24.
- [46] 田英良, 杨宝瑛, 孙诗兵, 等. 一种含有氧化铝和氧化锆的碱硅玻璃: CN107540211A[P]. 2018-01-05.