



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107298528 B

(45)授权公告日 2019.08.30

(21)申请号 201710527909.6

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2017.06.30

*C03C 3/112*(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

*C03C 3/11*(2006.01)

申请公布号 CN 107298528 A

*C03C 3/093*(2006.01)

(43)申请公布日 2017.10.27

*C03C 3/066*(2006.01)

*C03C 1/00*(2006.01)

(73)专利权人 东旭科技集团有限公司

审查员 牛文婧

地址 100075 北京市丰台区科学城海鹰路9

号2号楼266室(园区)

专利权人 东旭集团有限公司

(72)发明人 张广涛 李青 王俊峰 徐兴军

闫冬成 王丽红 郑权

(74)专利代理机构 北京润平知识产权代理有限

公司 11283

代理人 蒲琳 严政

权利要求书2页 说明书12页

(54)发明名称

铝硼硅酸盐玻璃及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明涉及玻璃制造领域,公开了一种铝硼硅酸盐玻璃及其制备方法和应用,以所述玻璃的组成中各组分的总重量为基准,该玻璃的组成包括:33-60wt%的SiO<sub>2</sub>、3-10wt%的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、10-30wt%的B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、1-15wt%的ZnO+TiO<sub>2</sub>+Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和7-27wt%的碱土金属氧化物RO,其中,RO为MgO、CaO、SrO和BaO中的至少一种,0.001wt%≤Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>≤1wt%。本发明的铝硼硅酸盐玻璃具有低密度、高折射率、低热膨胀系数、高热稳定性、高柔韧性且易于弯曲等特点。

1. 一种铝硼硅酸盐玻璃,其特征在于,以所述玻璃的组成中各组分的总重量为基准,该玻璃的组成包括:33-60wt%的 $\text{SiO}_2$ 、3-10wt%的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、10-30wt%的 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、1-15wt%的 $\text{ZnO}+\text{TiO}_2+\text{Sc}_2\text{O}_3$ 和7-27wt%的碱土金属氧化物 $\text{R}_0$ ,其中, $\text{R}_0$ 为 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 和 $\text{BaO}$ 中的至少一种, $0.001\text{wt}\% \leq \text{Sc}_2\text{O}_3 \leq 1\text{wt}\%$ 。

2. 根据权利要求1所述的铝硼硅酸盐玻璃,其特征在于,以所述玻璃的组成中各组分的总重量为基准,该玻璃的组成中各组分的含量按重量百分比计算满足: $(\text{MgO}+\text{BaO}) / (\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}) > 0.6$ 。

3. 根据权利要求1所述的铝硼硅酸盐玻璃,其特征在于,以所述玻璃的组成中各组分的总重量为基准,该玻璃的组成中各组分的含量按重量百分比计算满足: $\text{ZnO} / (\text{ZnO}+\text{TiO}_2+\text{Sc}_2\text{O}_3) > 0.6$ 。

4. 根据权利要求1所述的铝硼硅酸盐玻璃,其特征在于,以所述玻璃的组成中各组分的总重量为基准,该玻璃的组成中各组分的含量按重量百分比计算满足: $0.1\text{wt}\% \leq \text{Sc}_2\text{O}_3 \leq 0.7\text{wt}\%$ 。

5. 根据权利要求1所述的铝硼硅酸盐玻璃,其特征在于,以所述玻璃的组成中各组分的总重量为基准,该玻璃的组成中各组分的含量按重量百分比计算满足: $40\text{wt}\% \leq \text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 65\text{wt}\%$ 。

6. 根据权利要求1-5中任意一项所述的铝硼硅酸盐玻璃,其特征在于,以所述玻璃的组成中各组分的总重量为基准,该玻璃的组成中各组分的含量按重量百分比计算满足:脆性系数 $D$ 为0-1,其中, $D$ 值由下式计算得出:

$$D = P_1 * \text{SiO}_2 + 2.0 * \text{B}_2\text{O}_3 - 2.0 * (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO}) + 0.5 * \text{SrO} + 1.0 * (\text{MgO} + \text{BaO} + \text{ZnO} + \text{TiO}_2 + \text{Sc}_2\text{O}_3) - 4 * \Sigma Q$$

其中, $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Sc}_2\text{O}_3$ 各自表示该组分占总组成的重量百分比, $\Sigma Q$ 表示组成中除 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Sc}_2\text{O}_3$ 之外其他组分的重量百分比之和,且 $33\text{wt}\% \leq \text{SiO}_2 \leq 54\text{wt}\%$ 时, $P_1$ 取值为0.2, $54\text{wt}\% < \text{SiO}_2 \leq 60\text{wt}\%$ 时, $P_1$ 取值为-0.5。

7. 根据权利要求6所述的铝硼硅酸盐玻璃,其特征在于,以所述玻璃的组成中各组分的总重量为基准,该玻璃的组成中各组分的含量按重量百分比计算满足:脆性系数 $D$ 为0.2-0.8。

8. 根据权利要求7所述的铝硼硅酸盐玻璃,其特征在于,以所述玻璃的组成中各组分的总重量为基准,该玻璃的组成中各组分的含量按重量百分比计算满足:脆性系数 $D$ 为0.3-0.6。

9. 根据权利要求1-5中任意一项所述的铝硼硅酸盐玻璃,其特征在于,所述铝硼硅酸盐玻璃的密度小于 $3\text{g}/\text{cm}^3$ ;折射率 $n_D$ 大于1.52;50-350°C范围内的热膨胀系数低于 $45 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 。

10. 根据权利要求9所述的铝硼硅酸盐玻璃,其特征在于,所述铝硼硅酸盐玻璃的密度为 $2.43-2.68\text{g}/\text{cm}^3$ ;折射率 $n_D$ 满足 $1.52 < n_D < 1.55$ ;50-350°C范围内的热膨胀系数为 $29 \times 10^{-7}/^\circ\text{C} - 41 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 。

11. 根据权利要求1-5中任意一项所述的铝硼硅酸盐玻璃,其特征在于,厚度 $\leq 0.5\text{mm}$ 的铝硼硅酸盐玻璃的弯曲系数 $C_R$ 满足: $0 < C_R < 0.5$ ,其中, $C_R$ 值由下式计算得出:

$$C_R = (R * \sigma) / (E * d)$$

其中, E为所述铝硼硅酸盐玻璃的杨氏模量, 单位为MPa; d为所述铝硼硅酸盐玻璃的厚度, 单位为mm; R为所述铝硼硅酸盐玻璃发生弯曲时的最小曲率半径, 单位为mm;  $\sigma$ 为所述铝硼硅酸盐玻璃的曲率半径为R时的曲应力, 单位为MPa。

12. 根据权利要求11所述的铝硼硅酸盐玻璃, 其特征在于, 厚度 $\leq 0.5$ mm的铝硼硅酸盐玻璃的弯曲系数 $C_R$ 满足:  $0 < C_R < 0.45$ 。

13. 根据权利要求12所述的铝硼硅酸盐玻璃, 其特征在于, 厚度 $\leq 0.5$ mm的铝硼硅酸盐玻璃的弯曲系数 $C_R$ 满足:  $0 < C_R < 0.4$ 。

14. 根据权利要求1-5中任意一项所述的铝硼硅酸盐玻璃, 其特征在于, 所述铝硼硅酸盐玻璃的应变点温度高于 $680^\circ\text{C}$ , 和/或

所述铝硼硅酸盐玻璃的成型温度 $T_4$ 与液相线温度 $T_1$ 之间的差值大于 $100^\circ\text{C}$ , 和/或  
所述铝硼硅酸盐玻璃的杨氏模量小于80GPa。

15. 一种制备铝硼硅酸盐玻璃的方法, 其特征在于, 该方法包括: 根据权利要求1-14中任意一项所述的铝硼硅酸盐玻璃的组成提供原料组合物, 将所述原料组合物依次进行熔融处理、成型处理、退火处理和机械加工处理。

16. 根据权利要求15所述的方法, 其特征在于, 该方法还包括对机械加工处理得到的产物进行二次熔融拉薄处理。

17. 根据权利要求16所述的方法, 其特征在于, 控制所述机械加工处理或者所述二次熔融拉薄处理的条件以制备厚度小于0.1mm的玻璃。

18. 权利要求15-17中任意一项所述的方法制备得到的铝硼硅酸盐玻璃。

19. 权利要求1-14、18中任意一项所述的铝硼硅酸盐玻璃在制备显示器件和/或太阳能电池中的应用。

20. 根据权利要求19所述的应用, 其特征在于, 所述应用为在制备平板显示产品的衬底玻璃基板材料和/或屏幕表面保护用玻璃膜层材料、柔性显示产品的衬底玻璃基板材料和/或表面封装玻璃材料和/或屏幕表面保护用玻璃膜层材料、柔性太阳能电池的衬底玻璃基板材料中的应用。

## 铝硼硅酸盐玻璃及其制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及玻璃制造领域,具体涉及一种铝硼硅酸盐玻璃及其制备方法和应用。

### 背景技术

[0002] 随着智能手机与平板电脑的普及,开启了智能移动的时代。以往的手机局限在通讯功能,但目前包括智能手机与平板电脑的智能设备的性能已与笔记本接近,让人们凭借无线通信的方便性无时无刻不在执行及享受较高层次的商务及娱乐活动。在这样的趋势下,对显示器性能要求也不断提高,尤其是对移动智能设备的画面质量、在户外的可视性能要求也正在提升,同时为了减轻手持式设备的使用负担,重量变轻、厚度变薄成为不可避免的大趋势。在这种发展潮流引导下,显示面板正在向低密度、轻薄化、超高清显示的方向发展,面板制程工艺向更高处理温度发展;同时单片玻璃经过工艺处理,厚度达到0.25mm、0.2mm、0.1mm甚至更薄。但是随着玻璃基板厚度大幅减小,显示面板成盒后的机械强度大幅降低,抗跌落冲击性能受到严重挑战,面板制程中Bending测试失效问题时有发生。因此,提高基板玻璃材料柔韧性、降低玻璃材料脆性是料方研究过程中的重要课题之一。

[0003] 在柔性显示领域,柔性显示器件主要由基板、中间显示介质、封装三层组成。基板衬底材料可由玻璃、有机聚合物、金属等材料制得,目前来说各有优劣,尚无完美解决强度与韧性统一的方案。有机聚合物柔性衬底具有成本低、易制造等优点,但在热稳定性、水氧阻隔性等方面存在较大限制,例如优化的聚酰亚胺(Polyimide,简称PI)具有超过400℃的高温耐受性,但是仍无法满足LTPS工艺中600℃高温制程的要求;另一方面,为了达到OLED材料需要的水氧阻隔要求,需要使用成本高昂的薄膜封装工艺。与柔性材料如聚合物或金属箔相比,厚度<0.1mm的超薄玻璃是一种配方高度优化的玻璃材料,其阻隔水汽和氧气的性能优异,具有优良的耐化性和机械性能,还具有较低的热膨胀和较高的热稳定性。它最大的优势是在于镀膜技术的成熟性和兼容性。目前主流AMLCD、AMOLED均在玻璃基板上制作TFT,相关技术、设备和产业链已非常成熟,兼容性非常理想,必将大大降低生产成本,虽然柔性玻璃基板存在无法折叠的问题,但并非所有应用场景均需要折叠器件。非折叠柔性光电器件仍有大量应用需求,例如固定曲面的高像素密度光电显示器件等。一方面,提供耐热性高的柔性玻璃基板有利于LTPS等技术顺利实施,可适应高清柔性显示器件的制备需求。作为柔性玻璃衬底使用的玻璃材料,其热稳定性应该足够的高,例如,应变点可以超过640℃、660℃,甚至680℃。另一方面,作为脆性材料的超薄玻璃,降低其脆性、扩大其优势仍是在料方层面需要突破的问题,例如,可以通过组分改良提高其柔韧性和弯曲性能。同时,在不显著增加制造成本且不显著降低透过率的前提下,适当提高玻璃基板的折射率,有利于OLED照明或显示器件的光取出效率和综合显示效果。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的是为了克服现有技术存在的上述问题,提供一种铝硼硅酸盐玻璃及其制备方法和应用,本发明的铝硼硅酸盐玻璃具有低密度、高折射率、低热膨胀系数、高热

稳定性、高柔韧性且易于弯曲等特点。

[0005] 为了实现上述目的,第一方面,本发明提供了一种铝硼硅酸盐玻璃,以所述玻璃的组成中各组分的总重量为基准,该玻璃的组成包括:33-60wt%的SiO<sub>2</sub>、3-10wt%的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、10-30wt%的B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、1-15wt%的ZnO+TiO<sub>2</sub>+Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和7-27wt%的碱土金属氧化物RO,其中,RO为MgO、CaO、SrO和BaO中的至少一种,0.001wt%≤Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>≤1wt%。

[0006] 优选地,以所述玻璃的组成中各组分的总重量为基准,该玻璃的组成中各组分的含量按重量百分比计算满足:(MgO+BaO)/(MgO+CaO+SrO+BaO)>0.6。

[0007] 优选地,以所述玻璃的组成中各组分的总重量为基准,该玻璃的组成中各组分的含量按重量百分比计算满足:ZnO/(ZnO+TiO<sub>2</sub>+Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)>0.6。

[0008] 优选地,以所述玻璃的组成中各组分的总重量为基准,该玻璃的组成中各组分的含量按重量百分比计算满足:0.1wt%≤Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>≤0.7wt%。

[0009] 优选地,以所述玻璃的组成中各组分的总重量为基准,该玻璃的组成中各组分的含量按重量百分比计算满足:40wt%≤SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>≤65wt%。

[0010] 优选地,以所述玻璃的组成中各组分的总重量为基准,该玻璃的组成中各组分的含量按重量百分比计算满足:脆性系数D为0-1,进一步优选为0.2-0.8,更进一步优选为0.3-0.6,其中,D值由下式计算得出:

[0011] 
$$D = P_1 * SiO_2 + 2.0 * B_2O_3 - 2.0 * (Al_2O_3 + CaO) + 0.5 * SrO + 1.0 * (MgO + BaO + ZnO + TiO_2 + Sc_2O_3) - 4 * \Sigma Q$$

[0012] 其中, SiO<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、CaO、SrO、BaO、ZnO、TiO<sub>2</sub>、Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>各自表示该组分占总组成的重量百分比,ΣQ表示组成中除SiO<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、CaO、SrO、BaO、ZnO、TiO<sub>2</sub>、Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>之外其他组分的重量百分比之和,且33wt%≤SiO<sub>2</sub>≤54wt%时,P<sub>1</sub>取值为0.2,54wt%<SiO<sub>2</sub>≤60wt%时,P<sub>1</sub>取值为-0.5。

[0013] 优选地,所述铝硼硅酸盐玻璃的密度小于3g/cm<sup>3</sup>,进一步优选为2.43-2.68g/cm<sup>3</sup>;折射率n<sub>D</sub>大于1.52,进一步优选地,1.52<n<sub>D</sub><1.55;50-350℃范围内的热膨胀系数低于45×10<sup>-7</sup>/℃,进一步优选为29×10<sup>-7</sup>/℃-41×10<sup>-7</sup>/℃。

[0014] 优选地,厚度≤0.5mm的铝硼硅酸盐玻璃的弯曲系数C<sub>R</sub>满足:0<C<sub>R</sub><0.5,进一步优选地,0<C<sub>R</sub><0.45,更进一步优选地,0<C<sub>R</sub><0.4,其中,C<sub>R</sub>值由下式计算得出:

[0015] 
$$C_R = (R * \sigma) / (E * d)$$

[0016] 其中,E为所述铝硼硅酸盐玻璃的杨氏模量,单位为MPa;d为所述铝硼硅酸盐玻璃的厚度,单位为mm;R为所述铝硼硅酸盐玻璃发生弯曲时的最小曲率半径,单位为mm;σ为所述铝硼硅酸盐玻璃的曲率半径为R时的曲应力,单位为MPa。

[0017] 优选地,所述铝硼硅酸盐玻璃的应变点温度高于680℃。

[0018] 优选地,所述铝硼硅酸盐玻璃的成型温度T<sub>4</sub>与液相线温度T<sub>1</sub>之间的差值大于100℃。

[0019] 优选地,所述铝硼硅酸盐玻璃的杨氏模量小于80GPa。

[0020] 第二方面,本发明提供了一种制备铝硼硅酸盐玻璃的方法,该方法包括:根据本发明所述的铝硼硅酸盐玻璃的组成提供原料组合物,将所述原料组合物依次进行熔融处理、成型处理、退火处理和机械加工处理。

[0021] 优选地,该方法还包括对机械加工处理得到的产物进行二次熔融拉薄处理。

[0022] 进一步优选地,控制所述机械加工处理或者所述二次熔融拉薄处理的条件以制备厚度小于0.1mm的玻璃。

[0023] 第三方面,本发明提供了上述方法制备得到的铝硼硅酸盐玻璃。

[0024] 第四方面,本发明提供了本发明所述的铝硼硅酸盐玻璃在制备显示器件和/或太阳能电池中的应用,优选为在制备平板显示产品的衬底玻璃基板材料和/或屏幕表面保护用玻璃膜层材料、柔性显示产品的衬底玻璃基板材料和/或表面封装玻璃材料和/或屏幕表面保护用玻璃膜层材料、柔性太阳能电池的衬底玻璃基板材料中的应用及在其他需要热稳定性高、柔韧性高、易于弯曲玻璃材料的应用领域中的应用。

[0025] 本发明的玻璃料方,为一种具有良好柔韧性的玻璃料方,属于铝硼硅酸盐玻璃体系,适用于浮法、溢流法、压延法、下拉法等各种常规玻璃制造方法,用于生产厚度 $>0.1\text{mm}$ 的平板玻璃或厚度 $<0.1\text{mm}$ 的柔性玻璃(即一次成型法得到厚度 $<0.1\text{mm}$ 的柔性玻璃),或者适用于二次熔融拉薄的方法用于生产厚度 $<0.1\text{mm}$ 的柔性玻璃。本发明的玻璃具有较高的应变点,密度低、折射率高、热膨胀系数低、热稳定性高、柔韧性高且易于弯曲,适合进行大规模工业生产。

[0026] 本发明的其它特征和优点将在随后的具体实施方式部分予以详细说明。

### 具体实施方式

[0027] 在本文中所披露的范围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,这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

[0028] 第一方面,本发明提供了一种铝硼硅酸盐玻璃,以所述玻璃的组成中各组分的总重量为基准,该玻璃的组成包括:33-60wt%的 $\text{SiO}_2$ 、3-10wt%的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、10-30wt%的 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、1-15wt%的 $\text{ZnO}+\text{TiO}_2+\text{Sc}_2\text{O}_3$ 和7-27wt%的碱土金属氧化物R0,其中,R0为 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 和 $\text{BaO}$ 中的至少一种, $0.001\text{wt}\% \leq \text{Sc}_2\text{O}_3 \leq 1\text{wt}\%$ 。

[0029] 优选情况下,以所述玻璃的组成中各组分的总重量为基准,该玻璃的组成中各组分的含量按重量百分比计算满足: $(\text{MgO}+\text{BaO}) / (\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}) > 0.6$ 。

[0030] 优选情况下,以所述玻璃的组成中各组分的总重量为基准,该玻璃的组成中各组分的含量按重量百分比计算满足: $\text{ZnO} / (\text{ZnO}+\text{TiO}_2+\text{Sc}_2\text{O}_3) > 0.6$ 。

[0031] 优选情况下,以所述玻璃的组成中各组分的总重量为基准,该玻璃的组成中各组分的含量按重量百分比计算满足: $0.1\text{wt}\% \leq \text{Sc}_2\text{O}_3 \leq 0.7\text{wt}\%$ 。

[0032] 优选情况下,以所述玻璃的组成中各组分的总重量为基准,该玻璃的组成中各组分的含量按重量百分比计算满足: $40\text{wt}\% \leq \text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 65\text{wt}\%$ 。

[0033] 优选情况下,以所述玻璃的组成中各组分的总重量为基准,该玻璃的组成中各组分的含量按重量百分比计算满足:脆性系数D为0-1,进一步优选为0.2-0.8,更进一步优选为0.3-0.6,其中,D值由下式计算得出:

[0034] 
$$D = P_1 * \text{SiO}_2 + 2.0 * \text{B}_2\text{O}_3 - 2.0 * (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO}) + 0.5 * \text{SrO} + 1.0 * (\text{MgO} + \text{BaO} + \text{ZnO} + \text{TiO}_2 + \text{Sc}_2\text{O}_3) - 4 * \Sigma Q$$

[0035] 其中, $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Sc}_2\text{O}_3$ 各自表示该组分占总组

成的重量百分比,  $\Sigma Q$ 表示组成中除 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Sc}_2\text{O}_3$ 之外其他组分的重量百分比之和,且 $33\text{wt}\% \leq \text{SiO}_2 \leq 54\text{wt}\%$ 时, $P_1$ 取值为0.2, $54\text{wt}\% < \text{SiO}_2 \leq 60\text{wt}\%$ 时, $P_1$ 取值为-0.5。

[0036] 优选情况下,所述铝硼硅酸盐玻璃的密度小于 $3\text{g}/\text{cm}^3$ ,进一步优选为 $2.43\text{--}2.68\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0037] 优选情况下,所述铝硼硅酸盐玻璃的折射率 $n_D$ 大于1.52,进一步优选地, $1.52 < n_D < 1.55$ 。

[0038] 优选情况下,所述铝硼硅酸盐玻璃的 $50\text{--}350^\circ\text{C}$ 范围内的热膨胀系数低于 $45 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ ,进一步优选为 $29 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ – $41 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 。

[0039] 优选情况下,厚度 $\leq 0.5\text{mm}$ 的铝硼硅酸盐玻璃的弯曲系数 $C_R$ 满足: $0 < C_R < 0.5$ ,进一步优选地, $0 < C_R < 0.45$ ,更进一步优选地, $0 < C_R < 0.4$ ,其中, $C_R$ 值由下式计算得出:

$$[0040] \quad C_R = (R * \sigma) / (E * d)$$

[0041] 其中, $E$ 为所述铝硼硅酸盐玻璃的杨氏模量,单位为 $\text{MPa}$ ;  $d$ 为所述铝硼硅酸盐玻璃的厚度,单位为 $\text{mm}$ ;  $R$ 为所述铝硼硅酸盐玻璃发生弯曲时的最小曲率半径,单位为 $\text{mm}$ ;  $\sigma$ 为所述铝硼硅酸盐玻璃的曲率半径为 $R$ 时的曲应力,单位为 $\text{MPa}$ 。其中, $C_R$ 值越小,玻璃柔韧性越强、可弯曲性越强。

[0042] 优选情况下,本发明的铝硼硅酸盐玻璃的应变点温度高于 $680^\circ\text{C}$ 。

[0043] 优选情况下,本发明的铝硼硅酸盐玻璃的成型温度 $T_4$ 与液相线温度 $T_1$ 之间的差值大于 $100^\circ\text{C}$ 。其中, $T_4$ 为 $40000\text{P}$ 粘度对应的成型温度。

[0044] 优选情况下,本发明的铝硼硅酸盐玻璃的杨氏模量小于 $80\text{GPa}$ 。

[0045] 优选情况下,本发明的铝硼硅酸盐玻璃的透过率在 $91\%$ 以上。

[0046] 第二方面,本发明提供了一种制备铝硼硅酸盐玻璃的方法,该方法包括:根据本发明所述的铝硼硅酸盐玻璃的组成提供原料组合物,将所述原料组合物依次进行熔融处理、成型处理、退火处理和机械加工处理。

[0047] 其中,具体地,本发明还提供了一种原料组合物,以该组合物的重量为基准,以氧化物计,该组合物含有 $33\text{--}60\text{wt}\%$ 的 $\text{SiO}_2$ 、 $3\text{--}10\text{wt}\%$ 的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $10\text{--}30\text{wt}\%$ 的 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $1\text{--}15\text{wt}\%$ 的 $\text{ZnO} + \text{TiO}_2 + \text{Sc}_2\text{O}_3$ 、 $7\text{--}27\text{wt}\%$ 的碱土金属氧化物 $R_0$ ,其中, $R_0$ 为 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 和 $\text{BaO}$ 中的至少一种, $0.001\text{wt}\% \leq \text{Sc}_2\text{O}_3 \leq 1\text{wt}\%$ 。

[0048] 本发明的原料组合物中, $\text{SiO}_2$ 作为构成网络结构的基质,其加入可提高玻璃的耐热性与化学耐久性,并使玻璃不易失透,对于玻璃化过程也有助益。然而过多的 $\text{SiO}_2$ 会使得熔融温度升高,脆性增加,不利于提高折射率 $n_D$ ,对生产工艺提出过高要求。本发明的发明人在研究中进一步发现,以质量百分比计, $\text{SiO}_2$ 的含量 $\geq 33\text{wt}\%$ 时,能够进一步提高制备得到的玻璃的机械性能、耐化学腐蚀性能;而含量过高则会降低玻璃柔韧性。因此,为了进一步提高制备得到的玻璃的综合性能并提高柔韧性,优选情况下,以该组合物的重量为基准,以氧化物计,以质量百分比计, $33\text{wt}\% \leq \text{SiO}_2 \leq 60\text{wt}\%$ 。进一步优选地,以质量百分比计, $33\text{wt}\% \leq \text{SiO}_2 \leq 54\text{wt}\%$ 。

[0049] 本发明的原料组合物中, $\text{B}_2\text{O}_3$ 作为构成铝硼硅酸盐玻璃的基质,能单独生成玻璃,其加入可提高玻璃的韧性,同时 $\text{B}_2\text{O}_3$ 也是良好的助溶剂,能大幅降低玻璃熔化温度,对于玻璃化过程也有助益; $\text{B}_2\text{O}_3$ 含量过高不利于热稳定性和折射率 $n_D$ 的提升。因此,综合考虑,以该

组合物的重量为基准,以氧化物计,以质量百分比计, $10\text{wt}\% \leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 30\text{wt}\%$ 。

[0050] 本发明的原料组合物中, $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的加入可促进网络连接的完整度,使玻璃耐热性大幅提升,但是同时会使玻璃结构趋于刚性,增加玻璃的脆性,且同时会导致玻璃易失透、高温表面张力及高温粘度过大,难以提高折射率 $n_D$ ,加大玻璃生产工艺难度等。因此,综合考虑,以该组合物的重量为基准,以氧化物计, $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的含量在3-10wt%范围内。

[0051] 本发明的原料组合物中,优选情况下,以该组合物的重量为基准,以氧化物计, $40\text{wt}\% \leq \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 65\text{wt}\%$ 。

[0052] 本发明的原料组合物中, $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 均属于碱土金属氧化物,它们的加入可有效降低玻璃的高温粘度从而提高玻璃的熔融性及成形性,并可提高玻璃的应变点和折射率 $n_D$ ,且 $\text{MgO}$ 、 $\text{BaO}$ 具有降低玻璃脆性的特点。其含量过多会使密度增加,裂纹、失透、分相的发生率均提高,而过多的 $\text{CaO}$ 不利于玻璃柔韧性的提升。因此,综合考虑,以该组合物的重量为基准,以氧化物计,以各组分的重量为基准,含有7-27wt%的碱土金属氧化物 $\text{RO}$ ,其中 $\text{RO} = \text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 中的任意一种或多种。优选地,以该组合物的重量为基准,以氧化物计, $(\text{MgO} + \text{BaO}) / (\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}) > 0.6$ 。

[0053] 本发明的原料组合物中, $\text{ZnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Sc}_2\text{O}_3$ 能够有效降低玻璃的高温粘度和析晶上限温度,在软化点以下有提升强度、硬度、增加玻璃的耐化学性、增加柔韧性、显著提升折射率 $n_D$ 的作用。但是过多的 $\text{ZnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Sc}_2\text{O}_3$ 不利于玻璃形成稳定性的提升。因此,综合考虑,以组合物的重量为基准,以氧化物计, $\text{ZnO} + \text{TiO}_2 + \text{Sc}_2\text{O}_3$ 的含量在1-15wt%范围内,优选地, $\text{ZnO} / (\text{ZnO} + \text{TiO}_2 + \text{Sc}_2\text{O}_3) > 0.6$ 。其中, $\text{Sc}_2\text{O}_3$ 可显著提升耐热性和折射率 $n_D$ ,同时在制成超薄玻璃时可提升玻璃弯曲性能,但是过多的 $\text{Sc}_2\text{O}_3$ 不利于提升玻璃形成稳定性,因此,综合考虑, $0.001\text{wt}\% \leq \text{Sc}_2\text{O}_3 \leq 1\text{wt}\%$ ,优选地, $0.1\text{wt}\% \leq \text{Sc}_2\text{O}_3 \leq 0.7\text{wt}\%$ 。

[0054] 本发明的原料组合物中,根据玻璃制备工艺的不同,组合物还可以含有作为玻璃熔融时的澄清剂,所述澄清剂优选为硫酸盐、硝酸盐、卤化物、氧化锡和氧化亚锡中的至少一种;以各组分的重量为基准,以氧化物计,澄清剂的含量不大于1wt%。对于澄清剂的具体选择没有特别的限定,可以为本领域常用的各种选择,例如硫酸盐可以为硫酸钡,硝酸盐可以为硝酸钡,卤化物可以为氯化钡和/或氟化钙。

[0055] 本领域技术人员应该理解的是,本发明的原料组合物中,组合物含有 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Sc}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 和 $\text{BaO}$ 是指该组合物含有含Si化合物、含B化合物、含Al化合物、含Zn化合物、含Ti化合物、含Sc化合物、含Mg化合物、含Ca化合物、含Sr化合物和含Ba化合物,如含前述各元素的碳酸盐、硝酸盐、硫酸盐、磷酸盐、碱式碳酸盐、氧化物等,且前述提及的各组分的含量均以各元素的氧化物计,具体的各元素的碳酸盐、硝酸盐、硫酸盐、磷酸盐、碱式碳酸盐、氧化物的选择为本领域技术人员所熟知,在此不再赘述。

[0056] 本发明的原料组合物中,利用其制备铝硼硅酸盐玻璃时,之所以能够使得玻璃具有前述优良的综合性能,主要归功于组合物中各组分之间的相互配合,尤其是 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Sc}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 之间的配合作用,更尤其是前述特定含量的各组分之间的相互配合。

[0057] 本发明的方法中,优选情况下,熔融处理的条件包括:温度低于 $1550^\circ\text{C}$ ,时间大于1h。本领域技术人员可以根据实际情况确定具体的熔融温度和熔融时间,此为领域技术人员所熟知,在此不再赘述。

[0058] 本发明的方法中,优选情况下,退火处理的条件包括:温度高于720℃,时间大于0.1h。本领域技术人员可以根据实际情况确定具体的退火温度和退火时间,此为领域技术人员所熟知,在此不再赘述。

[0059] 本发明的方法中,对于机械加工处理没有特别的限定,可以为领域常见的各种机械加工方式,例如可以为将退火处理得到的产物进行切割、研磨、抛光等。

[0060] 优选地,该方法还包括对机械加工处理得到的产物进行二次熔融拉薄处理,进一步优选地,控制所述机械加工处理或者所述二次熔融拉薄处理的条件以制备厚度小于0.1mm的玻璃。

[0061] 本发明的方法中,可以通过浮法、溢流法、下拉法等各种常规玻璃制造方法生产厚度大于0.1mm的平板玻璃或厚度小于0.1mm的柔性玻璃(即一次成型法得到厚度 $<0.1\text{mm}$ 的柔性玻璃),也可以通过二次熔融拉薄的方法生产厚度小于0.1mm的柔性玻璃。因此,该方法还可以包括对机械加工处理得到的产物进行二次熔融拉薄处理,制备得到厚度小于0.1mm的柔性玻璃。对于二次熔融拉薄处理的具体方法没有特别的限定,可以为领域常用的各种方法,例如,二次熔融拉薄处理的方法可以包括:通过浮法、溢流法、下拉法等玻璃制造方法生产厚度小于1mm的平板玻璃,将平板玻璃输送到二次拉伸成型装置供料口,以恰当的速率 $V_0\text{mm}/\text{min}$ 向内送入拉伸成型炉内,控制拉伸成型区域粘度约为 $10^{5.5}-10^7$ 泊范围内、通过拉伸机及滚筒以恰当的速率 $V_1\text{mm}/\text{min}$ 进行卷对卷缠绕,从而得到厚度小于0.1mm的超薄柔性玻璃板材,所述拉引速率 $V_1$ 大于 $V_0$ 。

[0062] 第三方面,本发明提供了上述方法制备得到的铝硼硅酸盐玻璃。

[0063] 如前所述,不同的工艺可以制造不同厚度的玻璃,通过浮法、溢流法、下拉法等各种常规玻璃制造方法可以生产厚度大于0.1mm的平板玻璃或厚度小于0.1mm的柔性玻璃,也可以进一步通过二次熔融拉薄的方法生产厚度小于0.1mm的柔性玻璃。其中,制成的厚度 $\leq 0.5\text{mm}$ 的柔性玻璃,弯曲系数 $C_R$ 值小于0.5,优选小于0.45,进一步优选小于0.4。

[0064] 第四方面,本发明提供了本发明所述的铝硼硅酸盐玻璃在制备显示器件和/或太阳能电池中的应用,优选为在制备平板显示产品的衬底玻璃基板材料和/或屏幕表面保护用玻璃膜层材料、柔性显示产品的衬底玻璃基板材料和/或表面封装玻璃材料和/或屏幕表面保护用玻璃膜层材料、柔性太阳能电池的衬底玻璃基板材料中的应用及用于其他需要耐热性高、柔韧性高易于弯曲玻璃材料的应用领域。

[0065] 实施例

[0066] 以下将通过实施例对本发明进行详细描述。以下实施例中,如无特别说明,所用的各材料均可通过商购获得,如无特别说明,所用的方法为本领域的常规方法。

[0067] 以下实施例和对比例中,参照ASTM C-693测定玻璃密度,单位为 $\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0068] 参照ASTM E-228使用卧式膨胀仪测定50-350℃的玻璃热膨胀系数,单位为 $10^{-7}/\text{℃}$ 。

[0069] 参照ASTM C-623使用材料力学试验机测定玻璃杨氏模量,单位为GPa。

[0070] 参照ASTM C-336使用三点测试仪测定玻璃的应变点,单位为℃。

[0071] 使用UV-2600紫外可见分光光度计测定玻璃的550nm波长对应的透过率。

[0072] 参照ASTM C-829使用梯温炉法测定玻璃液相线温度 $T_1$ ,单位为℃。

[0073] 参照ASTM C-965使用旋转高温粘度计测定玻璃高温粘温曲线,其中,200P粘度对

应的熔化温度 $T_m$ ,单位为 $^{\circ}\text{C}$ ;40000P粘度对应的成型温度 $T_4$ ,单位为 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0074] 使用WAY-2S阿贝数显折射仪,室温下测定波长587.6nm(钠黄光)下的折射率 $n_D$ 。

[0075] 使用曲半径及曲应力测试仪测定厚度 $\leq 0.5\text{mm}$ 的玻璃的最小曲率半径及曲应力,通过计算得到弯曲系数 $C_R$ 值。

[0076] 实施例1-18、对比例1-8

[0077] 分别按照表1-4所示的玻璃组成称量各组分,混匀,将混合料倒入铂金坩埚中,然后在1530 $^{\circ}\text{C}$ 电阻炉中加热4小时,并使用铂金棒搅拌以排出气泡。将熔制好的玻璃液浇注入不锈钢铸铁磨具内,成形为规定的块状玻璃制品,然后将玻璃制品在退火炉中退火2小时,关闭电源随炉冷却到25 $^{\circ}\text{C}$ 。将玻璃制品进行切割、研磨、抛光,然后用去离子水清洗干净并烘干,制得厚度为0.5mm的玻璃成品。分别对各玻璃成品的各种性能进行测定,结果见表1-4。

[0078] 表1

[0079]

wt%		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
SiO <sub>2</sub>		45.0	50.2	52.3	33.3	36.8	40
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		8.4	6.7	6.1	9.8	8.9	7
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		21.3	17.3	13.3	29.9	28.1	23
MgO		4.6	5.3	0	7.3	6.2	5
CaO (以非澄清剂形式引入)		2.6	3.8	4.7	2	5.3	5
SrO (以非澄清剂形式引入)		0	0.9	3.8	3	0	1.4
BaO (以非澄清剂形式引入)		10	6.7	13.1	5	3	14.7
ZnO		6.8	6.2	6	8.5	7.3	2.65
TiO <sub>2</sub>		0.2	2.2	0	0	3.0	0.5
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.5	0.4	0.2	1	0.7	0.05
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0	0	0	0	0	0
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		0	0	0	0	0	0
ZrO <sub>2</sub>		0	0	0	0	0	0
澄清剂	以氟化钙引入的氧化钙	0.3	0	0	0	0.4	0
	以氯化锶引入的氧化锶	0	0	0	0	0	0.2
	以硫酸钡引入的氧化钡	0.3	0	0.2	0	0.3	0.5
	SnO <sub>2</sub>	0	0.3	0	0	0	0
	SnO	0	0	0.3	0.2	0	0
SiO <sub>2</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		53.4	56.9	58.4	43.1	45.7	47.0
ZnO/(ZnO+TiO <sub>2</sub> +Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )		0.91	0.70	0.97	0.89	0.66	0.83
(MgO+BaO)/RO		0.84	0.72	0.61	0.71	0.63	0.75

[0080]

RO		17.8	16.7	21.8	17.3	15.2	26.8
ZnO+TiO <sub>2</sub> +Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		7.5	8.8	6.2	9.5	11.0	3.2
D		0.51	0.44	0.36	0.65	0.55	0.54
密度	g/cm <sup>3</sup>	2.55	2.53	2.61	2.50	2.43	2.60
膨胀系数 (50-350℃)	*10 <sup>-7</sup> /℃	29.7	29.4	38.6	33.4	29.4	30.7
杨氏模量	Gpa	68.6	69.4	65.4	69.9	71.5	70.2
折射率 nD		1.528	1.545	1.536	1.543	1.538	1.523
熔化温度 Tm	℃	1474	1534	1511	1471	1516	1528
成型温度 T <sub>4</sub>	℃	1238	1267	1301	1253	1235	1222
液相线温度 Tl	℃	1080	1080	1100	1100	1070	1070
T <sub>4</sub> -T <sub>l</sub>	℃	158	187	201	153	165	152
应变点	℃	682	715	721	698	685	686
透过率	%	91.4	92.1	91.1	91.3	91.7	91.4

[0081] 其中,值得说明的是,表1-4中各实施例和对比例中列举出的澄清剂有五种,CaF<sub>2</sub>、SrCl<sub>2</sub>、BaSO<sub>4</sub>、SnO<sub>2</sub>、SnO。前三种原料进入熔炉后,阴离子大部分形成气体离开玻璃液,剩余小部分溶解到玻璃网络结构中。而F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>均无法与O<sup>2-</sup>形成统一网格,故与Ca、Sr、Ba的阳离子一样处于网络间隙。最终,Ca、Sr、Ba的阳离子与更多的氧离子发生共价平衡。因此,本发明实施例和对比例中CaF<sub>2</sub>、SrCl<sub>2</sub>、BaSO<sub>4</sub>三种澄清剂参与D值计算时仍应该按照对应的CaO、SrO、BaO进行计算,而不应归纳到ΣQ中;而SnO<sub>2</sub>、SnO则应归纳到ΣQ中。

[0082] 表2

[0083]

wt%	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12
SiO <sub>2</sub>	43.6	47	55	57	58	60
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.2	5	7.5	3	3	4
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25.7	19	18	15	11	14
MgO	0.5	4	3	1	9	1
CaO(以非澄清剂形式引入)	2	2	3	3.5	1.8	0.6
SrO(以非澄清剂形式引入)	0	1.0	1	0	0	0
BaO(以非澄清剂形式引入)	4.6	17	11	17.7	13.4	7
ZnO	11.2	3.2	0.89	1.97	1.9	7.999
TiO <sub>2</sub>	3	1.3	0.4	0	0.9	5
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.8	0.3	0.01	0.03	0.1	0.001
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	0	0	0	0
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0	0	0	0	0	0

[0084]

ZrO <sub>2</sub>		0	0	0	0	0	0
澄清剂	以氟化钙引入的氧化钙	0	0	0	0.5	0.4	0
	以氯化锶引入的氧化锶	0	0	0	0	0.2	0
	以硫酸钡引入的氧化钡	0.4	0.2	0.2	0.3	0.3	0
	SnO <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0
	SnO	0	0	0	0	0	0.4
SiO <sub>2</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		51.8	52.0	62.5	60.0	61.0	64.0
ZnO/(ZnO+TiO <sub>2</sub> +Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )		0.75	0.67	0.68	0.99	0.66	0.62
(MgO+BaO)/RO		0.73	0.88	0.78	0.83	0.90	0.93
RO		7.5	24.2	18.2	23.0	25.1	8.6
ZnO+TiO <sub>2</sub> +Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		15.0	4.8	1.3	2.0	2.9	13.0
D		0.60	0.60	0.04	0.09	0.08	0.08
密度	g/cm <sup>3</sup>	2.47	2.62	2.49	2.63	2.61	2.52
膨胀系数 (50-350℃)	*10 <sup>-7</sup> /℃	31.1	32.0	32.9	36.8	39.1	33.2
杨氏模量	Gpa	60.5	68.2	68.1	65.1	78.2	67.1
折射率 nD		1.532	1.527	1.522	1.523	1.524	1.548
熔化温度 T <sub>m</sub>	℃	1529	1460	1509	1534	1526	1495
成型温度 T <sub>4</sub>	℃	1230	1215	1252	1250	1241	1280
液相线温度 T <sub>1</sub>	℃	1090	1070	1200	1180	1180	1210
T <sub>4</sub> -T <sub>1</sub>	℃	140	145	52	70	61	70
应变点	℃	688	682	684	698	686	694
透过率	%	92.4	91.0	91.6	91.1	91.7	91.7

[0085] 表3

[0086]

wt%	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17	实施例 18
SiO <sub>2</sub>	50.2	50.2	59.7	50.2	40	33
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.7	6.7	10	9.7	3	3.5
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.3	17.3	10	10.1	28	30
MgO	3.8	5.3	0	7	4	6
CaO (以非澄清剂形式引入)	5.3	3.8	3.6	6.3	2	0
SrO (以非澄清剂形式引入)	6.7	0.9	0.9	0.9	1	3
BaO (以非澄清剂形式引入)	0.9	6.7	6.7	6.7	17	14.5
ZnO	6.2	2.2	6.2	6.2	3.2	6.2
TiO <sub>2</sub>	2.2	6.2	2.2	2.2	1.4	3.4
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.4	0.4	0.4	0.4	0.3	0.3
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	0	0	0	0

[0087]

Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		0	0	0	0	0	0
ZrO <sub>2</sub>		0	0	0	0	0	0
澄清剂	以氟化钙引入的氧化钙	0	0	0	0	0	0
	以氯化锶引入的氧化锶	0	0	0	0	0	0
	以硫酸钡引入的氧化钡	0	0	0	0	0	0
	SnO <sub>2</sub>	0.3	0.3	0.3	0.3	0.1	0.1
	SnO	0	0	0	0	0	0
SiO <sub>2</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		56.9	56.9	69.7	59.9	43	36.5
ZnO/(ZnO+TiO <sub>2</sub> +Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )		0.70	0.25	0.70	0.70	0.65	0.63
(MgO+BaO)/RO		0.28	0.72	0.60	0.66	0.88	0.87
RO		16.7	16.7	11.2	20.9	24	23.5
ZnO+TiO <sub>2</sub> +Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		8.8	8.8	8.8	8.8	4.9	9.9
D		0.36	0.44	-0.22	0.20	0.80	0.91
密度	g/cm <sup>3</sup>	2.52	2.45	2.68	2.65	2.56	2.65
膨胀系数 (50-350℃)	*10 <sup>-7</sup> /℃	30.3	33.6	41.7	33.8	30.2	29.5
杨氏模量	Gpa	71.2	80.7	80.7	81.6	64.7	70.9
折射率 nD		1.524	1.542	1.521	1.552	1.509	1.531
熔化温度 T <sub>m</sub>	℃	1591	1517	1619	1546	1415	1377
成型温度 T <sub>4</sub>	℃	1272	1270	1335	1246	1180	1020
液相线 温度 T <sub>1</sub>	℃	1230	1270	1350	1140	1080	1130
T <sub>4</sub> -T <sub>1</sub>	℃	42	0	-15	106	100	-110
应变点	℃	677	743	787	696	609	543
透过率	%	91.5	92.0	91.5	91.8	91.5	91.9

[0088] 表4

[0089]

wt%	对比 例 1	对比 例 2	对比 例 3	对比 例 4	对比 例 5	对比 例 6	对比 例 7	对比 例 8
SiO <sub>2</sub>	28	72	49	57	57	45	34.9	37.5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17	7	18	3	3	5	1.6	8.9
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35	5.8	4	12	12	0	0	28.1
MgO	5	2	0.8	5	5	4.2	0	6.2
CaO (以非澄清剂 形式引入)	3	8	13	5	5	5.9	5.8	5.3
SrO (以非澄清剂 形式引入)	4	1	4	0	0	10.9	4.8	0
BaO (以非澄清剂 形式引入)	7.8	4	4	8.7	8.7	16	26.9	3
ZnO	0	0	6	1	1	0	0	7.3

[0090]

TiO <sub>2</sub>		0	0	1	8	0	7	9.6	3
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0	0	0	0	8	0	0	0
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0	0	0	0	0	2.9	3.8	0
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		0	0	0	0	0	0	9.2	0
ZrO <sub>2</sub>		0	0	0	0	0	2.9	3.2	0
澄清剂	以氟化钙引入的氧化钙	0	0	0	0	0	0	0	0.4
	以氯化锶引入的氧化锶	0	0	0	0	0	0	0	0
	以硫酸钡引入的氧化钡	0.2	0	0	0.3	0.3	0	0	0.3
	SnO <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0.2	0.2	0
	SnO	0	0.2	0.2	0	0	0	0	0
SiO <sub>2</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		45.0	79.0	67.0	60.0	60.0	50.0	36.5	46.4
ZnO/(ZnO+TiO <sub>2</sub> +Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )		0.00	0.00	0.86	0.11	0.11	0.00	0.00	0.71
(MgO+BaO)/RO		0.65	0.40	0.22	0.73	0.73	0.55	0.72	0.63
RO		20.0	15.0	21.8	19.0	19.0	37.0	37.5	15.2
ZnO+TiO <sub>2</sub> +Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.0	0.0	7.0	9.0	9.0	7.0	9.6	10.3
D		0.51	-0.49	-0.31	0.03	0.03	-0.04	-0.35	0.54
密度	g/cm <sup>3</sup>	2.39	2.44	2.70	2.50	2.51	3.34	3.73	2.42
膨胀系数 (50-350℃)	*10 <sup>-7</sup> /℃	31.1	34.7	33.6	40.4	41.9	74.2	79.1	29.2
杨氏模量	Gpa	71.2	75.8	68.2	77.1	80.2	76.4	71.1	70.8
折射率 nD		1.519	1.504	1.551	1.538	1.529	1.652	1.581	1.517
熔化温度 T <sub>m</sub>	℃	1375	1738	1572	1507	1493	1467	1411	1549
成型温度 T <sub>4</sub>	℃	1149	1231	1219	1227	1196	1067	1032	1247
液相线 温度 T <sub>1</sub>	℃	1010	1190	1170	1220	1280	1110	1031	1160
T <sub>4</sub> -T <sub>1</sub>	℃	139	41	49	7	-84	-43	1	87
应变点	℃	558	609	675	607	596	692	700	667
透过率	%	90.7	91.5	91.9	92	91.4	90.9	91.8	91.2

[0091] 将表1-4中的数据比较可知,本发明制备得到的玻璃同时兼具明显较高的低密度、高折射率、玻璃形成稳定性、低热膨胀系数、高热稳定性、高柔韧性且易于弯曲等特点。

[0092] 按照部分实施例及对比例的方法制备玻璃,然后进行二次熔融拉薄处理,其中,二次熔融拉薄处理的方法包括:将切割、研磨、抛光得到的厚度为0.5mm、宽度为50mm的平板玻璃输送到二次拉伸成型装置供料口,以V<sub>0</sub>mm/min的速率向内送入拉伸成型炉内,控制拉伸成型区域粘度P、通过拉伸机及滚筒以速率V<sub>1</sub>mm/min进行卷对卷缠绕,得到厚度为d<sub>1</sub>、宽度为d<sub>2</sub>的柔性玻璃。使用曲率半径及曲应力测试仪对各玻璃成品可达到的最小曲率半径进行测定,部分实施例的条件及对应的弯曲系数见表5。

[0093] 表5

[0094]

	速率 $V_0$ (mm/min)	粘度 $P$ (泊)	速率 $V_1$ (mm/min)	厚度 $d_1$ (mm)	宽度 $d_2$ (mm)	曲率 半径 (mm)	曲应力 (MPa)	杨氏 模量 (GPa)	弯曲 系数 $C_R$
实施 例 1	--	--	--	0.5	50	1000	15	68.6	0.44
实施 例 1	5	$10^{5.6}$	87	0.09	16	35	72	68.6	0.41
实施 例 2	5	$10^{6.1}$	167	0.075	10	16	41	69.4	0.13
实施 例 6	5	$10^{5.8}$	100	0.05	25	26	45	70.2	0.33
实施 例 7	5	$10^{5.9}$	137	0.07	13	20	53	60.5	0.25
实施 例 9	5	$10^{5.8}$	195	0.08	8	38	55	68.1	0.38
对比 例 2	5	$10^{6.0}$	223	0.08	7	56	89	75.8	0.82
对比 例 3	5	$10^{5.7}$	250	0.05	10	45	90	68.2	1.19
对比 例 8	5	$10^{5.9}$	137	0.07	13	95	104	70.8	1.99

[0095] 由表5的结果可知,本发明的方法可以制备得到厚度 $\leq 0.5\text{mm}$ 的铝硼硅酸盐玻璃,其弯曲系数 $C_R$ 小于0.5。当发生弯曲时, $C_R$ 值越小,在相同弯曲半径下,玻璃板具有越小的弯曲应力,表明玻璃板可进一步缩小弯曲半径,即具有更优的柔韧弯曲性。

[0096] 以上详细描述了本发明的优选实施方式,但是,本发明并不限于此。在本发明的技术构思范围内,可以对本发明的技术方案进行多种简单变型,包括各个技术特征以任何其它的合适方式进行组合,这些简单变型和组合同样应当视为本发明所公开的内容,均属于本发明的保护范围。