超薄高强屏幕保护玻璃发展综述

田英良[1],刘心浩[1],李俊杰[2],王明忠[3],温玉琳[1],赵志永[1]
(1. 北京工业大学材料与制造学部,北京 100124;2. 中国国检测试控股集团股份有限公司,北京 100024;
3. 咸宁南玻光电玻璃有限公司,咸宁 437300)

摘要:超薄高强屏幕保护玻璃是触控显示产品的重要保护材料,也是当前较为热门的玻璃品种。超薄屏幕保护玻璃经过多年技术开发和产品迭代更新,已经发展成具有不同组分特点的碱铝硅酸盐系列产品。本文梳理了国内外屏幕保护玻璃产品发展及其迭代历程,总结了不同类型的碱铝硅玻璃产品化学组成特点,分析了不同产品对应的化学强化工艺技术,重点论述了国内外屏幕保护材料用高强透明微晶玻璃的研究现状,同时展望了微晶玻璃未来发展方向,为今后屏幕保护玻璃研发提供借鉴与参考。

关键词:超薄玻璃; 屏幕保护玻璃; 碱铝硅玻璃; 微晶玻璃; 触控显示
中图分类号:TQ171.73 **文献标志码**:A **文章编号**:1001-1625(2022)11-3937-08

Review of Ultrathin High Strength Screen Protection Glass

TIAN Yingliang[1], *LIU Xinhao*[1], *LI Junjie*[2], *WANG Mingzhong*[3], *WEN Yulin*[1], *ZHAO Zhiyong*[1]
(1. Faculty of Materials and Manufacturing, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China;
2. China Testing & Certification International Group Co., Ltd., Beijing 100024, China;
3. Xianning Nanbo Photoelectric Glass Co., Ltd., Xianning 437300, China)

Abstract: Ultrathin high strength screen protection glass is an important protective material for touched display products, and is currently a popular glass variety. After years of technical development and product iterative update, the ultrathin screen protection glass has been developed into a series of alkali-aluminosilicate products with different composition characteristics. In this paper, the domestic and foreign screen protection glass products and iterative process were combed, and the chemical composition characteristics of different types of alkali-aluminosilicate glass products were summarized. Meanwhile, the chemical strengthening process technology corresponding to different products were analyzed, the research status of high strength transparent glass-ceramics at home and abroad were discussed, and the future development direction of glass-ceramics was also prospected. Thus, this paper provides a reference for the research and development of screen protection glass.

Key words: ultrathin glass; screen protection glass; alkali-aluminosilicate glass ; glass-ceramics; touched display

0 引 言

21世纪以来,触控显示产品成为重要的人机交互方式,主要应用于智能手机、可穿戴设备、平板电脑、存取款机、信息查询机等[1-4]。触控显示产品由屏幕保护玻璃(也称盖板玻璃)、触控传感器、显示屏构成,其中屏幕保护玻璃顾名思义就是为了更好地保护显示屏。

2005年之前触控显示产品的屏幕保护材料多为高分子材料,如聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚对苯二甲酸乙二酯(PET)等,虽然轻薄、透明,但抗划伤性能较差,容易因磨损导致显示模糊,影响显示效果。2007年,美国康宁公司为苹果iPhone手机提供一款可化学强化增强铝硅玻璃,其表面硬度和抗划伤性能得到极大改观。近年来,国内外众多研究机构和生产厂商纷纷参与铝硅玻璃研发,其中包括日本旭硝子、电气硝子、

收稿日期:2022-07-03;**修订日期**:2022-09-01
基金项目:国家重点研发计划(2016YFB0303700)
作者简介:田英良(1969—),男,博士,教授。主要从事新型玻璃材料方面的研究。E-mail:tianyl@bjut.edu.cn
通信作者:李俊杰,工程师。E-mail:lijunjie@ctc.ac.cn

德国肖特,国内的新吴硝子、光明光电、科立视、旭虹光电、南玻集团和彩虹集团等企业[5-6],屏幕保护玻璃在追求抗跌落和抗划伤方面不断迭代进步[7-8]。

我国在屏幕保护玻璃领域已取得显著发展,产品质量与生产水平也不断提升,本文旨在梳理高强屏幕保护玻璃发展历程及产品特点,展望该玻璃品种未来的发展和应用方向。

1　屏幕保护玻璃国内外发展进程

1.1　屏幕保护玻璃发展

2007年苹果公司率先采用铝硅屏幕保护玻璃,掀起了显示屏保护玻璃产品的研发和生产热潮,经过多年的发展和技术创新,屏幕保护玻璃性能不断提升,产品种类繁多,世界各国的该类产品发布时间及种类见图1。

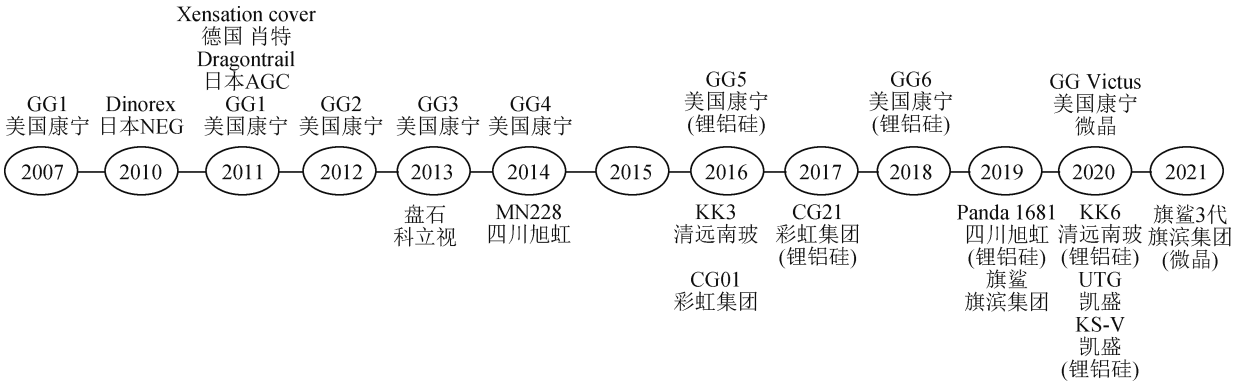


图1　国内外屏幕保护玻璃发展历史

Fig. 1　Development history of screen protection glass at home and abroad

按屏幕保护玻璃成分差异将其分为3类,包括钠铝硅玻璃、锂铝硅玻璃以及微晶玻璃,这3类玻璃性能特点如表1所示。

表1　屏幕保护玻璃特点分析

Table 1　Analysis of characteristics of screen protection glass

Glass type	Principal component	Production process	Chemical strengthening type	After strengthening surface stress/MPa	After strengthening Vickers hardness/GPa
Sodium aluminum silicon glass	SiO_2, Na_2O, Al_2O_3	Overflow, float	One-step method	≥800	≥6.4
Lithium aluminum silicon glass	SiO_2, Al_2O_3, Na_2O, Li_2O	Float, overflow	Two-step method	≥900	≥6.9
Glass-ceramics	SiO_2, Al_2O_3, Li_2O	Melting casting method	Two-step method	—	≥7.6

1.2　典型屏幕保护玻璃性能汇总

美国康宁是盖板玻璃产业最有影响力的企业,在15年的发展历程中,该公司总计推出了七款屏幕保护玻璃产品,其中GG1~GG3属于钠铝硅玻璃,GG4属于磷铝硅玻璃(该产品已被淘汰),GG5~GG6属于锂铝硅玻璃,GG Victus为微晶玻璃。美国康宁GG系列玻璃的性能汇总见表2。

表2　美国康宁GG系列玻璃性能汇总[9]

Table 2　Summary of performance of Corning GG series glass[9]

Performance	GG1 2007.06	GG2 2012.01	GG3 2013.01	GG4 2014.11	GG5 2016.07	GG6 2018.07	GG Victus™ 2020.07
Density/($g \cdot cm^{-3}$)	2.44	2.42	2.39	2.42	2.43	2.40	2.40
Modulus of elasticity/GPa	71.7	71.5	69.3	65.8	76.7	77.0	77.0
Shear modulus/GPa	30.1	29.6	28.5	26.0	31.7	31.9	31.4

续表

Performance	GG1 2007.06	GG2 2012.01	GG3 2013.01	GG4 2014.11	GG5 2016.07	GG6 2018.07	GG Victus™ 2020.07
Fracture toughness/(MPa · $m^{1/2}$)	0.70	0.68	0.66	0.67	0.69	0.70	0.76
Thermal expansivity/(10^{-7} ℃$^{-1}$)	84.5	81.4	75.8	86.9	78.7	75.2	72.5
Refractive index	1.51	1.50	1.50	1.49	1.50	1.50	1.51
Acidoresistance/(mg · cm^{-2}) 5% HCl/95 ℃-24 h	0.04	0.12	0.60	34.70	5.90	6.74	49.90
Acidoresistance/(mg · cm^{-2}) 10% HF/20 ℃-20 min	11.96	11.88	12.30	39.40	25.20	22.65	30.50
Resistance to alkali/(mg · cm^{-2}) 5% NaOH/95 ℃-6 h	1.10	1.42	1.90	5.90	2.70	2.66	4.40
Dielectric coefficient (54 MHz)	7.38	7.24	7.59	7.89	7.08	6.80	6.82
Softening point/℃	852	895	900	912	884	884.9	827
Annealing point/℃	613	653	628	646	623	624	591
Strain point/℃	563	599	574	596	571	576	543
Hv before ion strengthening/(kgf · mm^{-2})	534	534	534	489	601	611	590
Hv after ion strengthening/(kgf · mm^{-2})	649	649	649	596	638	678	651
CS/MPa	≥800	≥950	≥950	≥850	≥850	≥900	—
DOL/μm	≥40	≥50	≥50	≥50	≥75	≥80	—

Note: Hv is Vickers hardness; CS is surface compressive stress; DOL refractive index reversal depth of layer (very close to the stress layer depth value); 1 kgf · mm^{-2} = 9.8 MPa.

1.3　屏幕保护玻璃强化技术

1.3.1　一步法化学强化

2007 年康宁公司推出钠铝硅玻璃用于屏幕保护玻璃,由于含有 Na_2O(摩尔分数为 13.9%),可以用于一步法化学强化。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以钠铝硅酸盐玻璃体系为基础进行设计和改造,有些企业或机构采用高铝玻璃甚至超高铝玻璃(Al_2O_3 质量分数≥24%)开发新型触控屏保护玻璃。

随后,我国也开始开展屏幕保护玻璃产品研发。北京工业大学田英良教授团队[10]率先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,既满足玻璃结构的完整性,也有利于创造玻璃结构单元间的空隙,为离子交换创造通道,有利于应力层深度(depth of compression, DOC)提高,使得该类玻璃化学强化后表面压应力(surface compressive stress, CS)值超过 900 MPa,DOC 超过 35 μm;同时,还在碱铝硅酸盐基础上添加 ZrO_2,其为中间体氧化物,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[11]。

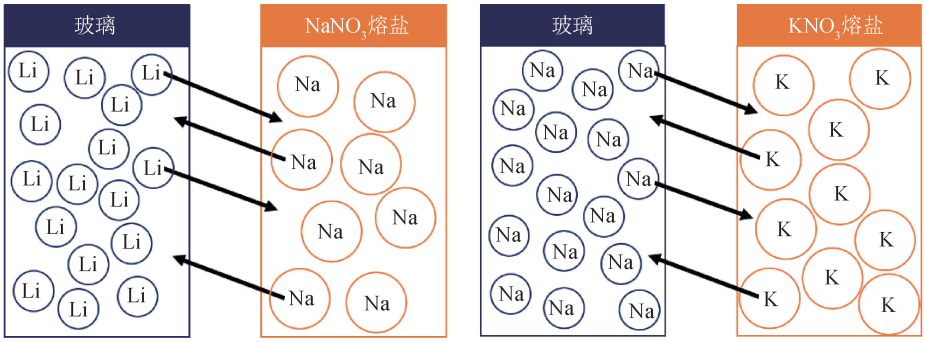
1.3.2　二步法化学强化

2016 年 7 月,美国康宁公司的第 5 代大猩猩玻璃(Gorilla Glass 5, GG5)正式发布,不同于前四代大猩猩玻璃(GG1 ~ GG4)产品,GG5 为含氧化锂(Li_2O)的锂铝硅(Li_2O-Na_2O-Al_2O_3-SiO_2)玻璃体系,由于其含有 Li_2O,故适用于二步法化学强化工艺,折射率逆转层深度(depth of layer, DOL)值大于 75 μm[9],相比第四代(GG4)产品(DOL 不足 50 μm)有了明显提升,其抗冲击和耐划伤方面均得到明显提升和改进。从结构上来看,玻璃常用的碱金属离子有 Li^+、Na^+、K^+,Li^+ 离子半径(r = 0.078 nm)最小,在进行第一步化学强化时,玻璃中的 Li^+ 可与熔盐中的 Na^+(r = 0.098 nm)进行交换;在进行第二步离子交换时,K^+(r = 0.133 nm)可将第一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[12-13]。

由于锂铝硅玻璃体系中含有 Li_2O,在进行化学强化时,第一步主要是让熔盐中的 Na^+ 与玻璃中的 Li^+ 交换,尽量获取最大 DOL;第二步让熔盐中的 K^+ 与玻璃表面的 Na^+ 交换,获得较大压应力 CS,做到了 CS 与 DOL 同时提高。二步法化学强化原理示意图如图 2 所示。

锂铝硅玻璃可以采用二步法强化工艺,因此锂铝硅玻璃化学强化离子交换层深度较钠铝硅玻璃更深,这是锂铝硅相较于钠铝硅玻璃具有更好的力学性能的优势之一,强化后不同类型表面应力的应力层深度分布

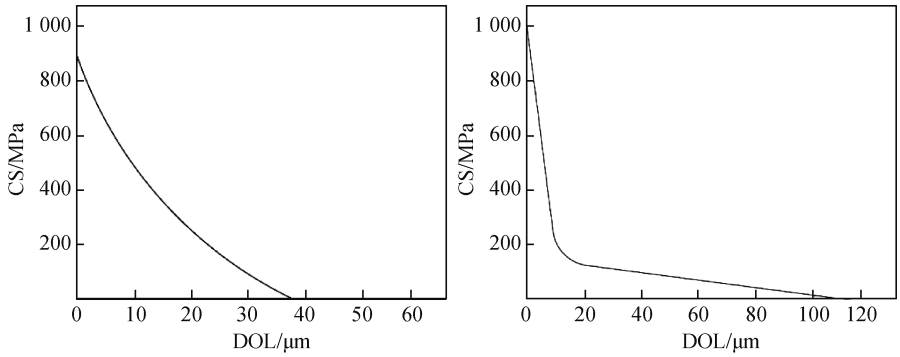
如图 3 所示[14]。



(a) First step　　(b) Second step

图 2　二步法化学强化原理示意图

Fig. 2　Schematic diagram of principle of two-step chemical strengthening



(a) Sodium aluminum silicate glass (one-step chemical strengthening)　　(b) Lithium alumium silicate glass (two-step chemical strengthening)

图 3　一步法和二步法化学强化后 CS 及 DOL 分布图[14]

Fig. 3　Distribution of CS and DOL after one-step and two-step chemical strengthening[14]

1.3.3　化学增强与微晶增强

2020 年康宁公司研发出可量产的微晶玻璃，又称超瓷晶面板，应用于高端旗舰手机中。微晶玻璃主要有三个途径来阻碍裂纹扩展，从而达到增强、增韧的效果，分别为：玻璃网络、压应力、晶格阻挡，微晶玻璃抵制裂纹扩展示意图如图 4 所示。

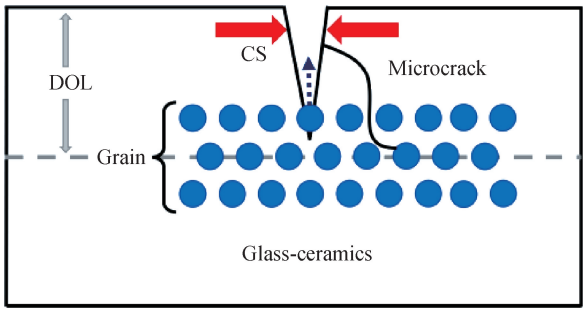


图 4　微晶玻璃抑制裂纹扩展示意图

Fig. 4　Schematic diagram of crack propagation inhibition in glass-ceramics

调节玻璃的组成可改变玻璃的网络连接键合度和致密性，从而可以提升玻璃韧性。玻璃在发生脆性断裂过程中，玻璃在室温下黏度极大，其内部化学键角度与原子排列难以改变；对于键合度较高的玻璃，其网络连接致密性高，对断裂过程中裂纹扩展起到阻碍作用越明显，宏观性能表现出的玻璃韧性就越高。

化学强化处理可以提升玻璃的力学性能。玻璃经化学强化处理能够在玻璃表面形成一定厚度的压应力层,压应力可以显著提升玻璃表面硬度,抑制表面裂纹的产生,压应力层深度越大,对表面微裂纹扩展至玻璃内部的阻碍约明细,从而提高玻璃的综合力学性能。

微晶玻璃与非微晶玻璃相比,玻璃基质中存在均匀生长的细小晶粒,这些高硬度的晶粒均匀分布在玻璃内部,可阻碍微裂纹的扩展,晶粒越小,晶粒含量越高,微晶玻璃整体硬度和韧性也越优。

综合以上分析,普通未经化学强化的玻璃,对微裂纹扩展阻碍只有玻璃网络阻挡;化学强化后的玻璃拥有玻璃网络结构和表面应力双重阻挡;而微晶玻璃经过化学强化后可以实现玻璃网络、表面应力、微晶晶粒三重协同作用阻挡。

2　国内外高强透明微晶玻璃研究现状

2.1　钠铝硅微晶玻璃

王静等[15]采用 TiO_2 和 ZrO_2 作成核剂,成功制备了钠霞石透明玻璃陶瓷,研究发现结晶相为钠霞石($NaAlSiO_4$),晶相含量为 50%(质量分数)。随后,Li 等[16]研究了一步法化学强化钠霞石微晶玻璃的方法,通过晶化处理,样品的维氏硬度从原始的 520 kgf/mm^2 提高到 610 ~ 660 kgf/mm^2,最大 DOL 和 CS 值分别为 50.5 μm 和 1.57 GPa。

Hamzawy 等[17]成功将由霞石和钙长石熔制的玻璃制成结构均匀的微晶玻璃,并用于牙冠构造,发现 TiO_2 的掺入能够降低软化和结晶温度,制备的微晶玻璃热膨胀系数在(70 ~ 85) × 10^{-7} K^{-1}(25 ~ 300 ℃)。Li 等[18]以钠铝硅(Na_2O-Al_2O_3-SiO_2, NAS)玻璃为基质,研究了 TiO_2、ZrO_2 和 P_2O_5 多种成核剂对玻璃析晶性能的影响。此外,还讨论了 Eu_2O_3 和 Nd_2O_3 对 NAS 玻璃结晶行为的影响,发现不含稀土氧化物的 NAS 玻璃在表面产生析晶,稀土含量增加能够促进整体析晶,并且 Nd_2O_3 比 Eu_2O_3 更有效。Ponsot 等[19]发现微晶玻璃中霞石晶相经过 K^+ 与 Na^+ 交换后转变为六方钾长石,能够在霞石微晶玻璃表面获得较高的表面压应力。

2.2　镁铝硅微晶玻璃

Han 等[20]基于 MgO-Al_2O_3-SiO_2-P_2O_5 体系玻璃通过热处理将其形成主晶相为 $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$的微晶玻璃,通过优化核化和晶化工艺,微晶玻璃具有 90.5% 的高结晶度和 85% 的良好透过率,机械性能和热性能优异。随后,通过共掺杂 Sr^{2+}/Y^{3+},进一步研究了微晶玻璃的析晶和显微结构,发现随着 SrO 含量的增加,结晶温度先升高后降低,结晶度和晶粒尺寸均先减小后增大。

章锦明等[21]制备了主晶相为 $MgAl_2Si_4O_{12}$ 的透明镁铝硅微晶玻璃,其可见光透过率(550 nm)在 90.8% ~ 91.4%,对应维氏硬度为 689 ~ 714 kgf/mm^2。卢安贤等[22]制备了高结晶度透明镁铝硅微晶玻璃,所制备的微晶玻璃包含了堇青石($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$)、顽辉石($MgSiO_3$)和尖晶石($MgAl_2O_4$)等多种晶相,结晶度为 85% ~ 95%,透过率为 80% ~ 90%,显微硬度为 7.5 ~ 9.2 GPa。

Deng 等[23]采用 TiO_2 和 ZrO_2 作为混合成核剂制备镁铝硅微晶玻璃,发现 ZrO_2 的加入提高了玻璃的稳定性,降低了玻璃的析晶能力,由于 TiO_2 和 ZrO_2 在该玻璃体系中溶解度低,金红石和锆石相会从母玻璃中析出,样品的密度和维氏硬度增加。

2.3　锂铝硅微晶玻璃

乔治·哈尔西·北奥等[24]通过调节锂铝硅微晶玻璃的组成和热处理工艺,制备了互锁板状晶体微结构的二硅酸锂和 β-锂辉石微晶玻璃,获得的微晶玻璃断裂韧性高达 0.9 ~ 3.1 MPa·m$^{1/2}$。此外,还通过引入 ZrO_2,进一步提高锂铝硅微晶玻璃韧性至 1.8 MPa·m$^{1/2}$以上,其中当外观为半透明白色时,断裂韧性高达 3.88 ~ 5.25 MPa·m$^{1/2}$[25]。

王键等[26]合成了一种 Li_2O 质量分数为 6% ~ 11%,P_2O_5 质量分数为 2.5% ~ 4% 的微晶玻璃,通过调节热处理工艺,使得成核工艺与晶化工艺有更多的重叠区,减少晶化处理时间从而节约成本,所制备的微晶玻璃样品平均晶粒小于 100 nm,可见光平均透过率大于 90%,化学强化后维氏硬度为 724 ~ 753 kgf/mm^2,断裂韧性为 1.21 ~ 1.63 MPa·m$^{1/2}$。陆平等[27]发现,当重复某一固定热处理工艺后,能够促进微晶玻璃的小晶粒向大晶粒融合,使得二维层级结构消失,形成具有三维连通骨架的微观结构,其平均透过率 >88%,雾度 <0.3,

断裂韧性为0.3～2.3 MPa·$m^{1/2}$。胡伟等[28]则成功制备了透过率接近母体玻璃的锂铝硅微晶玻璃,其中SiO_2摩尔分数为60%～75%,Li_2O摩尔分数为15%～28%,Al_2O_3摩尔分数为2%～10%,所制备的微晶玻璃和母体玻璃透过率仅相差0.3%～5.0%。

Guo等[29]研究了Li_2O含量对锂铝硅微晶玻璃析晶性能的影响,发现当Li_2O含量从4.5%(质量分数)降低到3.5%(质量分数)时,析晶活化能从335.05 kJ/mol提高至369.97 kJ/mol,成核温度和析晶温度分别从770 ℃和880 ℃增加到810 ℃和970 ℃,析出晶相中锂辉石比例则从25%增加到75%。随着晶化温度的升高或者降低Li_2O含量,晶粒尺寸逐渐增加。

Lee等[30]研究发现将LAS晶体在1 000 ℃下热处理3 h时,其结构从六方晶系转变为四方晶系,晶体体积扩大4倍。Ariane等[31]认为微晶玻璃的玻璃转变点温度值(T_g)与Al_2O_3的含量成正比。Zhou等[32]则发现Al_2O_3含量从18%(质量分数)增加到22%(质量分数)时,β-石英晶相和β-石英向β-锂辉石的相变均得到促进,晶粒尺寸与Al_2O_3含量成反比,Al_2O_3的加入使得玻璃网络变得松散,当Al_2O_3的含量为21%(质量分数)时,微晶玻璃的力学性能最优,同时透过率约为80%。

Cicconi等[33]在SiO_2/Li_2O为1.56(摩尔比)条件下,制备了富含ZrO_2(摩尔分数为4.54%～10.67%)和P_2O_5(摩尔分数为0%～4.94%)的微晶玻璃,发现在成核阶段析出Li_2SiO_3和Li_3PO_4相,在析晶阶段则主要生长$Li_2Si_2O_5$。Liu等[34]研究了ZrO_2/P_2O_5共掺杂对锂铝硅微晶玻璃的理化性能影响,结果表明:ZrO_2与P_2O_5质量比<1时,对结晶行为没有明显影响;当ZrO_2与P_2O_5质量比为2时,表现出明显的促进析晶行为。随着ZrO_2含量越高,能够更好地促进析晶,并且有更多的β-石英固溶体转化为β-锂辉石固溶体。Venkateswaran等[35]研究发现,不含P_2O_5的玻璃更易结晶,而含P_2O_5的玻璃需要更高温度成核处理才能析晶,添加P_2O_5能够形成稳定且具有低热膨胀系数的微晶玻璃。Wu等[36]研究了包含复合成核剂($TiO_2+ZrO_2+P_2O_5$)的锂铝硅微晶玻璃,发现0% $<w(P_2O_5)<$5%时,P_2O_5可以促进$ZrTiO_4$相的析出和$AlPO_4$相的形成,更好地分相与非均匀形核,使晶粒尺寸变小,晶体生长速度增大;当P_2O_5含量继续增大,会使得晶粒尺寸增加,产生析晶的阻力,降低析晶性能。

3 结语与展望

纵观屏幕保护玻璃发展进程,主要经历了一步法化学强化、二步法化学强化和微晶玻璃三个阶段。新型高透明锂铝硅微晶玻璃掀起了国内外超瓷晶面板潮流,但是国外公司为生产高透明微晶玻璃早已申请了大量发明专利,生产高透明微晶玻璃关键设备、配方、工艺已提前进入市场化,现已形成产业优势。由于生产高透明微晶玻璃技术门槛高,我国研发历程短,国内大部分企业还处于研发试验阶段,与国外有着一定差距。近几年,国内越来越多手机盖板所用的高透明微晶玻璃的专利相继涌出,开始抢占技术高地,未来几年高端手机盖板材料必将被微晶玻璃所代替。对于未来高强透明微晶玻璃研发需要从以下几个方面进行考虑:

(1)锂铝硅透明微晶玻璃成熟发展,需要从组成调控和生产工艺上实现知识产权突破。

(2)晶化与化学强化协同增韧,需要对微晶玻璃组成和显微结构调控对化学强化的影响进行深入探究。

(3)鉴于锂资源的短缺紧张造成的价格高昂,开发新型透明镁铝硅和钠铝硅成为重要解决途径。

参 考 文 献

[1] 赵 婕.浅谈触摸屏技术及其应用[J].电子世界,2018(23):27-28.
ZHAO J. Talking about touch screen technology and its application[J]. Electronic World, 2018(23): 27-28 (in Chinese).

[2] 鲍兆臣.触摸屏技术及其未来发展方向[J].建材世界,2014,35(5):74-77.
BAO Z C. Touch screen technology and its development direction[J]. The World of Building Materials, 2014, 35(5): 74-77 (in Chinese).

[3] 康宁:创新离不开强有力的知识产权保护[J].福建质量技术监督,2020(4):59.
CORNING: innovation is inseparable from strong intellectual property protection[J]. Fujian Quality and Technical Supervision, 2020(4): 59 (in Chinese).

[4] 胡勇波.强化纳米微晶透明玻璃及其制备方法:CN114394752A[P].2022-04-26.
HU Y B. Strengthened nano-crystalline transparent glass and its preparation method: CN114394752A[P]. 2022-04-26 (in Chinese).

[5] 魏高恒,高国良.微晶玻璃生产线:CN204644129U[P].2015-09-16.

WEI G H, GAO G L. Glass-ceramic production line: CN204644129U[P]. 2015-09-16 (in Chinese).

[6] 田英良,王明忠,赵志永,等.一种适用超高铝盖板玻璃和透明微晶玻璃的熔化澄清方法:CN114163104A[P].2022-03-11.
TIAN Y L, WANG M Z, ZHAO Z Y, et al. A melting clarification method for ultra-high aluminum cover glass and transparent microcrystal glass: CN114163104A[P]. 2022-03-11 (in Chinese).

[7] 陈志鸿,刘建党,戴　斌.国内高铝盖板玻璃行业现状浅析[J].玻璃,2019,46(10):21-26.
CHEN Z H, LIU J D, DAI B. Brief analysis on the domestic industry present situation of high aluminum cover glass[J]. Glass, 2019, 46(10): 21-26 (in Chinese).

[8] 李　娜,苗向阳,黄小楼,等.电子玻璃产业发展及检测现状[J].新材料产业,2020(1):17-19.
LI N, MIAO X Y, HUANG X L, et al. Development and detection status of electronic glass industry[J]. Advanced Materials Industry, 2020 (1): 17-19 (in Chinese).

[9] Coring® Gorilla® glass product information sheet[EB/OL]. http://www.corninggorillaglass.com/.

[10] 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.
TIAN Y L, SUN S B, GUO X L, et al. A high alkali magnesium aluminum silicate glass suitable for chemical toughened: CN102173580A[P]. 2011-09-07 (in Chinese).

[11] 田英良,孙诗兵,张　港,等.锆质铝硅酸盐玻璃:CN101575167A[P].2009-11-11.
TIAN Y L, SUN S B, ZHANG G, et al. Zirconium aluminum-silicate glass: CN101575167[P]. 2009-11-11 (in Chinese).

[12] 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. Influence factors of chemical strengthening glass strength[J]. Glass, 2009, 36(4): 31-34 (in Chinese).

[13] 祖成奎,赵慧峰,韩　滨,等.一种超薄锂铝硅酸盐玻璃的增强方法:CN101428962A[P].2009-05-13.
ZU C K, ZHAO H F, HAN B, et al. An enhancement method of ultra-thin lithium aluminum silicate glass: CN101428962A[P]. 2009-05-13 (in Chinese).

[14] 中华人民共和国工业和信息化部.碱铝硅酸盐玻璃分类:JC/T 2628—2021[S].北京:中国建材工业出版社,2021.
Ministry of Industry and Information Technology of the People's Republic of China. Classification of alkali aluminosilicate glass: JC/T 2628—2021[S]. Beijing: China Building Materials Industry Press, 2021 (in Chinese).

[15] 王　静,李挺政,韩建军,等.一种一步法化学强化钠霞石微晶玻璃的方法及化学强化钠霞石微晶玻璃:CN113149444A[P].2021-07-23.
WANG J, LI T Z, HAN J J, et al. A one-STEP method for chemical strengthening of sodium nepheline glass-ceramics and chemical strengthening of sodium nepheline glass-ceramics: CN113149444A[P]. 2021-07-23 (in Chinese).

[16] LI T Z, WANG J, RUAN J, et al. Crystallization behavior of transparent Na_2O-Al_2O_3-SiO_2 glass-ceramic containing rare-earth oxides[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2021, 567: 120935.

[17] HAMZAWY E M A, EL-MELIEGY E A M. Preparation of nepheline glass-ceramics for dental applications[J]. Materials Chemistry and Physics, 2008, 112(2): 432-435.

[18] LI J Z, WANG M Z, LU P. Nucleating role of P_2O_5 in nepheline-based transparent glass-ceramics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2021, 104(11): 5614-5624.

[19] PONSOT I, MAS G D, BERNARDO E, et al. Double strengthening by ion exchange of sintered nepheline glass-ceramics: a new simplified method[J]. Ceram Process Res, 2014, 15(6): 411-417.

[20] HAN L, SONG J, ZHANG Q, et al. Crystallization, structure and characterization of MgO-Al_2O_3-SiO_2-P_2O_5 transparent glass-ceramics with high crystallinity[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2018, 481: 123-131.

[21] 章锦明,张旭阳,黄海晓,等.透明高硬镁铝硅微晶玻璃及其制备方法:CN113735450A[P].2021-12-03.
ZHANG J M, ZHANG X Y, HUANG H X, et al. Transparent high hardness Mg-Al-Si microcrystalline glass and preparation method: CN113735450A[P]. 2021-12-03 (in Chinese).

[22] 卢安贤,韩　磊,罗志伟,等.一种镁铝硅体系玻璃和高结晶度透明微晶玻璃的制备方法:CN109265011A[P].2019-01-25.
LU A X, HAN L, LUO Z W, et al. Preparation method of magnesium aluminum-silicon glass and high crystallinity transparent glass-ceramics: CN109265011A[P]. 2019-01-25 (in Chinese).

[23] DENG L B, FU Z, ZHANG M X, et al. Crystallization, structure, and properties of TiO_2-ZrO_2 co-doped MgO-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2 glass-ceramics[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2022, 575: 121217.

[24] 乔治·哈尔西·北奥,付　强,莉萨·安·穆尔,等.具二硅酸锂及贝塔锂辉石结构的高强度玻璃陶瓷:CN113845309A[P].2021-12-28.
GEORGE H N O, FU Q, LISA A, et al. High-strength glass ceramics with lithium disilicate and beta lithium pyromene structure, CN113845309A[P]. 2021-12-28 (in Chinese).

[25] 乔治·哈尔西·北奥,付　强,查尔斯·玛丽·史密斯.经氧化锆韧化的玻璃陶瓷:CN109476532A[P].2019-03-15.
GEORGE H N O, FU Q, CHARLES M S. Zirconia toughened glass ceramics: CN109476532A[P]. 2019-03-15 (in Chinese).

[26] 王　键,林文成,黄小杰,等.玻璃陶瓷、强化玻璃陶瓷及其制备方法:CN111362579A[P].2020-07-03.
WANG J, LIN W C, HUANG X J, et al. Glass ceramics, strengthened glass ceramics and their preparation methods: CN111362579A[P].

2020-07-03 (in Chinese).

[27] 陆 平,陶海征.一种玻璃陶瓷及其制备方法:CN113562977B[P].2021-12-24.
LU P, TAO H Z. A glass ceramic and its preparation method: CN113562977B[P]. 2021-12-24 (in Chinese).

[28] 胡 伟,谈宝权,张延起,等.一种透过率接近玻璃前驱体的玻璃陶瓷及其制备方法:CN111635138A[P].2020-09-08.
HU W, TAN B Q, ZHANG Y Q, et al. A glass ceramic with a transmittance close to that of the glass precursor and its preparation method, CN11635138A[P]. 2020-09-08 (in Chinese).

[29] GUO X Z, ZHANG L J, YANG H. Effects of Li replacement on the nucleation, crystallization and microstructure of Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 glass[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2008, 354(34): 4031-4036.

[30] LEE D, JOO S H, SHIN D J, et al. Enhancement of leaching efficiency for Li by phase transformation from lithium aluminum silicate (LAS) glass-ceramics[J]. Hydrometallurgy, 2022, 208: 105781.

[31] ARIANE K, TAMAYO A, CHORFA A, et al. Effect of P_2O_5 and Al_2O_3 on crystallization, structure, microstructure and properties of Li_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2-ZrO_2 glass ceramics[J]. Boletín De La Sociedad Española De Cerámica y Vidrio, 2022, 61(2): 146-159.

[32] ZHOU Z Q, HE F, SHI M J, et al. Influences of Al_2O_3 content on crystallization and physical properties of LAS glass-ceramics prepared from spodumene[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2022, 576: 121256.

[33] CICCONI M R, BELLI R, BREHL M, et al. Nucleation mechanisms in a SiO_2-Li_2O-P_2O_5-ZrO_2 biomedical glass-ceramic: insights on crystallisation, residual glasses and Zr^{4+} structural environment[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2022, 42(4): 1762-1775.

[34] LIU J L, WANG Q K, ZHANG Z, et al. Investigation on crystallization behavior, structure, and properties of Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 glasses and glass-ceramics with co-doping ZrO_2/P_2O_5[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2022, 576: 121226.

[35] VENKATESWARAN C, SREEMOOLANADHAN H, PANT B, et al. Processing Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 (LAS) glass-ceramic with and without P_2O_5 through bulk and sintering route[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2020, 550: 120289.

[36] WU J Q, LIN C W, LIU J L, et al. The effect of complex nucleating agent on the crystallization, phase formation and performances in lithium aluminum silicate (LAS) glasses[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2019, 521: 119486.

田英良(1969—),男,博士,教授,本科和硕士毕业于北京工业大学,博士毕业于武汉理工大学,现任职于北京工业大学材料学院。主要从事新型玻璃材料与节能材料,包括电子玻璃材料、生物医药玻璃、光伏光热玻璃,生态节能材料研究。现担任平板显示玻璃技术和装备国家工程实验室副主任/技术委员会委员,国家玻璃器皿质量监督检验中心(山西)学术带头人,中国硅酸盐学会电子玻璃分会副理事长,中国建筑材料联合会科技教育委员会委员,中国医药包装协会专家委员会委员,中国绝热节能材料协会标委会委员,全国工业玻璃和特种玻璃标委会委员,中国日用玻璃协会标准化委员会工艺水晶分技术委员会副主任委员,等。主持或参与纵向/横向科研项目达80余项,包括“十三五”国家重点研发计划项目课题、“十二五”和“十一五”国家科技支撑项目课题、国家自然基金项目、省部级科研项目、企业横向合作项目等。总计发表论文130多篇,申报专利100多项,主持及参编制定国家标准12项,主编《新编玻璃工艺学》《医药玻璃》专业书籍2部,参编《玻璃性质与工艺手册》书籍1部。荣获2018年国家科技进步二等奖,2016年中国建筑材料联合和科技进步二等奖,2015年四川省科技进步一等奖,2012年中国产学研创新成果奖,等。