

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7651862号

(P7651862)

(45)発行日 令和7年3月27日(2025.3.27)

(24)登録日 令和7年3月18日(2025.3.18)

(51)国際特許分類

F I

C 0 3 C 3/091(2006.01)

C 0 3 C 3/091

C 0 3 C 3/093(2006.01)

C 0 3 C 3/093

C 0 3 C 3/097(2006.01)

C 0 3 C 3/097

C 0 3 C 21/00 (2006.01)

C 0 3 C 21/00 1 0 1

請求項の数 19 (全39頁)

(21)出願番号 特願2020-563298(P2020-563298)

(86)(22)出願日 令和1年12月24日(2019.12.24)

(86)国際出願番号 PCT/JP2019/050571

(87)国際公開番号 WO2020/138062

(87)国際公開日 令和2年7月2日(2020.7.2)

審査請求日 令和4年11月9日(2022.11.9)

(31)優先権主張番号 特願2018-240718(P2018-240718)

(32)優先日 平成30年12月25日(2018.12.25)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(31)優先権主張番号 特願2019-96572(P2019-96572)

(32)優先日 令和1年5月23日(2019.5.23)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(31)優先権主張番号 特願2019-164611(P2019-164611)

最終頁に続く

(73)特許権者 000232243

日本電気硝子株式会社

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号

(72)発明者 結城 健

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本

電気硝子株式会社内

(72)発明者 鈴木 良太

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本

電気硝子株式会社内

(72)発明者 市丸 智憲

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本

電気硝子株式会社内

(72)発明者 木下 清貴

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本

電気硝子株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 強化ガラス板及びその製造方法

## (57)【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

表面に圧縮応力層を有する強化ガラスにおいて、ガラス組成として、モル%で、 $\text{SiO}_2$  50~80%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  17~25%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  0.1~3.8%、 $\text{Li}_2\text{O}$  3~9.9%、 $\text{Na}_2\text{O}$  3~21%、 $\text{K}_2\text{O}$  0~10%、 $\text{MgO}$  0.1~10%、 $\text{ZnO}$  0~10%、 $\text{P}_2\text{O}_5$  0~1.97%、 $\text{ZrO}_2$  0~1%、( $[\text{Li}_2\text{O}] + [\text{Na}_2\text{O}] + [\text{K}_2\text{O}]$ )を23モル%以下含有し、

さらに $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を0.001~0.1モル%含有し、

$[\text{SiO}_2] + 1.2 \times [\text{P}_2\text{O}_5] - 3 \times [\text{Al}_2\text{O}_3] - 2 \times [\text{Li}_2\text{O}] - 1.5 \times [\text{Na}_2\text{O}] - [\text{K}_2\text{O}] - [\text{B}_2\text{O}_3] \leq -9.26$ モル%の関係を満たすことを特徴とする強化ガラス板。

## 【請求項2】

モル比( $[\text{Na}_2\text{O}] - [\text{Li}_2\text{O}]$ ) / ( $[\text{Al}_2\text{O}_3] + [\text{B}_2\text{O}_3] + [\text{P}_2\text{O}_5]$ )  $\leq 0.29$ の関係を満たすことを特徴とする請求項1に記載の強化ガラス板。

## 【請求項3】

モル比( $[\text{B}_2\text{O}_3] + [\text{Na}_2\text{O}] - [\text{P}_2\text{O}_5]$ ) / ( $[\text{Al}_2\text{O}_3] + [\text{Li}_2\text{O}]$ )  $\geq 0.30$ の関係を満たすことを特徴とする請求項1又は2に記載の強化ガラス板。

## 【請求項4】

( $[\text{Li}_2\text{O}] + [\text{Na}_2\text{O}] + [\text{K}_2\text{O}]$ )を12モル%以上含有し、 $[\text{SiO}_2] + 1.2 \times [\text{P}_2\text{O}_5] - 3 \times [\text{Al}_2\text{O}_3] - 2 \times [\text{Li}_2\text{O}] - 1.5 \times [\text{Na}_2\text{O}] -$

$[K_2O] - [B_2O_3] \geq -22$  モル% の関係を満たすことを特徴とする請求項 1～3 の何れか一項に記載の強化ガラス板。

【請求項 5】

$P_2O_5$  の含有量が 0～0.47 モル%であることを特徴とする請求項 1～4 の何れか一項に記載の強化ガラス板。

【請求項 6】

$B_2O_3$  の含有量が 0.1～2.9 モル%であることを特徴とする請求項 1～5 の何れか一項に記載の強化ガラス板。

【請求項 7】

圧縮応力層の最表面の圧縮応力値が 200～1000 MPaであることを特徴とする請求項 1～6 の何れか一項に記載の強化ガラス板。

【請求項 8】

圧縮応力層の応力深さが 50～200  $\mu m$ であることを特徴とする請求項 1～7 の何れか一項に記載の強化ガラス板。

【請求項 9】

高温粘度  $10^{2.5} \text{ dPa} \cdot \text{s}$  における温度が 1650℃未満であることを特徴とする請求項 1～8 の何れか一項に記載の強化ガラス板。

【請求項 10】

板厚方向の中央部にオーバーフロー合流面を有することを特徴とする請求項 1～9 の何れか一項に記載の強化ガラス板。

【請求項 11】

タッチパネルディスプレイのカバーガラスに用いることを特徴とする請求項 1～10 の何れか一項に記載の強化ガラス板。

【請求項 12】

表面に圧縮応力層を有する強化ガラスにおいて、ガラス組成として、 $Al_2O_3$  を 17 モル%以上、 $P_2O_5$  を 1 モル%以上、 $([Li_2O] + [Na_2O] + [K_2O])$  を 12 モル%以上含有し、 $[SiO_2] + 1.2 \times [P_2O_5] - 3 \times [Al_2O_3] - 2 \times [Li_2O] - 1.5 \times [Na_2O] - [K_2O] - [B_2O_3] \geq -22$  モル% の関係を満たすことを特徴とする請求項 1～8 の何れか一項に記載の強化ガラス板。

【請求項 13】

$Al_2O_3$  の含有量が 16.5～20.5 モル%であることを特徴とする請求項 1～12 の何れか一項に記載の強化ガラス板。

【請求項 14】

$[SiO_2] + 1.2 \times [P_2O_5] - 3 \times [Al_2O_3] - 2 \times [Li_2O] - 1.5 \times [Na_2O] - [K_2O] - [B_2O_3] \leq -16.92$  モル% の関係を満たす請求項 1～13 の何れか一項に記載の強化ガラス板。

【請求項 15】

$SnO_2$  の含有量が 0.01～1 モル%であることを特徴とする請求項 1～14 の何れか一項に記載の強化ガラス板。

【請求項 16】

前記圧縮応力層の最表面の圧縮応力値が 894 MPa 以上であることを特徴とする請求項 1～15 の何れか一項に記載の強化ガラス板。

【請求項 17】

厚み方向の応力プロファイルが、少なくとも第 1 ピーク、第 2 ピーク、第 1 ボトム、第 2 ボトムを有することを特徴とする請求項 1～16 の何れか一項に記載の強化ガラス板。

【請求項 18】

ガラス組成として、モル%で、 $SiO_2$  50～80%、 $Al_2O_3$  17～25%、 $B_2O_3$  0.1～3.8%、 $Li_2O$  3～9.9%、 $Na_2O$  3～21%、 $K_2O$  0～10%、 $MgO$  0.1～10%、 $ZnO$  0～10%、 $P_2O_5$  0～1.97%、 $ZrO_2$  0～1%、 $([Li_2O] + [Na_2O] + [K_2O])$  を 23 モル%以下含有し、

10

20

30

40

50

さらに  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を 0.001~0.1 モル% 含有し、  
 $[\text{SiO}_2] + 1.2 \times [\text{P}_2\text{O}_5] - 3 \times [\text{Al}_2\text{O}_3] - 2 \times [\text{Li}_2\text{O}] - 1.5 \times [\text{Na}_2\text{O}] - [\text{K}_2\text{O}] - [\text{B}_2\text{O}_3] \leq -9.26$  モル% の関係を満たすことを特徴とする強化用ガラス板。

【請求項 19】

ガラス組成として、モル%で、 $\text{SiO}_2$  50~80%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  17~25%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  0.1~3.8%、 $\text{Li}_2\text{O}$  3~9.9%、 $\text{Na}_2\text{O}$  3~21%、 $\text{K}_2\text{O}$  0~10%、 $\text{MgO}$  0.1~10%、 $\text{ZnO}$  0~10%、 $\text{P}_2\text{O}_5$  0~1.97%、 $\text{ZrO}_2$  0~1%、 $([\text{Li}_2\text{O}] + [\text{Na}_2\text{O}] + [\text{K}_2\text{O}])$  を 23 モル% 以下を含有し、  
さらに  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を 0.001~0.1 モル% 含有し、

$[\text{SiO}_2] + 1.2 \times [\text{P}_2\text{O}_5] - 3 \times [\text{Al}_2\text{O}_3] - 2 \times [\text{Li}_2\text{O}] - 1.5 \times [\text{Na}_2\text{O}] - [\text{K}_2\text{O}] - [\text{B}_2\text{O}_3] \leq -9.26$  モル% の関係を満たす強化用ガラス板を用意する準備工程と、該強化用ガラス板に対して、複数回のイオン交換処理を行い、表面に圧縮応力層を有する強化ガラス板を得るイオン交換工程と、を備えることを特徴とする強化ガラス板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、強化ガラス板及びその製造方法に関し、特に携帯電話、デジタルカメラ、PDA（携帯端末）等のタッチパネルディスプレイのカバーガラスに好適な強化ガラス板及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

携帯電話、デジタルカメラ、PDA（携帯端末）等の用途には、タッチパネルディスプレイのカバーガラスとして、イオン交換処理された強化ガラス板が用いられている（特許文献1、非特許文献1参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】特開2006-83045号公報

【文献】特表2016-524581号公報

【文献】特表2011-510903号公報

【非特許文献】

【0004】

【文献】泉谷徹郎等、「新しいガラスとその物性」、初版、株式会社経営システム研究所、1984年8月20日、p.451-498

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

ところで、スマートフォンを誤って路面等に落とすと、カバーガラスが破損して、スマートフォンを使用できなくなることがある。よって、このような事態を回避するために、強化ガラス板の強度を高めることが重要となる。

【0006】

強化ガラス板の強度を高める方法として、応力深さを深くすることが有用である。詳述すると、スマートフォンの落下時にカバーガラスが路面と衝突すると、路面の突起物や砂粒が、カバーガラスに貫入し引っ張り応力層に達して、破損に至る。そこで、圧縮応力層の応力深さを深くすると、路面の突起物や砂粒が引っ張り応力層まで到達し難くなり、カバーガラスの破損確率を低下させることが可能になる。

【0007】

リチウムアルミノシリケートガラスは、深い応力深さを得る上で有利である。特に、N

10

20

30

40

50

a N O<sub>3</sub>を含む熔融塩中に、リチウムアルミノシリケートガラスからなる強化用ガラス板を浸漬し、ガラス中のL i イオンと熔融塩中のN a イオンをイオン交換すると、深い応力深さを有する強化ガラス板を得ることができる。

【0008】

しかし、従来のリチウムアルミノシリケートガラスでは、圧縮応力層の圧縮応力値が小さくなり過ぎる虞がある。その一方で、圧縮応力層の圧縮応力値を大きくするようにガラス組成を設計すると、化学的安定性が低下する虞があった。更に、リチウムアルミノシリケートガラスは、ガラス組成のバランスが崩れて、成形時に失透ブツが発生し易いため、板状成形が困難である。

【0009】

本発明は、上記事情に鑑みなされたものであり、その技術的課題は、板状に成形可能であり、化学的安定性に優れており、且つ落下時に破損し難い強化ガラス板を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者等が種々の検討を行った結果、ガラス組成を所定範囲に規制することにより、上記技術的課題を解決し得ることを見出し、本発明として提案するものである。すなわち、本発明の強化ガラス板は、表面に圧縮応力層を有する強化ガラスにおいて、ガラス組成として、モル%で、S i O<sub>2</sub> 50～80%、A l<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 8～25%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0～10%、L i<sub>2</sub>O 3～15%、N a<sub>2</sub>O 3～21%、K<sub>2</sub>O 0～10%、M g O 0～10%、Z n O 0～10%、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0～15%を含有することを特徴とする。

【0011】

また、本発明の強化ガラス板は、モル比( [ N a<sub>2</sub>O ] - [ L i<sub>2</sub>O ] ) / ( [ A l<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ] + [ B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ] + [ P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ] ) ≤ 0.29 の関係を満たすことが好ましい。ここで、[ N a<sub>2</sub>O ] は、N a<sub>2</sub>Oのモル%含有量を指す。[ L i<sub>2</sub>O ] は、L i<sub>2</sub>Oのモル%含有量を指す。[ A l<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ] は、A l<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のモル%含有量を指す。[ B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ] は、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のモル%含有量を指す。[ P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ] は、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>のモル%含有量を指す。( [ N a<sub>2</sub>O ] - [ L i<sub>2</sub>O ] ) / ( [ A l<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ] + [ B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ] + [ P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ] ) は、N a<sub>2</sub>Oの含有量からL i<sub>2</sub>Oの含有量を減じた量を、A l<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の合量で除した値を指す。

【0012】

また、本発明の強化ガラス板は、モル比( [ B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ] + [ N a<sub>2</sub>O ] - [ P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ] ) / ( [ A l<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ] + [ L i<sub>2</sub>O ] ) ≥ 0.30 の関係を満たすことが好ましい。ここで、( [ B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ] + [ N a<sub>2</sub>O ] - [ P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ] ) / ( [ A l<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ] + [ L i<sub>2</sub>O ] ) は、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とN a<sub>2</sub>Oの合量からP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の含有量を減じた量を、A l<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とL i<sub>2</sub>Oの合量で除した値を指す。

【0013】

また、本発明の強化ガラス板は、( [ L i<sub>2</sub>O ] + [ N a<sub>2</sub>O ] + [ K<sub>2</sub>O ] ) を12モル%以上含有し、[ S i O<sub>2</sub> ] + 1.2 × [ P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ] - 3 × [ A l<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ] - 2 × [ L i<sub>2</sub>O ] - 1.5 × [ N a<sub>2</sub>O ] - [ K<sub>2</sub>O ] - [ B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ] ≥ -22モル%の関係を満たすことを特徴とする。ここで、[ K<sub>2</sub>O ] は、K<sub>2</sub>Oのモル%含有量を指す。[ S i O<sub>2</sub> ] は、S i O<sub>2</sub>のモル%含有量を指す。( [ L i<sub>2</sub>O ] + [ N a<sub>2</sub>O ] + [ K<sub>2</sub>O ] ) は、L i<sub>2</sub>O、N a<sub>2</sub>O及びK<sub>2</sub>Oの合量を指す。[ S i O<sub>2</sub> ] + 1.2 × [ P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ] - 3 × [ A l<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ] - 2 × [ L i<sub>2</sub>O ] - 1.5 × [ N a<sub>2</sub>O ] - [ K<sub>2</sub>O ] - [ B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ] は、S i O<sub>2</sub>の含有量とP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の1.2倍の含有量の合計から、A l<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の3倍の含有量、L i<sub>2</sub>Oの2倍の含有量、N a<sub>2</sub>Oの1.5倍の含有量、K<sub>2</sub>Oの含有量及びB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有量を減した値を指す。

【0014】

また、本発明の強化ガラス板は、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の含有量が0.1～2.3モル%であることが好ましい。

【0015】

また、本発明の強化ガラス板は、 $B_2O_3$ の含有量が0.1～4モル%であることが好ましい。

【0016】

また、本発明の強化ガラス板では、圧縮応力層の最表面の圧縮応力値が200～1000MPaであることが好ましい。ここで、「最表面の圧縮応力値」と「応力深さ」は、例えば、散乱光弾性応力計SLP-1000（株式会社折原製作所製）を用いて観察される位相差分布曲線から測定した値を指す。そして、応力深さは、応力値がゼロになる深さを指す。なお、応力特性の算出に当たり、各測定試料の屈折率を1.51、光学弾性定数を30.1[(nm/cm)/MPa]とする。

【0017】

また、本発明の強化ガラス板では、圧縮応力層の応力深さが50～200μmであることが好ましい。

【0018】

また、本発明の強化ガラス板では、高温粘度 $10^{2.5}$ dPa・sにおける温度が1650℃未満であることが好ましい。ここで、「高温粘度 $10^{2.5}$ dPa・sにおける温度」は、例えば、白金球引き上げ法で測定することができる。

【0019】

また、本発明の強化ガラス板は、板厚方向の中央部にオーバーフロー合流面を有すること、つまりオーバーフロダウンドロー法で成形されてなることが好ましい。ここで、「オーバーフロダウンドロー法」は、成形体耐火物の両側から熔融ガラスを溢れさせて、溢れた熔融ガラスを成形体耐火物の下端で合流させながら、下方に延伸成形してガラス板を製造する方法である。

【0020】

また、本発明の強化ガラス板は、タッチパネルディスプレイのカバーガラスに用いることが好ましい。

【0021】

また、本発明の強化ガラス板は、表面に圧縮応力層を有する強化ガラスにおいて、ガラス組成として、 $Al_2O_3$ を17モル%以上、 $P_2O_5$ を1モル%以上、 $([Li_2O] + [Na_2O] + [K_2O])$ を12モル%以上含有し、 $[SiO_2] + 1.2 \times [P_2O_5] - 3 \times [Al_2O_3] - 2 \times [Li_2O] - 1.5 \times [Na_2O] - [K_2O] - [B_2O_3] \geq -22$ モル%の関係を満たすことを特徴とする。これにより、イオン交換性能を高めつつ、板状に成形可能であり、更に耐酸性が高いガラスを得易くなる。

【0022】

また、本発明の強化ガラス板は、 $Fe_2O_3$ の含有量が0.001～0.1モル%であることが好ましい。

【0023】

また、本発明の強化ガラス板は、 $TiO_2$ の含有量が0.001～0.1モル%であることが好ましい。

【0024】

また、本発明の強化ガラス板は、 $SnO_2$ の含有量が0.01～1モル%であることが好ましい。

【0025】

また、本発明の強化ガラス板は、Clの含有量が0.001～0.1モル%であることが好ましい。

【0026】

また、本発明の強化ガラス板は、厚み方向の応力プロファイルが、少なくとも第1ピーク、第2ピーク、第1ボトム、第2ボトムを有することが好ましい。

【0027】

本発明の強化用ガラス板は、ガラス組成として、モル%で、 $SiO_2$  50～80%、 $Al_2O_3$  8～25%、 $B_2O_3$  0～10%、 $Li_2O$  3～15%、 $Na_2O$  3～2

10

20

30

40

50

1%、 $K_2O$  0~10%、 $MgO$  0~10%、 $ZnO$  0~10%、 $P_2O_5$  0~15%を含有することを特徴とする。

【0028】

本発明の強化ガラス板の製造方法は、ガラス組成として、モル%で、 $SiO_2$  50~80%、 $Al_2O_3$  8~25%、 $B_2O_3$  0~10%、 $Li_2O$  3~15%、 $Na_2O$  3~21%、 $K_2O$  0~10%、 $MgO$  0~10%、 $ZnO$  0~10%、 $P_2O_5$  0~15%を含有する強化用ガラス板を用意する準備工程と、該強化用ガラス板に対して、複数回のイオン交換処理を行い、表面に圧縮応力層を有する強化ガラス板を得るイオン交換工程と、を備えることを特徴とする。

【図面の簡単な説明】

10

【0029】

【図1】第1ピーク、第2ピーク、第1ボトム、第2ボトムを有する応力プロファイルを示す説明図である。

【図2】第1ピーク、第2ピーク、第1ボトム、第2ボトムを有する応力プロファイルを示す他の説明図である。

【発明を実施するための形態】

【0030】

本発明の強化ガラス板（強化用ガラス板）は、ガラス組成として、モル%で、 $SiO_2$  50~80%、 $Al_2O_3$  8~25%、 $B_2O_3$  0~10%、 $Li_2O$  3~15%、 $Na_2O$  3~21%、 $K_2O$  0~10%、 $MgO$  0~10%、 $ZnO$  0~10%、 $P_2O_5$  0~15%を含有する。各成分の含有範囲を限定した理由を下記に示す。なお、各成分の含有範囲の説明において、%表示は、特に断りがない限り、モル%を指す。

20

【0031】

$SiO_2$ は、ガラスのネットワークを形成する成分である。 $SiO_2$ の含有量が少な過ぎると、ガラス化し難くなり、また熱膨張係数が高くなり過ぎて、耐熱衝撃性が低下し易くなる。よって、 $SiO_2$ の好適な下限範囲は50%以上、55%以上、57%以上、59%以上、特に61%以上である。一方、 $SiO_2$ の含有量が多過ぎると、熔融性や成形性が低下し易くなり、また熱膨張係数が低くなり過ぎて、周辺材料の熱膨張係数に整合させ難くなる。よって、 $SiO_2$ の好適な上限範囲は80%以下、70%以下、68%以下、66%以下、65%以下、特に64.5%以下である。

30

【0032】

$Al_2O_3$ は、イオン交換性能を高める成分であり、また歪点、ヤング率、破壊靱性、ビッカース硬度を高める成分である。よって、 $Al_2O_3$ の好適な下限範囲は8%以上、10%以上、12%以上、13%以上、14%以上、14.4%以上、15%以上、15.3%以上、15.6%以上、16%以上、16.5%以上、17%以上、17.2%以上、17.5%以上、17.8%以上、18%以上、18%超、18.3%以上、特に18.5%以上、18.6%以上、18.7%以上、18.8%以上である。一方、 $Al_2O_3$ の含有量が多過ぎると、高温粘度が上昇して、熔融性や成形性が低下し易くなる。またガラスに失透結晶が析出し易くなって、オーバーフローダウンドロー法等で板状に成形し難くなる。特に、成形体耐火物としてアルミナ系耐火物を用いて、オーバーフローダウンドロー法で板状に成形する場合、アルミナ系耐火物との界面にスピネルの失透結晶が析出し易くなる。更に耐酸性も低下し、酸処理工程に適用し難くなる。よって、 $Al_2O_3$ の好適な上限範囲は25%以下、21%以下、20.5%以下、20%以下、19.9%以下、19.5%以下、19.0%以下、特に18.9%以下である。イオン交換性能への影響の大きい $Al_2O_3$ の含有量を好適な範囲にすれば、第1ピーク、第2ピーク、第1ボトム、第2ボトムを有するプロファイルを形成し易くなる。

40

【0033】

$B_2O_3$ は、高温粘度や密度を低下させると共に、ガラスを安定化させて、結晶を析出させ難くし、液相温度を低下させる成分である。 $B_2O_3$ の含有量が少な過ぎると、ガラス中に含まれる $Li$ イオンと熔融塩中の $Na$ イオンのイオン交換における応力深さが深く

50

なりすぎて、結果として圧縮応力層の圧縮応力値 ( $CS_{Na}$ ) が小さくなり易い。また、ガラスが不安定になり、耐失透性が低下する虞もある。よって、 $B_2O_3$  の好適な下限範囲は 0 % 以上、0.1 % 以上、0.2 % 以上、0.5 % 以上、0.6 % 以上、0.7 % 以上、0.8 % 以上、0.9 % 以上、特に 1 % 以上である。一方、 $B_2O_3$  の含有量が多過ぎると、応力深さが浅くなる虞がある。特にガラス中に含まれる  $Na$  イオンと溶融塩中の  $K$  イオンのイオン交換の効率が低下し易くなり、圧縮応力層の応力深さ ( $DOL\_ZERO_K$ ) が小さくなり易い。よって、 $B_2O_3$  の好適な上限範囲は 10 % 以下、5 % 以下、4 % 以下、3.8 % 以下、3.5 % 以下、3.3 % 以下、3.2 % 以下、3.1 % 以下、3 % 以下、特に 2.9 % 以下である。 $B_2O_3$  の含有量を好適な範囲にすれば、第 1 ピーク、第 2 ピーク、第 1 ボトム、第 2 ボトムを有するプロファイルを形成し易くなる。

10

#### 【0034】

$Li_2O$  は、イオン交換成分であり、特にガラス中に含まれる  $Li$  イオンと溶融塩中の  $Na$  イオンをイオン交換して、深い応力深さを得るために必須の成分である。また、 $Li_2O$  は、高温粘度を低下させて、溶融性や成形性を高める成分であると共に、ヤング率を高める成分である。よって、 $Li_2O$  の好適な下限範囲は 3 % 以上、4 % 以上、5 % 以上、5.5 % 以上、6.5 % 以上、7 % 以上、7.3 % 以上、7.5 % 以上、7.8 % 以上、特に 8 % 以上である。よって、 $Li_2O$  の好適な上限範囲は 15 % 以下、13 % 以下、12 % 以下、11.5 % 以下、11 % 以下、10.5 % 以下、10 % 未満、特に 9.9 % 以下、9 % 以下、8.9 % 以下である。

#### 【0035】

20

$Na_2O$  は、イオン交換成分であり、また高温粘度を低下させて、溶融性や成形性を高める成分である。また  $Na_2O$  は、耐失透性を高める成分であり、特にアルミナ系耐火物との反応で生じる失透を抑制する成分である。よって、 $Na_2O$  の好適な下限範囲は 3 % 以上、4 % 以上、5 % 以上、6 % 以上、7 % 以上、7.5 % 以上、8 % 以上、8.5 % 以上、8.8 % 以上、特に 9 % 以上である。一方、 $Na_2O$  の含有量が多過ぎると、熱膨張係数が高くなり過ぎて、耐熱衝撃性が低下し易くなる。またガラス組成の成分バランスが崩れて、かえって耐失透性が低下する場合がある。よって、 $Na_2O$  の好適な上限範囲は 21 % 以下、20 % 以下、19 % 以下、特に 18 % 以下、15 % 以下、13 % 以下、11 % 以下、特に 10 % 以下である。

#### 【0036】

30

$K_2O$  は、高温粘度を低下させて、溶融性や成形性を高める成分である。しかし、 $K_2O$  の含有量が多過ぎると、熱膨張係数が高くなり過ぎて、耐熱衝撃性が低下し易くなる。また最表面の圧縮応力値が低下し易くなる。よって、 $K_2O$  の好適な上限範囲は 10 % 以下、7 % 以下、6 % 以下、5 % 以下、4 % 以下、3 % 以下、2 % 以下、1.5 % 以下、1 % 以下、1 % 未満、0.5 % 以下、特に 0.1 % 未満である。なお、応力深さを深くする観点を重視すると、 $K_2O$  の好適な下限範囲は 0 % 以上、0.1 % 以上、0.3 % 以上、特に 0.5 % 以上である。

#### 【0037】

モル比  $[Li_2O] / ([Na_2O] + [K_2O])$  は、好ましくは 0.4 ~ 1.0、0.5 ~ 0.9、特に 0.6 ~ 0.8 である。モル比  $[Li_2O] / ([Na_2O] + [K_2O])$  が小さ過ぎると、イオン交換性能を十分に発揮できない虞が生じる。特にガラス中に含まれる  $Li$  イオンと溶融塩中の  $Na$  イオンのイオン交換の効率が低下し易くなる。一方、モル比  $[Li_2O] / ([Na_2O] + [K_2O])$  が大き過ぎると、ガラスに失透結晶が析出し易くなって、オーバーフローダウンドロー法等で板状に成形し難くなる。なお、「 $[Li_2O] / ([Na_2O] + [K_2O])$ 」は、 $Li_2O$  の含有量を  $Na_2O$  と  $K_2O$  の合量で除した値を指す。

40

#### 【0038】

$MgO$  は、高温粘度を低下させて、溶融性や成形性を高めたり、歪点やビッカース硬度を高める成分であり、アルカリ土類金属酸化物の中では、イオン交換性能を高める効果が大きい成分である。しかし、 $MgO$  の含有量が多過ぎると、耐失透性が低下し易くなり、

50

特にアルミナ系耐火物との反応で生じる失透を抑制し難くなる。よって、 $MgO$ の好適な含有量は0～10%、0～5%、0.1～4%、0.2～3.5%、特に0.5～3%未満である。

#### 【0039】

$ZnO$ は、イオン交換性能を高める成分であり、特に最表面の圧縮応力値を高める効果が高い成分である。また低温粘性を低下させずに、高温粘性を低下させる成分である。 $ZnO$ の好適な下限範囲は0%以上、0.1%以上、0.3%以上、0.5%以上、0.7%以上、特に1%以上である。一方、 $ZnO$ の含有量が多過ぎると、ガラスが分相したり、耐失透性が低下したり、密度が高くなったり、応力深さが浅くなる傾向がある。よって、 $ZnO$ の好適な上限範囲は10%以下、6%以下、5%以下、4%以下、3%以下、2%以下、1.5%以下、1.3%以下、1.2%以下、特に1.1%以下である。

10

#### 【0040】

$P_2O_5$ は、イオン交換性能を高める成分であり、特に応力深さを深くする成分である。更に耐酸性も向上させる成分である。 $P_2O_5$ の含有量が少な過ぎると、イオン交換性能を十分に発揮できない虞が生じる。特にガラス中に含まれる $Na$ イオンと熔融塩中の $K$ イオンのイオン交換の効率が低下し易くなり、圧縮応力層の応力深さ( $DOL\_ZERO_K$ )が小さくなり易い。また、ガラスが不安定になり、耐失透性が低下する虞もある。よって、 $P_2O_5$ の好適な下限範囲は0%以上、0.1%以上、0.4%以上、0.7%以上、1%以上、1.2%以上、1.4%以上、1.6%以上、2%以上、2.3%以上、2.5%以上、特に3%以上である。一方、 $P_2O_5$ の含有量が多過ぎると、ガラスが分相したり、耐水性が低下し易くなる。また、ガラス中に含まれる $Li$ イオンと熔融塩中の $Na$ イオンのイオン交換における応力深さが深くなりすぎて、結果として圧縮応力層の圧縮応力値( $CS_{Na}$ )が小さくなり易い。よって、 $P_2O_5$ の好適な上限範囲は15%以下、10%以下、5%以下、4.5%以下、4%以下である。 $P_2O_5$ の含有量を好適な範囲にすれば、非単調のプロファイルを形成し易くなる。

20

#### 【0041】

アルカリ金属酸化物は、イオン交換成分であり、高温粘度を低下させて、熔融性や成形性を高める成分である。アルカリ金属酸化物の含有量( $[Li_2O] + [Na_2O] + [K_2O]$ )が多過ぎると、熱膨張係数が高くなる虞がある。また、耐酸性が低下する虞がある。よって、アルカリ金属酸化物( $[Li_2O] + [Na_2O] + [K_2O]$ )の好適な下限範囲は10%以上、11%以上、12%以上、13%以上、14%以上、15%以上である。よって、アルカリ金属酸化物( $[Li_2O] + [Na_2O] + [K_2O]$ )の好適な上限範囲は25%以下、23%以下、20%以下、19%以下、18%以下である。

30

#### 【0042】

モル比 $[Li_2O] / [P_2O_5]$ は、好ましくは4～30、10～25、特に15～20である。モル比 $[Li_2O] / [P_2O_5]$ が小さ過ぎると、ガラス中に含まれる $Li$ イオンと熔融塩中の $Na$ イオンのイオン交換の効率が低下し易くなる。一方、モル比 $[Li_2O] / [P_2O_5]$ が大き過ぎると、ガラスに失透結晶が析出し易くなって、オーバーフローダウンドロー法等で板状に成形し難くなる。なお、「 $[Li_2O] / [P_2O_5]$ 」は、 $Li_2O$ の含有量を $P_2O_5$ の含有量で除した値を指す。

40

#### 【0043】

モル比 $([Na_2O] - [Li_2O]) / ([Al_2O_3] + [B_2O_3] + [P_2O_5])$ は、好ましくは0.29以下、0.27以下、0.26以下、0.25以下、0.23以下、0.20以下、特に0.15以下である。モル比 $([Na_2O] - [Li_2O]) / ([Al_2O_3] + [B_2O_3] + [P_2O_5])$ が大き過ぎると、イオン交換性能を十分に発揮できない虞が生じる。特にガラス中に含まれる $Li$ イオンと熔融塩中の $Na$ イオンがイオン交換の効率が低下し易くなる。

#### 【0044】

モル比 $([B_2O_3] + [Na_2O] - [P_2O_5]) / ([Al_2O_3] + [Li_2O])$ は、好ましくは0.30以上、0.35以上、0.40以上、0.42以上、0.4

50

3以上、特に0.45以上である。モル比 $([B_2O_3] + [Na_2O] - [P_2O_5]) / ([Al_2O_3] + [Li_2O])$ が小さ過ぎると、ガラスに失透結晶が析出し易くなって、オーバーフローダウンドロー法等で板状に成形し難くなる。

【0045】

$([SiO_2] + 1.2 \times [P_2O_5] - 3 \times [Al_2O_3] - 2 \times [Li_2O] - 1.5 \times [Na_2O] - [K_2O] - [B_2O_3])$ は、好ましくは-40%以上、-30%以上、-25%以上、-24%以上、-23%以上、-22%以上、-21%以上、-20%以上、-19%以上、特に-18%以上である。 $([SiO_2] + 1.2 \times [P_2O_5] - 3 \times [Al_2O_3] - 2 \times [Li_2O] - 1.5 \times [Na_2O] - [K_2O] - [B_2O_3])$ が小さ過ぎると、耐酸性が低下し易くなる。一方、 $([SiO_2] + 1.2 \times [P_2O_5] - 3 \times [Al_2O_3] - 2 \times [Li_2O] - 1.5 \times [Na_2O] - [K_2O] - [B_2O_3])$ が大き過ぎると、イオン交換性能を十分に発揮できない虞が生じる。よって、 $([SiO_2] + 1.2 \times [P_2O_5] - 3 \times [Al_2O_3] - 2 \times [Li_2O] - 1.5 \times [Na_2O] - [K_2O] - [B_2O_3])$ は、好ましくは30モル%以下、20モル%以下、15モル%以下、10モル%以下、5モル%以下、特に0モル%以下である。

【0046】

上記成分以外にも、例えば以下の成分を添加してもよい。

【0047】

CaOは、他の成分と比較して、耐失透性の低下を伴うことなく、高温粘度を低下させて、熔融性や成形性を高めたり、歪点やビッカース硬度を高める成分である。しかし、CaOの含有量が多過ぎると、イオン交換性能が低下したり、イオン交換処理時にイオン交換溶液を劣化させる虞がある。よって、CaOの好適な上限範囲は6%以下、5%以下、4%以下、3.5%以下、3%以下、2%以下、1%以下、1%未満、0.5%以下、特に0.1%未満である。

【0048】

SrOとBaOは、高温粘度を低下させて、熔融性や成形性を高めたり、歪点やヤング率を高める成分であるが、それらの含有量が多過ぎると、イオン交換反応が阻害され易くなることに加えて、密度や熱膨張係数が不当に高くなったり、ガラスが失透し易くなる。よって、SrOとBaOの好適な含有量は、それぞれ0~2%、0~1.5%、0~1%、0~0.5%、0~0.1%、特に0~0.1%未満である。

【0049】

ZrO<sub>2</sub>は、ビッカース硬度を高める成分であると共に、液相粘度付近の粘性や歪点を高める成分であるが、その含有量が多過ぎると、耐失透性が著しく低下する虞がある。よって、ZrO<sub>2</sub>の好適な含有量は0~3%、0~1.5%、0~1%、特に0~0.1%である。

【0050】

TiO<sub>2</sub>は、イオン交換性能を高める成分であり、また高温粘度を低下させる成分であるが、その含有量が多過ぎると、透明性や耐失透性が低下し易くなる。よって、TiO<sub>2</sub>の好適な含有量は0~3%、0~1.5%、0~1%、0~0.1%、特に、0.001~0.1モル%である。

【0051】

SnO<sub>2</sub>は、イオン交換性能を高める成分であるが、その含有量が多過ぎると、耐失透性が低下し易くなる。よって、SnO<sub>2</sub>は好適な下限範囲は0.005%以上、0.01%以上、特に0.1%以上であり、好適な上限範囲は3%以下、2%以下、特に1%以下である。

【0052】

Clは、清澄剤であるが、その含有量が多過ぎると、環境や設備に悪影響を与える成分である。よって、Clの好適な下限範囲は0.001%以上、特に0.01%以上であり、好適な上限範囲は0.3%以下、0.2%以下、特に0.1%以下である。

【0053】

清澄剤として、 $\text{SO}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ の群（好ましくは $\text{SO}_3$ の群）から選択された一種又は二種以上を0.001～1%添加してもよい。

【0054】

$\text{Fe}_2\text{O}_3$ は、原料から不可避免的に混入する不純物である。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の好適な含有量は1000ppm未満（0.1%未満）、800ppm未満、600ppm未満、400ppm未満、特に300ppm未満である。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の含有量が多過ぎると、カバーガラスの透過率が低下し易くなる。

一方、下限範囲は、10ppm以上、20ppm以上、30ppm以上、50ppm以上、80ppm以上、100ppm以上である。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の含有量が少な過ぎると、高純度原料を使用する為、原料コストが高騰し、製品を安価に製造できなくなる。

10

【0055】

は、

$\text{Nd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Hf}_2\text{O}_3$ 等の希土類酸化物は、ヤング率を高める成分である。しかし、原料コストが高く、また多量に添加すると、耐失透性が低下し易くなる。よって、希土類酸化物の好適な含有量は5%以下、3%以下、2%以下、1%以下、0.5%以下、特に0.1%以下である。

【0056】

本発明の強化ガラス板（強化用ガラス板）は、環境的配慮から、ガラス組成として、実質的に $\text{As}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{PbO}$ 、及びFを含有しないことが好ましい。また、環境的配慮から、実質的に $\text{Bi}_2\text{O}_3$ を含有しないことも好ましい。「実質的に～を含有しない」とは、ガラス成分として積極的に明示の成分を添加しないものの、不純物レベルの添加を許容する趣旨であり、具体的には、明示の成分の含有量が0.05%未満の場合を指す。

20

【0057】

本発明の強化ガラス板（強化用ガラス板）は、以下の特性を有することが好ましい。

【0058】

密度は、好ましくは $2.55\text{ g/cm}^3$ 以下、 $2.53\text{ g/cm}^3$ 以下、 $2.50\text{ g/cm}^3$ 以下、 $2.49\text{ g/cm}^3$ 以下、 $2.45\text{ g/cm}^3$ 以下、特に $2.35\sim 2.44\text{ g/cm}^3$ である。密度が低い程、強化ガラス板を軽量化することができる。

【0059】

$30\sim 380^\circ\text{C}$ における熱膨張係数は、好ましくは $150\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以下、 $100\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以下、特に $50\sim 95\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ である。なお、「 $30\sim 380^\circ\text{C}$ における熱膨張係数」は、ディラトメーターを用いて、平均熱膨張係数を測定した値を指す。

30

【0060】

軟化点は、好ましくは $950^\circ\text{C}$ 以下、 $930^\circ\text{C}$ 以下、 $900^\circ\text{C}$ 以下、 $880^\circ\text{C}$ 以下、 $860^\circ\text{C}$ 以下、特に $850\sim 700^\circ\text{C}$ である。なお、「軟化点」は、ASTM C338の方法に基づいて測定した値を指す。

【0061】

高温粘度 $10^{2.5}\text{ dPa}\cdot\text{s}$ における温度は、好ましくは $1660^\circ\text{C}$ 以下、 $1620^\circ\text{C}$ 未満、 $1600^\circ\text{C}$ 以下、特に $1400\sim 1590^\circ\text{C}$ が好ましい。高温粘度 $10^{2.5}\text{ dPa}\cdot\text{s}$ における温度が高過ぎると、熔融性や成形性が低下して、熔融ガラスを板状に成形し難くなる。なお、「高温粘度 $10^{2.5}\text{ dPa}\cdot\text{s}$ における温度」は、白金球引き上げ法で測定した値を指す。

40

【0062】

液相粘度は、好ましくは $10^{3.74}\text{ dPa}\cdot\text{s}$ 以上、 $10^{4.5}\text{ dPa}\cdot\text{s}$ 以上、 $10^{4.8}\text{ dPa}\cdot\text{s}$ 以上、 $10^{4.9}\text{ dPa}\cdot\text{s}$ 以上、 $10^{5.0}\text{ dPa}\cdot\text{s}$ 以上、 $10^{5.1}\text{ dPa}\cdot\text{s}$ 以上、 $10^{5.2}\text{ dPa}\cdot\text{s}$ 以上、 $10^{5.3}\text{ dPa}\cdot\text{s}$ 以上、 $10^{5.4}\text{ dPa}\cdot\text{s}$ 以上、特に $10^{5.5}\text{ dPa}\cdot\text{s}$ 以上である。なお、液相粘度が高い程、耐失透性が向上し、成形時に失透ブツが発生し難くなる。ここで、「液相粘度」とは、液相温度における粘度を白金球引き上げ法で測定した値を指す。「液相温度」とは、標準篩30メッシ

50

ユ ( $500\mu\text{m}$ ) を通過し、 $50\mu\text{m}$  メッシュ ( $300\mu\text{m}$ ) に残るガラス粉末を白金ボートに入れて、温度勾配炉中に24時間保持した後、白金ボートを取り出し、顕微鏡観察により、ガラス内部に失透 (失透ブツ) が認められた最も高い温度とする。

【0063】

ヤング率は、好ましくは $70\text{GPa}$ 以上、 $74\text{GPa}$ 以上、 $75\sim 100\text{GPa}$ 、特に $76\sim 90\text{GPa}$ である。ヤング率が低いと、板厚が薄い場合に、カバーガラスが撓み易くなる。なお、「ヤング率」は、周知の共振法で算出可能である。

【0064】

本発明の強化ガラス板は、表面に圧縮応力層を有している。最表面の圧縮応力値は、好ましくは $165\text{MPa}$ 以上、 $200\text{MPa}$ 以上、 $220\text{MPa}$ 以上、 $250\text{MPa}$ 以上、 $280\text{MPa}$ 以上、 $300\text{MPa}$ 以上、 $310\text{MPa}$ 以上、特に $320\text{MPa}$ 以上である。最表面の圧縮応力値が大きい程、ビッカース硬度が高くなる。一方、表面に極端に大きな圧縮応力が形成されると、強化ガラスに内在する引っ張り応力が極端に高くなり、またイオン交換処理前後の寸法変化が大きくなる虞がある。このため、最表面の圧縮応力値は、好ましくは $1000\text{MPa}$ 以下、 $900\text{MPa}$ 以下、 $700\text{MPa}$ 以下、 $680\text{MPa}$ 以下、 $650\text{MPa}$ 以下、特に $600\text{MPa}$ 以下である。なお、イオン交換時間を短くしたり、イオン交換溶液の温度を下げれば、最表面の圧縮応力値が大きくなる傾向がある。

【0065】

応力深さは、好ましくは $50\mu\text{m}$ 以上、 $60\mu\text{m}$ 以上、 $80\mu\text{m}$ 以上、 $100\mu\text{m}$ 以上、特に $120\mu\text{m}$ 以上である。応力深さが深い程、スマートフォンを落下させた際に、路面の突起物や砂粒が引っ張り応力層まで到達し難くなり、カバーガラスの破損確率を低下させることが可能になる。一方、応力深さが深過ぎると、イオン交換処理前後で寸法変化が大きくなる虞がある。更に最表面の圧縮応力値が低下する傾向がある。よって、応力深さは、好ましくは $200\mu\text{m}$ 以下、 $180\mu\text{m}$ 以下、 $150\mu\text{m}$ 以下、特に $140\mu\text{m}$ 以下である。なお、イオン交換時間を長くしたり、イオン交換溶液の温度を上げれば、応力深さが深くなる傾向がある。

【0066】

本発明の強化ガラス板において、板厚は、好ましくは $2.0\text{mm}$ 以下、 $1.5\text{mm}$ 以下、 $1.3\text{mm}$ 以下、 $1.1\text{mm}$ 以下、 $1.0\text{mm}$ 以下、 $0.9\text{mm}$ 以下、特に $0.8\text{mm}$ 以下である。板厚が小さい程、強化ガラス板の質量を低下させることができる。一方、板厚が薄過ぎると、所望の機械的強度を得難くなる。よって、板厚は、好ましくは $0.3\text{mm}$ 以上、 $0.4\text{mm}$ 以上、 $0.5\text{mm}$ 以上、 $0.6\text{mm}$ 以上、特に $0.7\text{mm}$ 以上である。

【0067】

本発明の強化ガラス板の製造方法は、ガラス組成として、モル%で、 $\text{SiO}_2$   $50\sim 80\%$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$   $8\sim 25\%$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$   $0\sim 10\%$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$   $3\sim 15\%$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$   $3\sim 21\%$ 、 $\text{K}_2\text{O}$   $0\sim 10\%$ 、 $\text{MgO}$   $0\sim 10\%$ 、 $\text{ZnO}$   $0\sim 10\%$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$   $0\sim 15\%$ を含有する強化用ガラス板を用意する準備工程と、該強化用ガラス板に対して、複数回のイオン交換処理を行い、表面に圧縮応力層を有する強化ガラス板を得るイオン交換工程と、を備えることを特徴とする。なお、本発明の強化ガラス板の製造方法は、複数回のイオン交換処理を行うことを特徴にしているが、本発明の強化ガラス板は、複数回のイオン交換処理が行われている場合のみならず、1回だけイオン交換処理が行われている場合も包含するものとする。

【0068】

強化用ガラスを製造する方法は、例えば、以下の通りである。まず所望のガラス組成になるように調合したガラス原料を連続溶融炉に投入して、 $1400\sim 1700^\circ\text{C}$ で加熱溶融し、清澄した後、溶融ガラスを成形装置に供給した上で板状に成形し、冷却することが好ましい。板状に成形した後に、所定寸法に切断加工する方法は、周知の方法を採用することができる。

【0069】

溶融ガラスを板状に成形する方法として、オーバーフローダウンドロー法が好ましい。

オーバーフローダウンドロー法では、ガラス板の表面となるべき面は成形体耐火物の表面に接触せず、自由表面の状態に板状に成形される。このため、未研磨でありながら、表面品位が良好なガラス板を安価に製造することができる。更に、オーバーフローダウンドロー法では、成形体耐火物として、アルミナ系耐火物やジルコニア系耐火物が使用される。そして、本発明の強化ガラス板（強化用ガラス板）は、アルミナ系耐火物やジルコニア系耐火物（特にアルミナ系耐火物）との適合性が良好であるため、これらの耐火物と反応して泡やブツ等を発生させ難い性質を有する。

#### 【0070】

オーバーフローダウンドロー法以外にも、種々の成形方法を採用することができる。例えば、フロート法、ダウンドロー法（スロットダウンドロー法、リドロ法等）、ロールアウト法、プレス法等の成形方法を採用することができる。

10

#### 【0071】

溶融ガラスの成形時に、溶融ガラスの徐冷点から歪点の間の温度域を $3^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上、且つ $1000^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 未満の冷却速度で冷却することが好ましく、その冷却速度の下限範囲は、好ましくは $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上、 $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上、 $30^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上、特に $50^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上であり、上限範囲は、好ましくは $1000^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 未満、 $500^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 未満、特に $300^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 未満である。冷却速度を速過ぎると、ガラスの構造が粗になり、イオン交換処理後にビッカース硬度を高めることが困難になる。一方、冷却速度が遅過ぎると、ガラス板の生産効率が低下してしまう。

#### 【0072】

本発明の強化ガラス板の製造方法では、複数回のイオン交換処理を行う。複数回のイオン交換処理として、 $\text{KNO}_3$  溶融塩を含む溶融塩に浸漬させるイオン交換処理を行った後、 $\text{NaNO}_3$  溶融塩を含む溶融塩に浸漬させるイオン交換処理を行うことが好ましい。このようにすれば、深い応力深さを確保しながら、最表面の圧縮応力値を高めることができる。

20

#### 【0073】

特に、本発明の強化ガラス板の製造方法では、 $\text{NaNO}_3$  溶融塩又は $\text{NaNO}_3$  と $\text{KNO}_3$  混合溶融塩に浸漬させるイオン交換処理（第1のイオン交換工程）を行った後、 $\text{KNO}_3$  と $\text{LiNO}_3$  混合溶融塩に浸漬させるイオン交換処理（第2のイオン交換工程）を行うことが好ましい。このようにすれば、図1、2に示す非単調の応力プロファイル、つまり少なくとも第1ピーク、第2ピーク、第1ボトム、第2ボトムを有する応力プロファイルを形成することができる。結果として、スマートフォンを落下させた際のカバーガラスの破損確率を大幅に低下させることが可能になる。

30

#### 【0074】

第1のイオン交換工程では、ガラス中に含まれる $\text{Li}$  イオンと溶融塩中の $\text{Na}$  イオンがイオン交換し、 $\text{NaNO}_3$  と $\text{KNO}_3$  混合溶融塩を用いる場合、更にガラス中に含まれる $\text{Na}$  イオンと溶融塩中の $\text{K}$  イオンがイオン交換する。ここで、ガラス中に含まれる $\text{Li}$  イオンと溶融塩中の $\text{Na}$  イオンのイオン交換は、ガラス中に含まれる $\text{Na}$  イオンと溶融塩中の $\text{K}$  イオンのイオン交換よりもスピードが速く、イオン交換の効率が高い。第2のイオン交換工程では、ガラス表面近傍（最表面から板厚の20%までの浅い領域）における $\text{Na}$  イオンと溶融塩中の $\text{Li}$  イオンがイオン交換し、加えてガラス表面近傍（最表面から板厚の20%までの浅い領域）における $\text{Na}$  イオンと溶融塩中の $\text{K}$  イオンがイオン交換する。すなわち、第2のイオン交換工程では、ガラス表面近傍における $\text{Na}$  イオンを離脱させつつ、イオン半径の大きい $\text{K}$  イオンを導入することができる。結果として、深い応力深さを維持しながら、最表面の圧縮応力値を高めることができる。

40

#### 【0075】

第1のイオン交換工程では、溶融塩の温度は $360\sim 400^{\circ}\text{C}$ が好ましく、イオン交換時間は30分～6時間が好ましい。第2のイオン交換工程では、イオン交換溶液の温度は $370\sim 400^{\circ}\text{C}$ が好ましく、イオン交換時間は15分～3時間が好ましい。

#### 【0076】

50

非単調の応力プロファイルを形成する上で、第1のイオン交換工程で用いる  $\text{NaNO}_3$  と  $\text{KNO}_3$  混合熔融塩では、 $\text{NaNO}_3$  の濃度が  $\text{KNO}_3$  の濃度よりも高いことが好ましく、第2のイオン交換工程で用いる  $\text{KNO}_3$  と  $\text{LiNO}_3$  混合熔融塩では、 $\text{KNO}_3$  の濃度が  $\text{LiNO}_3$  の濃度よりも高いことが好ましい。

【0077】

第1のイオン交換工程で用いる  $\text{NaNO}_3$  と  $\text{KNO}_3$  混合熔融塩において、 $\text{KNO}_3$  の濃度は、好ましくは0質量%以上、0.5質量%以上、1質量%以上、5質量%以上、7質量%以上、10質量%以上、15質量%以上、特に20～90質量%である。 $\text{KNO}_3$  の濃度が高過ぎると、ガラス中に含まれる  $\text{Li}$  イオンと熔融塩中の  $\text{Na}$  イオンがイオン交換する際に形成される圧縮応力値が低下し過ぎる虞がある。また、 $\text{KNO}_3$  の濃度が低過ぎると、表面応力計 F S M - 6 0 0 0 による応力測定が困難になる虞がある。

10

【0078】

第2のイオン交換工程で用いる  $\text{KNO}_3$  と  $\text{LiNO}_3$  混合熔融塩において、 $\text{LiNO}_3$  の濃度は、好ましくは0超～5質量%、0超～3質量%、0超～2質量%、特に0.1～1質量%である。 $\text{LiNO}_3$  の濃度が低過ぎると、ガラス表面近傍における  $\text{Na}$  イオンが離脱し難くなる。一方、 $\text{LiNO}_3$  の濃度高過ぎると、ガラス表面近傍における  $\text{Na}$  イオンと熔融塩中の  $\text{K}$  イオンのイオン交換によって形成される圧縮応力値が低下し過ぎる虞がある。

【実施例1】

【0079】

以下、実施例に基づいて、本発明を説明する。なお、以下の実施例は、単なる例示である。本発明は、以下の実施例に何ら限定されない。

20

【0080】

表1～22は、本発明の実施例（試料No. 1～35及び38～215）と比較例（試料No. 36、37）のガラス組成とガラス特性を示している。なお、表中で「N. A.」は未測定を意味しており、「 $(\text{Na} - \text{Li}) / (\text{Al} + \text{B} + \text{P})$ 」は、モル比  $([\text{Na}_2\text{O}] - [\text{Li}_2\text{O}]) / ([\text{Al}_2\text{O}_3] + [\text{B}_2\text{O}_3] + [\text{P}_2\text{O}_5])$  を意味しており、「 $(\text{B} + \text{Na} - \text{P}) / (\text{Al} + \text{Li})$ 」は、モル比  $([\text{B}_2\text{O}_3] + [\text{Na}_2\text{O}] - [\text{P}_2\text{O}_5]) / ([\text{Al}_2\text{O}_3] + [\text{Li}_2\text{O}])$  を意味しており、「 $\text{Si} + 1.2\text{P} - 3\text{Al} - 2\text{Li} - 1.5\text{Na} - \text{K} - \text{B}$ 」は、 $[\text{SiO}_2] + 1.2 \times [\text{P}_2\text{O}_5] - 3 \times [\text{Al}_2\text{O}_3] - 2 \times [\text{Li}_2\text{O}] - 1.5 \times [\text{Na}_2\text{O}] - [\text{K}_2\text{O}] - [\text{B}_2\text{O}_3]$  を意味している。

30

【0081】

40

50

【表 1】

|                                                                         |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
|-------------------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| (mol%)                                                                  | No.1   | No.2   | No.3   | No.4   | No.5   | No.6   | No.7   | No.8   | No.9   | No.10  |
| SiO <sub>2</sub>                                                        | 59.07  | 59.07  | 60.07  | 60.07  | 61.07  | 61.07  | 61.07  | 61.07  | 61.07  | 61.07  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                          | 17.81  | 15.81  | 17.81  | 15.81  | 18.81  | 17.81  | 16.81  | 16.81  | 15.81  | 15.81  |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                           | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   |
| Li <sub>2</sub> O                                                       | 8.34   | 8.34   | 8.34   | 8.34   | 7.34   | 7.34   | 8.34   | 7.34   | 7.34   | 8.34   |
| Na <sub>2</sub> O                                                       | 11.10  | 13.10  | 10.10  | 12.10  | 9.10   | 10.10  | 10.10  | 11.10  | 12.10  | 11.10  |
| K <sub>2</sub> O                                                        | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   |
| MgO                                                                     | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   |
| ZnO                                                                     | 1.16   | 1.16   | 1.16   | 1.16   | 1.16   | 1.16   | 1.16   | 1.16   | 1.16   | 1.16   |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                                           | 2.47   | 2.47   | 2.47   | 2.47   | 2.47   | 2.47   | 2.47   | 2.47   | 2.47   | 2.47   |
| SnO <sub>2</sub>                                                        | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   |
| (Na-Li)/(Al+B+P)                                                        | 0.136  | 0.260  | 0.087  | 0.205  | 0.083  | 0.136  | 0.091  | 0.195  | 0.260  | 0.151  |
| (B+Na-P)/(Al+Li)                                                        | 0.330  | 0.440  | 0.292  | 0.399  | 0.253  | 0.303  | 0.303  | 0.357  | 0.416  | 0.357  |
| Si+1.2P-3Al-2Li-1.5Na-K-B                                               | -24.72 | -21.72 | -22.22 | -19.22 | -20.72 | -19.22 | -18.22 | -17.72 | -16.22 | -16.72 |
| $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )                                             | 2.452  | 2.459  | 2.445  | 2.451  | 2.438  | 2.440  | 2.441  | 2.444  | 2.447  | 2.443  |
| $\alpha_{30-380^{\circ}\text{C}}$ ( $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ) | 87     | 95     | 84     | 91     | 75     | 83     | 81     | 85     | 89     | 88     |
| T <sub>s</sub> (°C)                                                     | 856    | N.A.   | N.A.   | N.A.   | 915    | 889    | 874    | 867    | 861    | 844    |
| 10 <sup>2.5</sup> dPa·s(°C)                                             | 1518   | 1475   | 1535   | 1504   | 1561   | 1560   | 1547   | 1552   | 1535   | 1524   |
| TL(°C)                                                                  | 1049   | 916    | 1088   | 973    | 1125   | 1078   | 1085   | 1035   | 976    | 1056>  |
| log $\eta$ at TL(dPa·s)                                                 | 5.3    | 6.4    | 3.9    | 5.9    | 5.2    | 5.4    | 5.2    | 5.6    | 6.1    | 5.2<   |
| E(GPa)                                                                  | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   |
| CS <sub>K</sub> (MPa)                                                   | 1248   | 1129   | 1292   | 1142   | 1389   | 1309   | 1248   | 1264   | 1198   | 1152   |
| DOL_ZERO <sub>K</sub> ( $\mu$ m)                                        | 20     | 24     | 19     | 24     | 16     | 19     | 19     | 21     | 24     | 22     |
| CS <sub>Na</sub> (MPa)                                                  | 287    | 201    | 312    | 208    | 279    | 269    | 269    | 248    | 211    | 236    |
| DOL_ZERO <sub>Na</sub> ( $\mu$ m)                                       | 125    | 121    | 126    | 123    | 134    | 123    | 123    | 128    | 126    | 143    |

【 0 0 8 2 】

10

20

30

40

50

【表 2】

|                                                                         |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
|-------------------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| (mol%)                                                                  | No.11  | No.12  | No.13  | No.14  | No.15  | No.16  | No.17  | No.18  | No.19  | No.20  |
| SiO <sub>2</sub>                                                        | 61.07  | 63.07  | 61.07  | 63.07  | 63.07  | 61.07  | 61.07  | 61.07  | 59.07  | 59.07  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                          | 17.81  | 15.81  | 17.81  | 15.81  | 17.81  | 15.81  | 15.81  | 17.81  | 17.81  | 15.81  |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                           | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 2.00   | 2.00   |
| Li <sub>2</sub> O                                                       | 8.34   | 8.34   | 8.34   | 7.34   | 8.34   | 7.34   | 8.34   | 8.34   | 8.34   | 8.34   |
| Na <sub>2</sub> O                                                       | 9.10   | 11.10  | 11.10  | 12.10  | 9.10   | 12.10  | 11.10  | 9.10   | 11.10  | 13.10  |
| K <sub>2</sub> O                                                        | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   |
| MgO                                                                     | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 2.00   | 2.00   | 2.00   | 0.00   | 0.00   |
| ZnO                                                                     | 1.16   | 1.16   | 1.16   | 1.16   | 1.16   | 1.16   | 1.16   | 1.16   | 1.16   | 1.16   |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                                           | 2.47   | 0.47   | 0.47   | 0.47   | 0.47   | 0.47   | 0.47   | 0.47   | 0.47   | 0.47   |
| SnO <sub>2</sub>                                                        | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   |
| (Na-Li)/(Al+B+P)                                                        | 0.037  | 0.169  | 0.151  | 0.292  | 0.041  | 0.292  | 0.169  | 0.041  | 0.136  | 0.260  |
| (B+Na-P)/(Al+Li)                                                        | 0.253  | 0.440  | 0.406  | 0.502  | 0.330  | 0.502  | 0.440  | 0.330  | 0.483  | 0.606  |
| Si+1.2P-3Al-2Li-1.5Na-K-B                                               | -19.72 | -17.12 | -25.12 | -16.62 | -20.12 | -18.62 | -19.12 | -22.12 | -29.12 | -26.12 |
| $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )                                             | 2.437  | 2.454  | 2.460  | 2.457  | 2.446  | 2.471  | 2.469  | 2.463  | 2.450  | 2.462  |
| $\alpha_{30-380^{\circ}\text{C}}$ ( $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ) | 78     | 87     | 87     | 89     | 79     | 89     | 88     | 78     | 86     | 92     |
| Ts (°C)                                                                 | N.A.   | N.A.   | N.A.   | 823    | N.A.   | 806    | N.A.   | N.A.   | 816    | 743    |
| 10 <sup>2.5</sup> dPa·s(°C)                                             | 1550   | 1527   | 1528   | 1535   | 1558   | 1489   | 1480   | 1507   | 1487   | 1449   |
| TL (°C)                                                                 | 1125   | 1032   | 1070   | 984    | 1134   | 957    | 1018   | 1230   | 1055   | 904    |
| log $\eta$ at TL (dPa·s)                                                | 4.9    | 5.1    | 5.1    | 5.7    | 4.9    | 5.7    | 5      | 3.9    | 5      | 5.6    |
| E (GPa)                                                                 | N.A.   | 80     | 80     | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | 78     | 78     |
| CS <sub>K</sub> (MPa)                                                   | 1326   | 967    | 1165   | 1083   | 1449   | 1170   | 1149   | 1460   | 1228   | 932    |
| DOL_ZERO <sub>K</sub> (μm)                                              | 18     | 18     | 17     | 17     | 16     | 14     | 12     | 10     | 14     | 14     |
| CS <sub>Na</sub> (MPa)                                                  | 299    | 278    | 305    | 236    | 304    | 224    | 262    | 309    | 321    | 298    |
| DOL_ZERO <sub>Na</sub> (μm)                                             | 136    | 116    | 119    | 119    | 137    | 98     | 104    | 104    | 104    | 93     |

【 0 0 8 3 】

10

20

30

40

50

【表 3】

|                                                                         |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
|-------------------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| (mol%)                                                                  | No.21  | No.22  | No.23  | No.24  | No.25  | No.26  | No.27  | No.28  | No.29  | No.30  |
| SiO <sub>2</sub>                                                        | 60.07  | 60.07  | 61.07  | 61.07  | 61.07  | 61.07  | 59.07  | 59.07  | 59.07  | 59.07  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                          | 17.81  | 15.81  | 18.81  | 17.81  | 16.81  | 16.81  | 17.81  | 16.81  | 18.81  | 18.81  |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                           | 2.00   | 2.00   | 2.00   | 2.00   | 2.00   | 2.00   | 2.00   | 2.00   | 2.00   | 2.00   |
| Li <sub>2</sub> O                                                       | 8.34   | 8.34   | 7.34   | 7.34   | 8.34   | 7.34   | 7.34   | 8.34   | 8.34   | 7.34   |
| Na <sub>2</sub> O                                                       | 10.10  | 12.10  | 9.10   | 10.10  | 10.10  | 11.10  | 12.10  | 12.10  | 10.10  | 11.10  |
| K <sub>2</sub> O                                                        | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   |
| MgO                                                                     | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   |
| ZnO                                                                     | 1.16   | 1.16   | 1.16   | 1.16   | 1.16   | 1.16   | 1.16   | 1.16   | 1.16   | 1.16   |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                                           | 0.47   | 0.47   | 0.47   | 0.47   | 0.47   | 0.47   | 0.47   | 0.47   | 0.47   | 0.47   |
| SnO <sub>2</sub>                                                        | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   |
| (Na-Li)/(Al+B+P)                                                        | 0.087  | 0.205  | 0.083  | 0.136  | 0.091  | 0.195  | 0.235  | 0.195  | 0.083  | 0.177  |
| (B+Na-P)/(Al+Li)                                                        | 0.445  | 0.564  | 0.406  | 0.462  | 0.462  | 0.523  | 0.542  | 0.542  | 0.428  | 0.483  |
| Si+1.2P-3Al-2Li-1.5Na-K-B                                               | -26.62 | -23.62 | -25.12 | -23.62 | -22.62 | -22.12 | -28.62 | -27.62 | -30.62 | -30.12 |
| $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )                                             | 2.442  | 2.455  | 2.438  | 2.438  | 2.440  | 2.443  | 2.452  | 2.456  | 2.450  | 2.450  |
| $\alpha_{30-380^{\circ}\text{C}}$ ( $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ) | 82     | 89     | 74     | 80     | 83     | 84     | 88     | 90     | 82     | 83     |
| T <sub>s</sub> (°C)                                                     | N.A.   | 756    | 882    | 862    | 827    | 821    | 819    | 777    | 850    | 856    |
| 10 <sup>25</sup> dPa·s(°C)                                              | 1496   | 1488   | 1530   | 1530   | 1508   | 1524   | 1509   | 1474   | 1493   | 1507   |
| TL(°C)                                                                  | 1089   | 967    | 1060   | 1078   | 1091   | 1030   | 991    | 985    | 1051   | 1040   |
| log $\eta$ at TL(dPa·s)                                                 | 4.9    | 5.3    | 5.5    | 5.2    | 4.8    | 5.3    | 5.6    | 5.3    | 5.2    | 5.4    |
| E(GPa)                                                                  | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | 76     | 78     | N.A.   | N.A.   |
| CS <sub>K</sub> (MPa)                                                   | 1293   | 860    | 1438   | 1385   | 1218   | 1230   | 1264   | 1087   | 1439   | 1433   |
| DOL_ZERO <sub>K</sub> ( $\mu$ m)                                        | 14     | 13     | 12     | 15     | 13     | 15     | 14     | 14     | 12     | 14     |
| CS <sub>Na</sub> (MPa)                                                  | 302    | 259    | 297    | 312    | 324    | 271    | 282    | 292    | 309    | 280    |
| DOL_ZERO <sub>Na</sub> ( $\mu$ m)                                       | 107    | 100    | 111    | 119    | 108    | 111    | 106    | 92     | 112    | 118    |

【 0 0 8 4 】

10

20

30

40

50

【表 4】

|                                                                         |        |        |        |        |        |        |        |
|-------------------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| (mol%)                                                                  | No.31  | No.32  | No.33  | No.34  | No.35  | No.36  | No.37  |
| SiO <sub>2</sub>                                                        | 59.07  | 61.07  | 61.07  | 61.07  | 63.58  | 61.07  | 61.07  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                          | 17.81  | 15.81  | 15.81  | 17.81  | 16.55  | 17.81  | 19.81  |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                           | 2.00   | 2.00   | 2.00   | 2.00   | 0.00   | 2.00   | 0.00   |
| Li <sub>2</sub> O                                                       | 9.34   | 7.34   | 8.34   | 8.34   | 8.19   | 4.34   | 8.34   |
| Na <sub>2</sub> O                                                       | 10.10  | 12.10  | 11.10  | 9.10   | 8.09   | 13.10  | 7.10   |
| K <sub>2</sub> O                                                        | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.52   | 0.00   | 0.00   |
| MgO                                                                     | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.33   | 0.00   | 0.00   |
| ZnO                                                                     | 1.16   | 1.16   | 1.16   | 1.16   | 0.00   | 1.16   | 1.16   |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                                           | 0.47   | 0.47   | 0.47   | 0.47   | 2.70   | 0.47   | 2.47   |
| SnO <sub>2</sub>                                                        | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   |
| (Na-Li)/(Al+B+P)                                                        | 0.037  | 0.260  | 0.151  | 0.037  | -0.056 | 0.432  | -0.056 |
| (B+Na-P)/(Al+Li)                                                        | 0.428  | 0.589  | 0.523  | 0.406  | 0.164  | 0.660  | 0.164  |
| Si+1.2P-3Al-2Li-1.5Na-K-B                                               | -29.62 | -20.62 | -21.12 | -24.12 | -11.87 | -22.12 | -22.72 |
| $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )                                             | 2.450  | 2.449  | 2.448  | 2.435  | 2.404  | 2.442  | 2.437  |
| $\alpha_{30-380^{\circ}\text{C}}$ ( $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ) | 84     | 87     | 86     | 78     | 79     | 83     | 68     |
| Ts (°C)                                                                 | N.A.   | 785    | 781    | N.A.   | N.A.   | 891    | 917    |
| $10^{2.5}\text{dPa}\cdot\text{s}(^{\circ}\text{C})$                     | 1480   | 1508   | 1487   | 1519   | 1593   | 1564   | 1541   |
| TL (°C)                                                                 | 1068   | 938>   | 1034   | 1117   | 1145   | 938>   | 1343<  |
| log $\eta$ at TL (dPa·s)                                                | 4.8    | 5.8<   | 4.9    | 4.9    | 5.14   | 7.0 <  | 3.5 >  |
| E (GPa)                                                                 | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | 77     | N.A.   | N.A.   |
| CS <sub>K</sub> (MPa)                                                   | 1225   | 1045   | 1026   | 1379   | 1021   | 1474   | 1376   |
| DOL_ZERO <sub>K</sub> (μm)                                              | 12     | 15     | 13     | 14     | 26     | 21     | 11     |
| CS <sub>Na</sub> (MPa)                                                  | 340    | 255    | 280    | 330    | 310    | 163    | 324    |
| DOL_ZERO <sub>Na</sub> (μm)                                             | 112    | 105    | 105    | 115    | 131    | 132    | 116    |

【 0 0 8 5 】

10

20

30

40

50

【表 5】

| (mol%)                                                                  | No.38  | No.39  | No.40  | No.41  | No.42  | No.43  | No.44  | No.45  | No.46  | No.47  | No.48  |
|-------------------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| SiO <sub>2</sub>                                                        | 62.24  | 62.24  | 60.24  | 60.24  | 62.24  | 62.24  | 60.24  | 60.24  | 58.24  | 56.24  | 58.24  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                          | 17.81  | 15.81  | 17.81  | 15.81  | 17.81  | 15.81  | 17.81  | 15.81  | 17.81  | 17.81  | 17.81  |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                           | 2.00   | 2.00   | 2.00   | 2.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 2.00   | 2.00   | 0.00   |
| Li <sub>2</sub> O                                                       | 8.34   | 8.34   | 8.34   | 8.34   | 8.34   | 8.34   | 8.34   | 8.34   | 8.34   | 8.34   | 8.34   |
| Na <sub>2</sub> O                                                       | 9.10   | 11.10  | 11.10  | 13.10  | 9.10   | 11.10  | 11.10  | 13.10  | 9.10   | 11.10  | 9.10   |
| K <sub>2</sub> O                                                        | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 4.00   | 4.00   | 4.00   |
| MgO                                                                     | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   |
| ZnO                                                                     | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                                           | 0.47   | 0.47   | 0.47   | 0.47   | 2.47   | 2.47   | 2.47   | 2.47   | 0.47   | 0.47   | 2.47   |
| SnO <sub>2</sub>                                                        | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                          | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   |
| TiO <sub>2</sub>                                                        | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   |
| Cl                                                                      | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   |
| (Na-Li)/(Al+B+P)                                                        | 0.04   | 0.15   | 0.14   | 0.26   | 0.04   | 0.15   | 0.14   | 0.26   | 0.04   | 0.14   | 0.04   |
| (B+Na-P)/(Al+Li)                                                        | 0.41   | 0.52   | 0.48   | 0.61   | 0.25   | 0.36   | 0.33   | 0.44   | 0.41   | 0.48   | 0.25   |
| Si+1.2P-3Al-2Li-1.5Na-K-B                                               | -22.96 | -19.96 | -27.96 | -24.96 | -18.56 | -15.56 | -23.56 | -20.56 | -30.96 | -35.96 | -26.56 |
| $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )                                             | 2.4099 | 2.4257 | 2.4265 | 2.4415 | 2.4127 | 2.4219 | 2.4277 | 2.436  | 2.4418 | 2.4581 | 2.4416 |
| $\alpha_{30-380^{\circ}\text{C}}$ ( $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ) | 80.3   | 86.9   | 86.9   | 91.8   | 80.8   | 88.6   | 88.7   | 94.8   | 96.9   | 103.9  | 99.8   |
| Ts (°C)                                                                 | 877    | 775    | 827    | 738    | 917    | N.A.   | 877    | N.A.   | 773    | N.A.   | N.A.   |
| 10 <sup>25</sup> dPa·s(°C)                                              | 1538   | 1517   | 1516   | 1467   | 1580   | 1548   | 1546   | 1498   | 1492   | 1461   | 1537   |
| TL (°C)                                                                 | 1152   | 1047   | 1030   | 914    | 1126   | 1029   | 1125   | 1066   | 1216   | 941    | 1120   |
| log $\eta$ at TL(dPa·s)                                                 | 4.66   | 4.87   | 5.33   | 5.55   | 5.19   | 5.62   | 4.87   | 4.90   | 3.74   | 5.25   | 4.78<  |
| 耐酸性(HCl 5wt% 80°C 24h)                                                  | 34.8<  | N.A.   | 34.8<  | N.A.   | 34.8   | 28.5   | 34.8<  | 34.8<  | N.A.   | N.A.   | 34.8<  |
| 耐アルカリ性(NaOH 5wt% 80°C 6h)                                               | 0.8    | N.A.   | 0.8    | N.A.   | 0.9    | 0.8    | 0.9    | 0.7    | N.A.   | N.A.   | 0.9    |
| E(GPa)                                                                  | 77.6   | 78.3   | 78.0   | 78.5   | 77.9   | 76.9   | 77.3   | 76.9   | 77.8   | 78.8   | 77.1   |
| CS <sub>K</sub> (MPa)                                                   | 1307   | 932    | 1124   | 751    | 1262   | 1016   | 1151   | 1018   | 810    | N.A.   | 889    |
| DOL_ZERO <sub>K</sub> ( $\mu\text{m}$ )                                 | 15.7   | 14.8   | 15.4   | 13.1   | 21.4   | 24.4   | 23.6   | 26.8   | 23.1   | N.A.   | 36.1   |
| CS <sub>Na</sub> (MPa)                                                  | 279    | 221    | 272    | 212    | 258    | 197    | 324    | 165    | 202    | N.A.   | 259    |
| DOL_ZERO <sub>Na</sub> ( $\mu\text{m}$ )                                | 135.7  | 118.8  | 116.2  | 105.0  | 153.7  | 158.0  | 131.9  | 133.5  | 85.6   | N.A.   | 95.1   |

【 0 0 8 6 】

10

20

30

40

50

【表 6】

| (mol%)                                                             | No.49  | No.50  | No.51  | No.52  | No.53  | No.54  | No.55  | No.56  | No.57  | No.58  |
|--------------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| SiO <sub>2</sub>                                                   | 56.24  | 61.24  | 61.24  | 60.24  | 62.24  | 62.24  | 60.24  | 60.24  | 62.24  | 63.07  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                     | 17.81  | 16.81  | 15.81  | 16.81  | 15.81  | 15.81  | 17.81  | 15.81  | 15.81  | 16.81  |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                      | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.50   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.50   | 0.00   |
| Li <sub>2</sub> O                                                  | 8.34   | 8.34   | 8.34   | 8.34   | 8.34   | 5.84   | 5.84   | 5.84   | 5.84   | 4.34   |
| Na <sub>2</sub> O                                                  | 11.10  | 11.10  | 12.10  | 12.10  | 11.10  | 11.10  | 11.10  | 13.10  | 11.10  | 14.10  |
| K <sub>2</sub> O                                                   | 4.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 2.50   | 2.50   | 2.50   | 2.50   | 0.00   |
| MgO                                                                | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   |
| ZnO                                                                | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 1.16   |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                                      | 2.47   | 2.47   | 2.47   | 2.47   | 1.97   | 2.47   | 2.47   | 2.47   | 1.97   | 0.47   |
| SnO <sub>2</sub>                                                   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                     | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   |
| TiO <sub>2</sub>                                                   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.00   |
| Cl                                                                 | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   |
| (Na-Li)/(Al+B+P)                                                   | 0.14   | 0.14   | 0.21   | 0.19   | 0.15   | 0.29   | 0.26   | 0.40   | 0.29   | 0.56   |
| (B+Na-P)/(Al+Li)                                                   | 0.33   | 0.34   | 0.40   | 0.38   | 0.40   | 0.40   | 0.36   | 0.49   | 0.44   | 0.64   |
| Si+1.2P-3Al-2Li-1.5Na-K-B                                          | -31.56 | -19.56 | -18.06 | -22.06 | -16.66 | -13.06 | -21.06 | -18.06 | -14.16 | -16.62 |
| $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )                                        | 2.4554 | 2.4234 | 2.4272 | 2.4309 | 2.4189 | 2.4262 | 2.4323 | 2.4401 | 2.4249 | 2.4604 |
| $\alpha_{30-380^{\circ}\text{C}}(\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C})$ | 107.4  | 88.4   | 92.1   | 92.1   | 87.6   | 96.7   | 95.2   | 102.5  | 95.3   | 90.5   |
| Ts (°C)                                                            | N.A.   | 860    | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | 893    | N.A.   | N.A.   | 890    |
| 10 <sup>25</sup> -dPa·s(°C)                                        | 1494   | 1547   | 1528   | 1529   | 1537   | 1589   | 1593   | 1544   | 1576   | 1592   |
| TL(°C)                                                             | 1018   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   |
| log $\eta$ at TL(dPa·s)                                            | 5.39   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   |
| 耐酸性(HCl 5wt% 80°C 24h)                                             | 34.8<  | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | 33.3<  |
| 耐アルカリ性(NaOH 5wt% 80°C 6h)                                          | 0.9    | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | 0.6    |
| E(GPa)                                                             | 77.4   | 76.8   | 76.6   | 76.6   | 76.6   | 74.1   | 75.2   | 74.6   | 74.5   | 76.8   |
| CS <sub>K</sub> (MPa)                                              | N.A.   | 915    | 894    | 1173   | 806    | 903    | 986    | 922    | 907    | 1166   |
| DOL_ZERO <sub>K</sub> ( $\mu$ m)                                   | N.A.   | 28.8   | 29.9   | 31.2   | 24.9   | 50.0   | 46.7   | 51.4   | 39.5   | 28.6   |
| CS <sub>Na</sub> (MPa)                                             | N.A.   | 255    | 194    | 227    | 237    | 121    | 162    | 99     | 148    | 153    |
| DOL_ZERO <sub>Na</sub> ( $\mu$ m)                                  | N.A.   | 132.3  | 140.8  | 150.6  | 147.3  | 129.5  | 131.3  | 92.7   | 103.9  | 124.0  |

【 0 0 8 7 】

【表 7】

| (mol%)                                                             | No.59  | No.60  | No.61  | No.62  | No.63  | No.64  | No.65  | No.66  | No.67  | No.68  |
|--------------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| SiO <sub>2</sub>                                                   | 63.07  | 66.40  | 66.40  | 63.07  | 63.07  | 63.07  | 63.07  | 63.07  | 63.07  | 63.07  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                     | 16.81  | 8.51   | 8.51   | 16.81  | 16.81  | 16.81  | 16.81  | 17.21  | 15.71  | 15.71  |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                      | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.60   | 0.60   | 0.60   |
| Li <sub>2</sub> O                                                  | 4.34   | 4.21   | 4.21   | 4.34   | 4.34   | 4.34   | 4.34   | 4.34   | 4.34   | 4.34   |
| Na <sub>2</sub> O                                                  | 13.10  | 8.55   | 8.55   | 13.10  | 13.10  | 13.10  | 13.10  | 13.10  | 13.10  | 13.10  |
| K <sub>2</sub> O                                                   | 1.00   | 3.73   | 3.73   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 1.50   |
| MgO                                                                | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 1.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   |
| ZnO                                                                | 1.16   | 6.02   | 4.02   | 1.16   | 1.16   | 1.16   | 2.16   | 1.16   | 1.16   | 1.16   |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                                      | 0.47   | 0.81   | 2.81   | 0.47   | 1.47   | 0.47   | 0.47   | 0.47   | 1.97   | 0.47   |
| SnO <sub>2</sub>                                                   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                     | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   |
| TiO <sub>2</sub>                                                   | 0.00   | 1.74   | 1.74   | 0.00   | 0.00   | 1.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   |
| Cl                                                                 | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   |
| (Na-Li)/(Al+B+P)                                                   | 0.51   | 0.47   | 0.38   | 0.51   | 0.48   | 0.51   | 0.51   | 0.48   | 0.48   | 0.52   |
| (B+Na-P)/(Al+Li)                                                   | 0.60   | 0.61   | 0.45   | 0.60   | 0.55   | 0.60   | 0.60   | 0.61   | 0.58   | 0.66   |
| Si+1.2P-3Al-2Li-1.5Na-K-B                                          | -16.12 | 16.89  | 19.29  | -15.12 | -13.92 | -15.12 | -15.12 | -16.92 | -10.62 | -13.92 |
| $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )                                        | 2.4613 | 2.5352 | 2.4784 | 2.46   | 2.4464 | 2.4583 | 2.4715 | 2.4483 | 2.4369 | 2.4577 |
| $\alpha_{30-380^{\circ}\text{C}}(\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C})$ | 93.3   | 90.6   | 90.4   | 86.1   | 85.8   | 86     | 85.2   | 85.9   | 85.8   | 94.4   |
| T <sub>s</sub> (°C)                                                | 902    | 918    | N.A.   | 903    | 918    | 903    | 899    | 904    | 873    | 828    |
| 10 <sup>2.5</sup> dPa·s(°C)                                        | 1488   | 1603   | 1531   | 1591   | 1613   | 1597   | 1596   | 1598   | 1599   | 1582   |
| TL (°C)                                                            | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   |
| log $\eta$ at TL (dPa·s)                                           | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   |
| 耐酸性(HCl 5wt% 80°C 24h)                                             | 33.3<  | 0      | N.A.   | 33.3<  | 33.3   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   |
| 耐アルカリ性(NaOH 5wt% 80°C 6h)                                          | 0.6    | 0.6    | N.A.   | 0.1    | 0.7    | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   |
| E (GPa)                                                            | 76.9   | 75.1   | 72.6   | 77.5   | 75.4   | 76.4   | 77.1   | 76.0   | 73.8   | 76.0   |
| CS <sub>K</sub> (MPa)                                              | 1138   | 757    | 660    | 1262   | 1202   | 1265   | 1290   | 1264   | 1033   | 964    |
| DOL_ZERO <sub>K</sub> (μm)                                         | 32.9   | 33.8   | 46.0   | 21.8   | 28.2   | 24.6   | 22.2   | 25.4   | 27.8   | 26.1   |
| CS <sub>Na</sub> (MPa)                                             | 151    | 74     | 35     | 116    | 127    | 167    | 170    | 175    | 147    | 153    |
| DOL_ZERO <sub>Na</sub> (μm)                                        | 143.6  | 57.1   | 64.8   | 127.9  | 143.6  | 122.8  | 127.7  | 133.1  | 141.1  | 88.2   |

【 0 0 8 8 】

10

20

30

40

50

【表 8】

| (mol%)                                                             | No.69  | No.70  | No.71  | No.72  | No.73  | No.74  | No.75  | No.76  | No.77  | No.78  |
|--------------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| SiO <sub>2</sub>                                                   | 63.07  | 63.07  | 63.22  | 63.94  | 66.40  | 64.76  | 65.76  | 64.76  | 65.76  | 64.24  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                     | 14.21  | 17.81  | 17.00  | 12.71  | 10.25  | 16.25  | 16.25  | 16.25  | 16.25  | 17.81  |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                      | 0.60   | 0.00   | 0.40   | 0.40   | 0.00   | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.00   |
| Li <sub>2</sub> O                                                  | 4.34   | 4.34   | 4.34   | 8.34   | 4.21   | 5.20   | 5.20   | 5.70   | 5.70   | 6.34   |
| Na <sub>2</sub> O                                                  | 13.10  | 13.10  | 13.10  | 11.10  | 8.55   | 11.00  | 11.00  | 10.50  | 10.50  | 11.10  |
| K <sub>2</sub> O                                                   | 1.50   | 0.00   | 1.50   | 0.50   | 4.23   | 1.25   | 1.25   | 1.25   | 1.25   | 0.00   |
| MgO                                                                | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.50   | 0.00   | 1.00   | 0.00   | 1.00   | 0.00   | 0.00   |
| ZnO                                                                | 1.16   | 1.16   | 0.00   | 0.00   | 5.52   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                                      | 1.97   | 0.47   | 0.40   | 2.47   | 0.81   | 0.40   | 0.40   | 0.40   | 0.40   | 0.47   |
| SnO <sub>2</sub>                                                   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                     | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   |
| TiO <sub>2</sub>                                                   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   |
| Cl                                                                 | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   |
| (Na-Li)/(Al+B+P)                                                   | 0.52   | 0.48   | 0.49   | 0.18   | 0.39   | 0.35   | 0.35   | 0.29   | 0.29   | 0.26   |
| (B+Na-P)/(Al+Li)                                                   | 0.63   | 0.57   | 0.61   | 0.43   | 0.53   | 0.50   | 0.50   | 0.46   | 0.46   | 0.44   |
| Si+1.2P-3Al-2Li-1.5Na-K-B                                          | -7.62  | -18.12 | -17.53 | -5.46  | 11.17  | -11.76 | -10.76 | -12.01 | -11.01 | -17.96 |
| $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )                                        | 2.4417 | 2.454  | 2.438  | 2.4142 | 2.5106 | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | 2.4243 |
| $\alpha_{30-380^{\circ}\text{C}}(\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C})$ | 93.8   | 84.8   | 93.3   | 88.7   | 92.8   | 87.8   | 88.7   | 87.7   | 87.9   | 84.8   |
| Ts (°C)                                                            | N.A.   | 937    | 865    | N.A.   | N.A.   | 883    | 899    | 877    | 893    | 949    |
| 10 <sup>25</sup> dPa·s(°C)                                         | 1567   | 1613   | 1611   | 1486   | 1527   | 1609   | 1639   | 1605   | 1634   | 1617   |
| TL (°C)                                                            | N.A.   | N.A.   | 943    | N.A.   | N.A.   | 961    | 965    | 1016   | 1005   | 1087   |
| log $\eta$ at TL (dPa·s)                                           | N.A.   | N.A.   | 6.69   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   |
| 耐酸性(HCl 5wt% 80°C 24h)                                             | 2.4    | N.A.   | 33.3<  | 0.1    | 0      | 43.2   | 48.0   | 34.1   | 31.4   | 31.9   |
| 耐アルカリ性(NaOH 5wt% 80°C 6h)                                          | 0.2    | N.A.   | 0.6    | 0.6    | 0.6    | 0.5    | 0.6    | 0.5    | 0.5    | N.A.   |
| E(GPa)                                                             | 73.3   | 77.0   | 75.8   | 75.7   | 74.1   | 76.8   | 76.0   | 77.2   | 76.2   | 77.6   |
| CS <sub>K</sub> (MPa)                                              | 1041   | N.A.   | 1026   | 930    | 792    | 1073   | 1020   | 1058   | 1024   | 1315   |
| DOL_ZERO <sub>K</sub> ( $\mu$ m)                                   | 40.8   | N.A.   | 32.0   | 26.6   | 40.6   | 30.5   | 32.1   | 26.1   | 30.3   | 26.9   |
| CS <sub>Na</sub> (MPa)                                             | 157    | N.A.   | 152    | 119    | 82     | 229    | 213    | 235    | 236    | 281    |
| DOL_ZERO <sub>Na</sub> ( $\mu$ m)                                  | 70.3   | N.A.   | 121.9  | 118.2  | 69.2   | 108.0  | 117.5  | 115.9  | 115.1  | 134.0  |

【 0 0 8 9 】

10

20

30

40

50

【表 9】

| (mol%)                                                             | No.79  | No.80  | No.81  | No.82  | No.83  | No.84  | No.85  | No.86  | No.87  | No.88  |
|--------------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| SiO <sub>2</sub>                                                   | 64.61  | 64.61  | 62.99  | 63.58  | 63.58  | 63.58  | 62.58  | 66.26  | 66.26  | 66.26  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                     | 17.81  | 18.81  | 17.81  | 16.55  | 16.55  | 15.55  | 17.55  | 16.25  | 16.25  | 16.25  |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                      | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.10   | 0.10   | 0.10   |
| Li <sub>2</sub> O                                                  | 6.34   | 7.34   | 8.90   | 9.19   | 7.19   | 8.69   | 8.19   | 5.20   | 5.70   | 4.70   |
| Na <sub>2</sub> O                                                  | 9.85   | 7.85   | 8.90   | 7.09   | 9.09   | 8.59   | 8.09   | 10.50  | 10.00  | 11.00  |
| K <sub>2</sub> O                                                   | 1.25   | 1.25   | 1.25   | 0.52   | 0.52   | 0.52   | 0.52   | 1.25   | 1.25   | 1.25   |
| MgO                                                                | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.33   | 0.33   | 0.33   | 0.33   | 0.00   | 0.00   | 0.00   |
| ZnO                                                                | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                                      | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 2.70   | 2.70   | 2.70   | 2.70   | 0.40   | 0.40   | 0.40   |
| SnO <sub>2</sub>                                                   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                     | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   |
| TiO <sub>2</sub>                                                   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   |
| Cl                                                                 | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   |
| (Na-Li)/(Al+B+P)                                                   | 0.20   | 0.03   | 0.00   | -0.11  | 0.10   | -0.01  | 0.00   | 0.32   | 0.26   | 0.38   |
| (B+Na-P)/(Al+Li)                                                   | 0.41   | 0.30   | 0.34   | 0.17   | 0.27   | 0.24   | 0.21   | 0.48   | 0.44   | 0.51   |
| Si+1.2P-3Al-2Li-1.5Na-K-B                                          | -17.63 | -19.63 | -22.95 | -12.37 | -11.37 | -10.62 | -15.87 | -9.51  | -9.76  | -9.26  |
| $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )                                        | 2.4246 | 2.4243 | N.A.   | 2.4019 | 2.4072 | 2.4076 | 2.4091 | 2.4161 | 2.4135 | 2.4133 |
| $\alpha_{30-380^{\circ}\text{C}}(\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C})$ | 86.6   | 77.5   | 88.4   | 79     | 82     | 84     | 79.7   | 87.4   | 86.4   | 87.9   |
| Ts (°C)                                                            | 936    | 954    | N.A.   | N.A.   | 915    | N.A.   | 915    | 917    | 913    | 923    |
| 10 <sup>2.5</sup> dPa·s(°C)                                        | 1616   | 1602   | 1556   | 1589   | 1610   | 1575   | N.A.   | 1644   | 1648   | 1658   |
| TL(°C)                                                             | 1080   | 1270<  | N.A.   | 1180   | 1092   | 1107   | 1136   | 990    | 1034   | 939    |
| log $\eta$ at TL(dPa·s)                                            | 5.91   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | 5.60   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | 6.24   | N.A.   |
| 耐酸性(HCl 5wt% 80°C 24h)                                             | 34.4   | 34.9   | >100   | 4.1    | 4.3    | 2.2    | 16.6   | 12.0   | 8.4    | 16.7   |
| 耐アルカリ性(NaOH 5wt% 80°C 6h)                                          | 0.6    | 1.4    | 0.0    | 0.8    | 0.7    | 0.7    | 0.9    | 0.6    | 0.6    | 0.6    |
| E(GPa)                                                             | 78.3   | 79.8   | N.A.   | 77.3   | 75.8   | 76.6   | 77.1   | 75.9   | 75.9   | 74.9   |
| CS <sub>K</sub> (MPa)                                              | 1273   | 1319   | 1071   | 1059   | 1074   | 967    | 1138   | 1045   | 1039   | 1075   |
| DOL_ZERO <sub>K</sub> (μm)                                         | 31.1   | 22.6   | 17.3   | 23.4   | 30.1   | 24.9   | 25.0   | 38.8   | 37.0   | 39.2   |
| CS <sub>Na</sub> (MPa)                                             | 294    | 352    | 401    | 388    | 280    | 288    | 339    | 240    | 260    | 234    |
| DOL_ZERO <sub>Na</sub> (μm)                                        | 116.0  | 108.4  | 87.0   | 113.8  | 122.3  | 120.5  | 111.5  | 121.2  | 129.4  | 114.9  |

【 0 0 9 0 】

10

20

30

40

50

【表 1 0】

| (mol%)                                                             | No.89  | No.90  | No.91  | No.92  | No.93  | No.94  | No.95  | No.96 | No.97  | No.98  |
|--------------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|
| SiO <sub>2</sub>                                                   | 65.76  | 63.36  | 64.36  | 63.36  | 63.36  | 63.50  | 63.50  | 63.50 | 63.50  | 62.89  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                     | 16.25  | 17.81  | 17.81  | 17.81  | 17.81  | 15.56  | 17.56  | 15.56 | 14.56  | 17.81  |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                      | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.10  | 0.10   | 0.10   |
| Li <sub>2</sub> O                                                  | 4.70   | 8.34   | 8.34   | 8.84   | 8.34   | 8.10   | 6.10   | 6.10  | 6.10   | 8.34   |
| Na <sub>2</sub> O                                                  | 11.50  | 9.10   | 8.10   | 8.60   | 8.60   | 8.00   | 8.00   | 10.00 | 11.00  | 9.10   |
| K <sub>2</sub> O                                                   | 1.25   | 1.25   | 1.25   | 1.25   | 1.75   | 2.15   | 2.15   | 2.15  | 2.15   | 1.25   |
| MgO                                                                | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00  | 0.00   | 0.00   |
| ZnO                                                                | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00  | 0.00   | 0.00   |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                                      | 0.40   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 2.55   | 2.55   | 2.55  | 2.55   | 0.47   |
| SnO <sub>2</sub>                                                   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04  | 0.04   | 0.04   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                     | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01  | 0.01   | 0.01   |
| TiO <sub>2</sub>                                                   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00  | 0.00   | 0.00   |
| Cl                                                                 | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01  | 0.01   | 0.01   |
| (Na-Li)/(Al+B+P)                                                   | 0.41   | 0.04   | -0.01  | -0.01  | 0.01   | -0.01  | 0.09   | 0.21  | 0.28   | 0.04   |
| (B+Na-P)/(Al+Li)                                                   | 0.53   | 0.35   | 0.31   | 0.33   | 0.33   | 0.23   | 0.23   | 0.35  | 0.41   | 0.33   |
| Si+1.2P-3Al-2Li-1.5Na-K-B                                          | -10.51 | -21.75 | -19.25 | -22.00 | -21.50 | -10.57 | -12.57 | -9.57 | -8.07  | -21.65 |
| $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )                                        | 2.4178 | 2.4307 | 2.4217 | 2.4292 | 2.4309 | 2.4088 | 2.4039 | 2.414 | 2.4181 | 2.4268 |
| $\alpha_{30-380^{\circ}\text{C}}(\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C})$ | 89.5   | 86.3   | 84.12  | 86.9   | 87.9   | 87.9   | 82.6   | 91.4  | 93.7   | 87.9   |
| Ts (°C)                                                            | 902    | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | 938    | 860   | 880    | N.A.   |
| 10 <sup>25</sup> dPa-s(°C)                                         | 1656   | 1572   | 1595   | 1570   | 1578   | 1579   | 1630   | 1606  | 1574   | 1569   |
| TL(°C)                                                             | 916    | 1092   | 1137   | 1113   | 1084   | 1020   | 1036   | 1014> | 1014>  | 1110   |
| log $\eta$ at TL(dPa-s)                                            | N.A.   | N.A.   | 5.20   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | 6.41   | N.A.  | N.A.   | N.A.   |
| 耐酸性(HCl 5wt% 80°C 24h)                                             | 78.6<  | 76.4<  | 74.7<  | 78.2<  | 78.3<  | 4.8    | 16.2   | 8.0   | 1.2    | 67.5   |
| 耐アルカリ性(NaOH 5wt% 80°C 6h)                                          | 0.6    | 0.6    | 0.6    | 0.6    | 0.5    | 0.8    | 0.9    | 0.8   | 0.6    | 0.5    |
| E(GPa)                                                             | 75.1   | 79.7   | 79.5   | 79.9   | 79.4   | 75.5   | 74.9   | 74.3  | 74.1   | 78.7   |
| CS <sub>k</sub> (MPa)                                              | 1021   | 1033   | 1142   | 1020   | 1023   | 843    | 1046   | 895   | N.A.   | 1055   |
| DOL_ZERO <sub>k</sub> ( $\mu$ m)                                   | 37.5   | 25.3   | 27.3   | 24.7   | 27.4   | 40.7   | 44.4   | 46.9  | N.A.   | 29.0   |
| CS <sub>Na</sub> (MPa)                                             | 235    | 354    | 401    | 383    | 360    | 287    | 282    | 218   | N.A.   | 354    |
| DOL_ZERO <sub>Na</sub> ( $\mu$ m)                                  | 113.2  | 119.5  | 113.8  | 100.6  | 104.9  | 113.8  | 113.0  | 108.3 | N.A.   | 108.5  |

【0 0 9 1】

10

20

30

40

50

【表 1 1】

| (mol%)                                             | No.99  | No.100 | No.101 | No.102 | No.103 | No.104 | No.105 | No.106 | No.107 | No.108 |
|----------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| SiO <sub>2</sub>                                   | 62.89  | 62.89  | 62.89  | 62.96  | 63.36  | 62.96  | 62.96  | 65.65  | 64.10  | 64.10  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                     | 18.81  | 17.81  | 16.81  | 18.81  | 18.81  | 18.81  | 18.10  | 17.56  | 18.10  | 18.10  |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                      | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.10   |
| Li <sub>2</sub> O                                  | 7.34   | 7.34   | 8.34   | 7.34   | 7.34   | 7.34   | 8.72   | 6.10   | 6.33   | 6.33   |
| Na <sub>2</sub> O                                  | 9.10   | 10.10  | 10.10  | 8.60   | 8.60   | 8.60   | 7.93   | 8.00   | 8.24   | 8.24   |
| K <sub>2</sub> O                                   | 1.25   | 1.25   | 1.25   | 0.75   | 0.75   | 0.75   | 0.75   | 2.15   | 1.69   | 0.04   |
| MgO                                                | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 1.00   | 1.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   |
| ZnO                                                | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                      | 0.47   | 0.47   | 0.47   | 0.40   | 0.00   | 1.40   | 1.40   | 0.40   | 1.40   | 3.05   |
| SnO <sub>2</sub>                                   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                     | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   |
| TiO <sub>2</sub>                                   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   |
| Cl                                                 | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   |
| (Na-Li)/(Al+B+P)                                   | 0.09   | 0.15   | 0.10   | 0.07   | 0.07   | 0.06   | -0.04  | 0.11   | 0.10   | 0.09   |
| (B+Na-P)/(Al+Li)                                   | 0.33   | 0.39   | 0.39   | 0.32   | 0.33   | 0.28   | 0.25   | 0.33   | 0.28   | 0.22   |
| Si+1.2P-3Al-2Li-1.5Na-K-B                          | -22.65 | -21.15 | -20.15 | -21.42 | -21.50 | -20.22 | -19.84 | -13.00 | -15.33 | -11.70 |
| $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )                        | 2.426  | 2.4299 | 2.4338 | 2.4301 | 2.4328 | 2.4165 | 2.4134 | 2.4171 | 2.4144 | 2.3956 |
| $\alpha$ <sub>30-380℃</sub> (×10 <sup>-7</sup> /℃) | 82.6   | 91.4   | 93.7   | 78.1   | 79     | 79     | 81.4   | 81.9   | 80.2   | 71.2   |
| Ts (℃)                                             | 930    | 887    | ↑      | 921    | 927    | 937    | 915    | 974    | 963    | 966    |
| 10 <sup>25</sup> dPa·s(℃)                          | 1584   | 1584   | 1556   | 1571   | 1573   | 1594   | 1574   | 1653   | 1636   | 1635   |
| TL(℃)                                              | 1086   | 1059   | 1032   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | 1173   | 1204   | 1261   |
| log $\eta$ at TL(dPa·s)                            | 5.71   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | 5.40   | 5.00   | 4.60   |
| 耐酸性(HCl 5wt% 80℃ 24h)                              | 77.1   | 76.6   | 61.0   | 55.7   | 51.8   | 38.4   | 36.0   | 35.9   | 33.8   | 3.9    |
| 耐アルカリ性(NaOH 5wt% 80℃ 6h)                           | 0.7    | 0.5    | 0.5    | 0.8    | 0.7    | 1.0    | 0.8    | 0.7    | 0.9    | 1.2    |
| E(GPa)                                             | 78.8   | 78.3   | 79.1   | 79.7   | 80.6   | 78.2   | 78.4   | 78.0   | 77.1   | 75.6   |
| CS <sub>k</sub> (MPa)                              | 1176   | 1056   | 894    | 1301   | 1345   | 1227   | 1160   | 1195   | 1171   | 1128   |
| DOL_ZERO <sub>k</sub> (μm)                         | 29.4   | 29.6   | 25.3   | 18.7   | 18.1   | 21.3   | 21.8   | 31.5   | 32.7   | 21.8   |
| CS <sub>Na</sub> (MPa)                             | 313    | 295    | 330    | 345    | 362    | 324    | 351    | 290    | 303    | 276    |
| DOL_ZERO <sub>Na</sub> (μm)                        | 121.7  | 124.0  | 102.4  | 108.4  | 97.4   | 108.6  | 123.7  | 108.7  | 104.6  | 132.6  |

【0 0 9 2】

10

20

30

40

50

【表 1 2】

| (mol%)                                                             | No.109 | No.110 | No.111 | No.112 | No.113 | No.114 | No.115 | No.116 | No.117 | No.118 |
|--------------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| SiO <sub>2</sub>                                                   | 62.60  | 64.50  | 64.50  | 64.50  | 64.50  | 64.50  | 64.50  | 64.50  | 64.50  | 64.50  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                     | 18.10  | 18.50  | 18.50  | 18.50  | 18.50  | 18.50  | 18.50  | 18.50  | 18.50  | 18.50  |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                      | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.10   |
| Li <sub>2</sub> O                                                  | 6.33   | 6.00   | 7.00   | 8.00   | 6.00   | 7.00   | 8.00   | 6.00   | 7.00   | 8.00   |
| Na <sub>2</sub> O                                                  | 8.94   | 6.00   | 5.00   | 4.00   | 7.00   | 6.00   | 5.00   | 8.00   | 7.00   | 6.00   |
| K <sub>2</sub> O                                                   | 0.84   | 0.76   | 0.76   | 0.76   | 0.76   | 0.76   | 0.76   | 0.76   | 0.76   | 0.76   |
| MgO                                                                | 0.00   | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.10   |
| ZnO                                                                | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                                      | 3.05   | 4.00   | 4.00   | 4.00   | 3.00   | 3.00   | 3.00   | 2.00   | 2.00   | 2.00   |
| SnO <sub>2</sub>                                                   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                     | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   |
| TiO <sub>2</sub>                                                   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   |
| Cl                                                                 | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   |
| (Na-Li)/(Al+B+P)                                                   | 0.12   | 0.00   | -0.09  | -0.18  | 0.05   | -0.05  | -0.14  | 0.10   | 0.00   | -0.10  |
| (B+Na-P)/(Al+Li)                                                   | 0.25   | 0.09   | 0.04   | 0.00   | 0.17   | 0.12   | 0.08   | 0.25   | 0.20   | 0.15   |
| Si+1.2P-3Al-2Li-1.5Na-K-B                                          | -15.05 | -8.06  | -8.56  | -9.06  | -10.76 | -11.26 | -11.76 | -13.46 | -13.96 | -14.46 |
| $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )                                        | 2.4049 | 2.3812 | 2.3791 | 2.377  | 2.3945 | 2.3926 | 2.3908 | 2.4074 | 2.4049 | 2.4024 |
| $\alpha_{30-380^{\circ}\text{C}}(\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C})$ | 78.7   | 61.7   | 60.2   | 59.5   | 66.8   | 65.2   | 64     | 71.9   | 70.2   | 69     |
| Ts (°C)                                                            | 947    | 981    | 972    | 966    | 976    | 968    | 961    | 974    | 965    | 957    |
| 10 <sup>25</sup> dPa·s(°C)                                         | 1642   | 1644   | 1632   | 1618   | 1636   | 1623   | 1612   | 1630   | 1618   | 1609   |
| TL (°C)                                                            | 1086   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   |
| log $\eta$ at TL (dPa·s)                                           | 5.93   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   |
| 耐酸性(HCl 5wt% 80°C 24h)                                             | 14.1   | 1.6    | 1.9    | 1.5    | 3.0    | 2.5    | 2.3    | 5.2    | 4.3    | 4.1    |
| 耐アルカリ性(NaOH 5wt% 80°C 6h)                                          | 1.1    | N.A.   | 1.4    | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | 0.9    | 1.3    |
| E(GPa)                                                             | 75.3   | 75.8   | 76.6   | 77.1   | 76.6   | 77.4   | 78.1   | 77.3   | 78.0   | N.A.   |
| CS <sub>K</sub> (MPa)                                              | 1106   | 963    | 962    | 963    | 1047   | 1049   | 1055   | 1149   | 1141   | 1129   |
| DOL_ZERO <sub>K</sub> ( $\mu\text{m}$ )                            | 28.9   | 20.5   | 21.1   | 18.6   | 24.2   | 21.9   | 18.6   | 24.6   | 22.0   | 20.4   |
| CS <sub>Na</sub> (MPa)                                             | 262    | 202    | 287    | 286    | 223    | 276    | 286    | 234    | 276    | N.A.   |
| DOL_ZERO <sub>Na</sub> ( $\mu\text{m}$ )                           | 122.6  | 134.4  | 119.2  | 125.3  | 132.8  | 124.9  | 123.6  | 128.1  | 123.7  | N.A.   |

【 0 0 9 3 】

10

20

30

40

50

【表 1 3】

| (mol%)                                                              | No.119 | No.120 | No.121 | No.122 | No.123 | No.124 | No.125 | No.126 | No.127 | No.128 |
|---------------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| SiO <sub>2</sub>                                                    | 64.50  | 64.50  | 64.50  | 64.50  | 64.50  | 64.50  | 64.50  | 64.50  | 64.50  | 61.30  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                      | 18.50  | 18.50  | 18.50  | 18.50  | 18.50  | 18.50  | 18.50  | 18.50  | 18.50  | 15.40  |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                       | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.10   |
| Li <sub>2</sub> O                                                   | 6.38   | 7.38   | 8.38   | 6.38   | 7.38   | 8.38   | 6.38   | 7.38   | 8.38   | 7.80   |
| Na <sub>2</sub> O                                                   | 6.38   | 5.38   | 4.38   | 7.38   | 6.38   | 5.38   | 8.38   | 7.38   | 6.38   | 7.00   |
| K <sub>2</sub> O                                                    | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 2.50   |
| MgO                                                                 | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 2.36   |
| ZnO                                                                 | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                                       | 4.00   | 4.00   | 4.00   | 3.00   | 3.00   | 3.00   | 2.00   | 2.00   | 2.00   | 3.50   |
| SnO <sub>2</sub>                                                    | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                      | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   |
| TiO <sub>2</sub>                                                    | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   |
| Cl                                                                  | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   |
| (Na-Li)/(Al+B+P)                                                    | 0.00   | -0.09  | -0.18  | 0.05   | -0.05  | -0.14  | 0.10   | 0.00   | -0.10  | -0.04  |
| (B+Na-P)/(Al+Li)                                                    | 0.10   | 0.06   | 0.02   | 0.18   | 0.13   | 0.09   | 0.26   | 0.21   | 0.17   | 0.16   |
| Si+1.2P-3Al-2Li-1.5Na-K-B                                           | -8.63  | -9.13  | -9.63  | -11.33 | -11.83 | -12.33 | -14.03 | -14.53 | -15.03 | -9.40  |
| $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )                                         | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | 2.4176 |
| $\alpha'_{30-380^{\circ}\text{C}}(\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C})$ | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | 86.5   |
| Ts (°C)                                                             | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | 883    |
| 10 <sup>2.5</sup> dPa·s(°C)                                         | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | 1560   |
| TL (°C)                                                             | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | 1034   |
| log $\eta$ at TL (dPa·s)                                            | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | 5.56   |
| 耐酸性(HCl 5wt% 80°C 24h)                                              | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | 4.6    |
| 耐アルカリ性(NaOH 5wt% 80°C 6h)                                           | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | 1.0    |
| E(GPa)                                                              | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | 76.1   |
| CS <sub>K</sub> (MPa)                                               | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | 919    |
| DOL_ZERO <sub>K</sub> (μm)                                          | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | 35.8   |
| CS <sub>Na</sub> (MPa)                                              | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | 228    |
| DOL_ZERO <sub>Na</sub> (μm)                                         | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | 108.5  |

【 0 0 9 4 】

10

20

30

40

50

【表 1 4】

| (mol%)                                                             | No.129 | No.130 | No.131 | No.132 | No.133 | No.134 | No.135 | No.136 | No.137 | No.138 |
|--------------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| SiO <sub>2</sub>                                                   | 61.00  | 60.20  | 59.80  | 59.80  | 60.50  | 61.00  | 60.50  | 61.00  | 60.50  | 58.46  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                     | 15.00  | 15.40  | 16.50  | 15.40  | 15.00  | 15.00  | 15.00  | 15.00  | 15.00  | 16.15  |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                      | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.10   |
| Li <sub>2</sub> O                                                  | 8.00   | 8.00   | 7.80   | 7.80   | 8.00   | 9.00   | 9.00   | 7.00   | 7.00   | 9.25   |
| Na <sub>2</sub> O                                                  | 7.80   | 7.80   | 7.00   | 7.00   | 7.80   | 6.80   | 6.80   | 8.80   | 8.80   | 6.75   |
| K <sub>2</sub> O                                                   | 1.50   | 1.50   | 2.50   | 2.50   | 1.50   | 1.50   | 1.50   | 1.50   | 1.50   | 0.75   |
| MgO                                                                | 2.06   | 2.46   | 3.46   | 2.36   | 2.06   | 2.06   | 2.06   | 2.06   | 2.06   | 4.00   |
| ZnO                                                                | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                                      | 4.50   | 4.50   | 2.80   | 4.00   | 5.00   | 4.50   | 5.00   | 4.50   | 5.00   | 4.50   |
| SnO <sub>2</sub>                                                   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                     | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   |
| TiO <sub>2</sub>                                                   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   |
| Cl                                                                 | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   |
| (Na-Li)/(Al+B+P)                                                   | -0.01  | -0.01  | -0.04  | -0.04  | -0.01  | -0.11  | -0.11  | 0.09   | 0.09   | -0.12  |
| (B+Na-P)/(Al+Li)                                                   | 0.15   | 0.15   | 0.18   | 0.13   | 0.13   | 0.10   | 0.08   | 0.20   | 0.18   | 0.09   |
| Si+1.2P-3Al-2Li-1.5Na-K-B                                          | -7.90  | -9.90  | -15.04 | -10.30 | -7.80  | -8.40  | -8.30  | -7.40  | -7.30  | -14.07 |
| $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )                                        | 24098  | 24145  | 2435   | 2417   | 24083  | 24076  | 24049  | 24126  | 24109  | 24254  |
| $\alpha_{30-380^{\circ}\text{C}}(\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C})$ | 86.2   | 86.5   | 86.3   | 87.4   | 86.4   | 84.6   | 84.9   | 88.1   | 88.5   | 80.6   |
| Ts (°C)                                                            | 875    | 873    | N.A.   | 879    | 872    | 870    | 864    | 881    | 876    | N.A.   |
| 10 <sup>2.5</sup> dPa・s(°C)                                        | 1554   | 1545   | 1524   | 1553   | 1554   | 1546   | 1543   | 1566   | 1565   | 1492   |
| TL(°C)                                                             | 1022   | N.A.   | 1040   | N.A.   | 1012   | 1080   | 1069   | 992    | 989    | 1117   |
| log $\eta$ at TL(dPa・s)                                            | 5.47   | N.A.   | 5.53   | N.A.   | 5.46   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | 4.46   |
| 耐酸性(HCl 5wt% 80°C 24h)                                             | 2.2    | 4.7    | 38.8   | 5.8    | 2.3    | 1.8    | 2.1    | 2.2    | 2.4    | 8.9    |
| 耐アルカリ性(NaOH 5wt% 80°C 6h)                                          | 1.2    | 1.1    | 1.0    | 1.3    | 1.3    | 1.0    | 1.1    | 1.2    | 1.2    | 1.3    |
| E (GPa)                                                            | 75.3   | N.A.   | 78.6   | N.A.   | 76.7   | 76.0   | 75.4   | 74.5   | 74.1   | 78.3   |
| CS <sub>K</sub> (MPa)                                              | 878    | 920    | 1015   | 916    | 873    | 912    | 886    | 923    | 897    | 1006   |
| DOL_ZERO <sub>K</sub> (μm)                                         | 36.5   | 36.1   | 29.9   | 38.0   | 34.6   | 29.5   | 31.8   | 36.2   | 36.7   | 22.0   |
| CS <sub>Na</sub> (MPa)                                             | 223    | N.A.   | 257    | N.A.   | 173    | 283    | 291    | 228    | 228    | 338    |
| DOL_ZERO <sub>Na</sub> (μm)                                        | 123.2  | N.A.   | 95.5   | N.A.   | 123.5  | 122.0  | 119.1  | 117.8  | 111.7  | 116.3  |

【 0 0 9 5 】

10

20

30

40

50

【表 1 5】

| (mol%)                                                             | No.139 | No.140 | No.141 | No.142 | No.143 | No.144 | No.145 | No.146 | No.147 | No.148 |
|--------------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| SiO <sub>2</sub>                                                   | 61.26  | 68.20  | 68.20  | 61.30  | 60.40  | 68.20  | 70.20  | 61.40  | 60.30  | 60.73  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                     | 15.40  | 9.50   | 9.50   | 15.40  | 16.15  | 9.50   | 9.50   | 18.50  | 18.80  | 18.94  |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                      | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.10   |
| Li <sub>2</sub> O                                                  | 8.64   | 9.00   | 8.00   | 7.80   | 9.25   | 9.00   | 9.00   | 6.80   | 7.20   | 7.50   |
| Na <sub>2</sub> O                                                  | 6.46   | 8.16   | 8.16   | 7.00   | 6.75   | 6.16   | 6.16   | 8.40   | 8.10   | 7.85   |
| K <sub>2</sub> O                                                   | 2.50   | 3.00   | 3.00   | 2.50   | 0.75   | 3.00   | 3.00   | 0.30   | 0.45   | 0.30   |
| MgO                                                                | 2.40   | 2.00   | 3.00   | 2.36   | 2.06   | 4.00   | 2.00   | 0.50   | 0.50   | 0.50   |
| ZnO                                                                | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                                      | 3.20   | 0.00   | 0.00   | 3.50   | 4.50   | 0.00   | 0.00   | 3.96   | 4.30   | 4.50   |
| SnO <sub>2</sub>                                                   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.16   | 0.16   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                     | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   |
| TiO <sub>2</sub>                                                   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   |
| Cl                                                                 | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.10   | 0.10   |
| (Na-Li)/(Al+B+P)                                                   | -0.12  | -0.09  | 0.02   | -0.04  | -0.12  | -0.30  | -0.30  | 0.07   | 0.04   | 0.01   |
| (B+Na-P)/(Al+Li)                                                   | 0.14   | 0.45   | 0.47   | 0.16   | 0.09   | 0.34   | 0.34   | 0.18   | 0.15   | 0.13   |
| Si+1.2P-3Al-2Li-1.5Na-K-B                                          | -10.67 | 6.36   | 8.36   | -9.40  | -12.13 | 9.36   | 11.36  | -15.95 | -18.04 | -17.86 |
| $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )                                        | 2.4200 | 2.4279 | 2.4264 | 2.4181 | 2.4088 | 2.4239 | 2.4100 | 2.4022 | 2.4068 | N.A.   |
| $\alpha_{30-380^{\circ}\text{C}}(\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C})$ | 87.4   | 94.3   | 95.9   | 87.5   | 79.5   | 88.8   | 86.7   | 74.9   | 74.8   | N.A.   |
| Ts (°C)                                                            | N.A.   | 701    | 685    | 884    | N.A.   | 713    | 713    | 931    | 926    | N.A.   |
| 10 <sup>25</sup> dPa·s(°C)                                         | 1537   | 1427   | 1435   | 1556   | 1534   | 1445   | 1479   | 1596   | 1579   | N.A.   |
| TL (°C)                                                            | 1055   | 879    | 884    | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | 1080   | 1140   | N.A.   |
| log $\eta$ at TL (dPa·s)                                           | 5.28   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | 5.82   | 5.3    | N.A.   |
| 耐酸性(HCl 5wt% 80°C 24h)                                             | 3.9    | 0.0    | 0.0    | 3.8    | 5.4    | 0.0    | 0.0    | 13.5   | 20.7   | N.A.   |
| 耐アルカリ性(NaOH 5wt% 80°C 6h)                                          | 1.0    | 0.6    | 0.6    | 0.9    | 1.1    | 0.5    | 0.6    | 1.2    | 1.1    | N.A.   |
| E(GPa)                                                             | 77.3   | 77.6   | 77.4   | 76.2   | 76.9   | 78.8   | 77.6   | N.A.   | 75.9   | N.A.   |
| CS <sub>K</sub> (MPa)                                              | 934    | 506    | 473    | 943    | 957    | 561    | 508    | 1067   | 1072   | N.A.   |
| DOL_ZERO <sub>K</sub> ( $\mu\text{m}$ )                            | 36.5   | 17.3   | 19.8   | 38.3   | 25.9   | 14.7   | 19.0   | 25.0   | 25.2   | N.A.   |
| CS <sub>Na</sub> (MPa)                                             | 312    | 136    | 175    | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | 291    | 260    | N.A.   |
| DOL_ZERO <sub>Na</sub> ( $\mu\text{m}$ )                           | 101.3  | 78.7   | 62.3   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | 132.5  | 125.8  | N.A.   |

【 0 0 9 6 】

10

20

30

40

50

【表 1 6】

| (mol%)                                                             | No.149 | No.150 | No.151 | No.152 | No.153 | No.154 | No.155 | No.156 | No.157 | No.158 |
|--------------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| SiO <sub>2</sub>                                                   | 61.02  | 60.55  | 60.73  | 60.43  | 66.16  | 64.12  | 62.82  | 62.35  | 61.84  | 61.42  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                     | 18.57  | 18.51  | 18.51  | 18.76  | 11.85  | 14.09  | 15.44  | 15.95  | 16.51  | 16.87  |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                      | 0.12   | 0.11   | 0.11   | 0.10   | 0.36   | 0.31   | 0.33   | 0.31   | 0.21   | 0.26   |
| Li <sub>2</sub> O                                                  | 7.13   | 6.91   | 6.82   | 7.22   | 0.52   | 2.61   | 3.81   | 4.24   | 4.81   | 5.23   |
| Na <sub>2</sub> O                                                  | 8.21   | 8.38   | 8.48   | 8.08   | 14.66  | 12.79  | 11.74  | 11.34  | 10.87  | 10.52  |
| K <sub>2</sub> O                                                   | 0.35   | 0.49   | 0.49   | 0.44   | 1.29   | 1.03   | 0.87   | 0.81   | 0.74   | 0.70   |
| MgO                                                                | 0.72   | 0.67   | 0.67   | 0.52   | 4.64   | 3.40   | 2.62   | 2.35   | 2.06   | 1.85   |
| ZnO                                                                | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                                      | 4.28   | 4.13   | 3.94   | 4.31   | 0.23   | 1.43   | 2.16   | 2.45   | 2.77   | 2.97   |
| SnO <sub>2</sub>                                                   | 0.16   | 0.16   | 0.16   | 0.05   | 0.15   | 0.12   | 0.09   | 0.09   | 0.08   | 0.08   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                     | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   |
| TiO <sub>2</sub>                                                   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   |
| Cl                                                                 | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.08   | 0.07   | 0.07   | 0.07   | 0.07   |
| (Na-Li)/(Al+B+P)                                                   | 0.05   | 0.06   | 0.07   | 0.04   | 1.14   | 0.64   | 0.44   | 0.38   | 0.31   | 0.26   |
| (B+Na-P)/(Al+Li)                                                   | 0.16   | 0.17   | 0.18   | 0.15   | 1.20   | 0.70   | 0.51   | 0.46   | 0.39   | 0.35   |
| Si+1.2P-3Al-2Li-1.5Na-K-B                                          | -16.59 | -17.02 | -17.02 | -17.78 | 6.19   | -2.16  | -7.33  | -9.16  | -11.24 | -12.82 |
| $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )                                        | 2.4068 | N.A.   | 2.4092 | N.A.   | 2.4483 | 2.439  | 2.4326 | 2.429  | 2.4257 | 2.4231 |
| $\alpha_{30-380^{\circ}\text{C}}(\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C})$ | 73.5   | N.A.   | 75.7   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   |
| Ts (°C)                                                            | 923    | N.A.   | 927    | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   |
| 10 <sup>2.5</sup> <sub>dPa</sub> ·s(°C)                            | 1293   | N.A.   | 1587   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   |
| TL (°C)                                                            | 1125   | N.A.   | 1125   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   |
| log $\eta$ at TL (dPa·s)                                           | 5.3    | N.A.   | 5.3    | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   |
| 耐酸性(HCl 5wt% 80°C 24h)                                             | 19.1   | N.A.   | 20.7   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   |
| 耐アルカリ性(NaOH 5wt% 80°C 6h)                                          | 1.3    | N.A.   | 1.1    | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   |
| E (GPa)                                                            | N.A.   | N.A.   | 76     | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   |
| CS <sub>K</sub> (MPa)                                              | 1064   | N.A.   | 1086   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | 1164   | 1151   | 1138   |
| DOL_ZERO <sub>K</sub> (μm)                                         | 26.6   | N.A.   | 23.5   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | 31.6   | 29     | 26.1   |
| CS <sub>Na</sub> (MPa)                                             | 271    | N.A.   | 246    | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | 168    | 198    | 214    |
| DOL_ZERO <sub>Na</sub> (μm)                                        | 132.0  | N.A.   | 132.1  | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | 92.8   | 89.6   | 90.4   |

【0 0 9 7】

10

20

30

40

50

【表 1 7】

| (mol%)                                                             | No.159 | No.160 | No.161 | No.162 | No.163 | No.164 | No.165 | No.166  | No.167 | No.168 |
|--------------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|--------|--------|
| SiO <sub>2</sub>                                                   | 61.13  | 60.80  | 60.45  | 60.27  | 60.09  | 59.88  | 59.76  | 59.64   | 59.64  | 59.63  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                     | 17.24  | 17.62  | 17.85  | 18.12  | 18.35  | 18.55  | 18.73  | 18.81   | 18.91  | 18.99  |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                      | 0.24   | 0.22   | 0.27   | 0.26   | 0.20   | 0.23   | 0.22   | 0.17    | 0.20   | 0.16   |
| Li <sub>2</sub> O                                                  | 5.55   | 5.91   | 6.31   | 6.51   | 6.74   | 7.02   | 7.17   | 7.41    | 7.41   | 7.49   |
| Na <sub>2</sub> O                                                  | 10.19  | 9.85   | 9.57   | 9.34   | 9.13   | 8.91   | 8.74   | 8.64    | 8.53   | 8.45   |
| K <sub>2</sub> O                                                   | 0.66   | 0.62   | 0.59   | 0.56   | 0.53   | 0.51   | 0.49   | 0.48    | 0.47   | 0.47   |
| MgO                                                                | 1.65   | 1.44   | 1.29   | 1.16   | 1.04   | 0.90   | 0.79   | 0.71    | 0.65   | 0.58   |
| ZnO                                                                | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00    | 0.00   | 0.00   |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                                      | 3.17   | 3.37   | 3.50   | 3.64   | 3.76   | 3.86   | 3.95   | 4.00    | 4.05   | 4.10   |
| SnO <sub>2</sub>                                                   | 0.07   | 0.07   | 0.06   | 0.06   | 0.06   | 0.05   | 0.05   | 0.05    | 0.05   | 0.05   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                     | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00    | 0.00   | 0.00   |
| TiO <sub>2</sub>                                                   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01    | 0.01   | 0.01   |
| Cl                                                                 | 0.07   | 0.06   | 0.06   | 0.06   | 0.06   | 0.06   | 0.06   | 0.06    | 0.06   | 0.06   |
| (Na-Li)/(Al+B+P)                                                   | 0.23   | 0.19   | 0.15   | 0.13   | 0.11   | 0.08   | 0.07   | 0.05    | 0.05   | 0.04   |
| (B+Na-P)/(Al+Li)                                                   | 0.32   | 0.28   | 0.26   | 0.24   | 0.22   | 0.21   | 0.19   | 0.18    | 0.18   | 0.17   |
| Si+1.2P-3Al-2Li-1.5Na-K-B                                          | -14.08 | -15.46 | -16.74 | -17.57 | -18.34 | -19.28 | -19.86 | -20.40  | -20.51 | -20.70 |
| $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )                                        | 24203  | 24179  | 24164  | 24147  | 24132  | 24117  | 24105  | 24097   | 24085  | 24081  |
| $\alpha_{30-380^{\circ}\text{C}}(\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C})$ | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.    | N.A.   | N.A.   |
| Ts (°C)                                                            | N.A.   | 895    | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.    | N.A.   | N.A.   |
| 10 <sup>2.5</sup> dPa·s(°C)                                        | N.A.   | 1587   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.    | N.A.   | N.A.   |
| TL(°C)                                                             | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.    | N.A.   | N.A.   |
| log $\eta$ at TL(dPa·s)                                            | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.    | N.A.   | N.A.   |
| 耐酸性(HCl 5wt% 80°C 24h)                                             | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.    | N.A.   | N.A.   |
| 耐アルカリ性(NaOH 5wt% 80°C 6h)                                          | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.    | N.A.   | N.A.   |
| E (GPa)                                                            | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.    | N.A.   | N.A.   |
| CS <sub>K</sub> (MPa)                                              | 1133   | 1126   | 1122   | 1122   | 1112   | 1114   | 1114   | 1117.44 | 1100   | 1103   |
| DOL_ZERO <sub>K</sub> (μm)                                         | 24.8   | 24.1   | 23.4   | 22.8   | 22.3   | 22.4   | 22.3   | 21.4265 | 22.2   | 21.7   |
| CS <sub>Na</sub> (MPa)                                             | 216    | 218    | 235    | 236    | 253    | 259    | 260    | 249     | 268    | 273    |
| DOL_ZERO <sub>Na</sub> (μm)                                        | 96.7   | 102.8  | 95     | 96.5   | 97.5   | 101.5  | 98.4   | 107     | 99.7   | 100.7  |

【 0 0 9 8 】

10

20

30

40

50

| (mol%)                                                             | No.169 | No.170 | No.171 | No.172 | No.173 | No.174 | No.175 | No.176 | No.177 | No.178 |
|--------------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| SiO <sub>2</sub>                                                   | 59.52  | 59.57  | 59.69  | 59.77  | 59.89  | 59.97  | 59.86  | 59.91  | 59.97  | 60.13  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                     | 19.00  | 18.99  | 18.99  | 18.94  | 18.94  | 18.97  | 18.97  | 18.98  | 18.93  | 18.91  |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                      | 0.19   | 0.21   | 0.23   | 0.20   | 0.12   | 0.10   | 0.13   | 0.18   | 0.19   | 0.18   |
| Li <sub>2</sub> O                                                  | 7.65   | 7.65   | 7.54   | 7.57   | 7.55   | 7.51   | 7.66   | 7.57   | 7.53   | 7.42   |
| Na <sub>2</sub> O                                                  | 8.38   | 8.34   | 8.30   | 8.27   | 8.27   | 8.24   | 8.22   | 8.21   | 8.22   | 8.20   |
| K <sub>2</sub> O                                                   | 0.47   | 0.46   | 0.46   | 0.46   | 0.46   | 0.45   | 0.45   | 0.45   | 0.45   | 0.45   |
| MgO                                                                | 0.53   | 0.48   | 0.45   | 0.43   | 0.40   | 0.37   | 0.33   | 0.31   | 0.34   | 0.32   |
| ZnO                                                                | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                                      | 4.12   | 4.15   | 4.18   | 4.20   | 4.22   | 4.24   | 4.24   | 4.23   | 4.22   | 4.24   |
| SnO <sub>2</sub>                                                   | 0.05   | 0.05   | 0.05   | 0.05   | 0.05   | 0.05   | 0.05   | 0.04   | 0.05   | 0.04   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                     | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   |
| TiO <sub>2</sub>                                                   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   |
| Cl                                                                 | 0.06   | 0.06   | 0.06   | 0.06   | 0.06   | 0.06   | 0.06   | 0.07   | 0.06   | 0.07   |
| (Na-Li)/(Al+B+P)                                                   | 0.03   | 0.03   | 0.03   | 0.03   | 0.03   | 0.03   | 0.02   | 0.03   | 0.03   | 0.03   |
| (B+Na-P)/(Al+Li)                                                   | 0.17   | 0.16   | 0.16   | 0.16   | 0.16   | 0.15   | 0.15   | 0.16   | 0.16   | 0.16   |
| Si+1.2P-3Al-2Li-1.5Na-K-B                                          | -21.06 | -20.91 | -20.50 | -20.23 | -19.96 | -19.80 | -20.17 | -20.04 | -19.78 | -19.28 |
| $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )                                        | 2.4076 | 2.4065 | 2.4055 | 2.4048 | 2.4038 | 2.4034 | 2.4029 | 2.4027 | 2.4029 | 2.4016 |
| $\alpha_{30-380^{\circ}\text{C}}(\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C})$ | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   |
| T <sub>s</sub> (°C)                                                | N.A.   | 902    | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | 907    | N.A.   |
| 10 <sup>25</sup> dPa·s(°C)                                         | N.A.   | 1577   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | 1577   | N.A.   |
| TL (°C)                                                            | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   |
| log $\eta$ at TL(dPa·s)                                            | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   |
| 耐酸性(HCl 5wt% 80°C 24h)                                             | N.A.   | 29.6   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | 21.6   | N.A.   |
| 耐アルカリ性(NaOH 5wt% 80°C 6h)                                          | N.A.   | 1.6    | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | 1.6    | N.A.   |
| E(GPa)                                                             | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   |
| CS <sub>k</sub> (MPa)                                              | 1103   | 1102   | 1108   | 1108   | 1108   | 1112   | 1104   | 1109   | 1108   | N.A.   |
| DOL_ZERO <sub>k</sub> ( $\mu$ m)                                   | 21.3   | 21.3   | 22     | 23.4   | 23.6   | 23.7   | 23.5   | 23.3   | 24.4   | N.A.   |
| CS <sub>Na</sub> (MPa)                                             | 274    | 264    | 276    | 258    | 251    | 262    | 271    | 269    | 264    | N.A.   |
| DOL_ZERO <sub>Na</sub> ( $\mu$ m)                                  | 94.9   | 100.5  | 106.5  | 106.7  | 91.2   | 101.7  | 98.4   | 106.3  | 99.6   | N.A.   |

【表 19】

| (mol%)                                                             | No.179 | No.180 | No.181 | No.182 | No.183 | No.184 | No.185 | No.186 | No.187 | No.188 |
|--------------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| SiO <sub>2</sub>                                                   | 60.16  | 60.18  | 60.28  | 60.15  | 60.20  | 60.14  | 60.38  | 60.38  | 60.38  | 60.28  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                     | 18.92  | 18.91  | 18.95  | 18.93  | 18.95  | 18.95  | 18.57  | 18.57  | 18.57  | 18.67  |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                      | 0.19   | 0.22   | 0.20   | 0.22   | 0.17   | 0.18   | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.10   |
| Li <sub>2</sub> O                                                  | 7.38   | 7.37   | 7.22   | 7.40   | 7.39   | 7.45   | 7.13   | 7.63   | 7.13   | 7.13   |
| Na <sub>2</sub> O                                                  | 8.18   | 8.18   | 8.20   | 8.17   | 8.17   | 8.17   | 8.21   | 8.21   | 8.21   | 8.21   |
| K <sub>2</sub> O                                                   | 0.45   | 0.44   | 0.44   | 0.44   | 0.43   | 0.43   | 0.35   | 0.35   | 0.85   | 0.35   |
| MgO                                                                | 0.29   | 0.27   | 0.26   | 0.23   | 0.22   | 0.20   | 0.72   | 0.72   | 0.72   | 0.72   |
| ZnO                                                                | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                                      | 4.27   | 4.27   | 4.28   | 4.29   | 4.30   | 4.30   | 4.28   | 3.78   | 3.78   | 4.28   |
| SnO <sub>2</sub>                                                   | 0.04   | 0.04   | 0.05   | 0.05   | 0.05   | 0.05   | 0.16   | 0.16   | 0.16   | 0.16   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                     | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   |
| TiO <sub>2</sub>                                                   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   |
| Cl                                                                 | 0.07   | 0.07   | 0.07   | 0.08   | 0.08   | 0.08   | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.10   |
| (Na-Li)/(Al+B+P)                                                   | 0.03   | 0.03   | 0.04   | 0.03   | 0.03   | 0.03   | 0.05   | 0.03   | 0.05   | 0.05   |
| (B+Na-P)/(Al+Li)                                                   | 0.16   | 0.16   | 0.16   | 0.16   | 0.15   | 0.15   | 0.16   | 0.17   | 0.18   | 0.16   |
| Si+1.2P-3Al-2Li-1.5Na-K-B                                          | -19.14 | -19.09 | -18.83 | -19.22 | -19.12 | -19.32 | -17.22 | -18.82 | -18.32 | -17.62 |
| $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )                                        | 2.4017 | 2.4015 | 2.4011 | N.A.   | N.A.   | 2.4005 | 2.4068 | 2.4114 | 2.4128 | 2.4076 |
| $\alpha_{30-380^{\circ}\text{C}}(\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C})$ | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | 73.5   | 75.7   | 76.8   | 75.1   |
| T <sub>s</sub> (°C)                                                | N.A.   | N.A.   | 908    | N.A.   | N.A.   | N.A.   | 923    | 919    | 919    | 920    |
| 10 <sup>25</sup> dPa·s(°C)                                         | N.A.   | N.A.   | 1575   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | 1580   | 1566   | 1574   | 1573   |
| TL(°C)                                                             | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | 1125   | 1113   | 1167   | 1136   |
| log $\eta$ at TL(dPa·s)                                            | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | 5.3    | 5.3    | 4.9    | 5.2    |
| 耐酸性(HCl 5wt% 80°C 24h)                                             | N.A.   | N.A.   | 19.9   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | 19.1   | 30.4   | 33.5   | 20.6   |
| 耐アルカリ性(NaOH 5wt% 80°C 6h)                                          | N.A.   | N.A.   | 1.5    | N.A.   | N.A.   | N.A.   | 1.3    | 1.3    | 1.3    | 1.4    |
| E(GPa)                                                             | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   |
| CS <sub>k</sub> (MPa)                                              | N.A.   | 1101   | 1094   | 1100   | 1093   | 1096   | 1064   | 1086   | 1067   | 1055   |
| DOL_ZERO <sub>k</sub> ( $\mu$ m)                                   | N.A.   | 24.8   | 24.5   | 23.6   | 24.3   | 23.7   | 27     | 23     | 28     | 25     |
| CS <sub>Na</sub> (MPa)                                             | N.A.   | 272    | 269    | 249    | 246    | 244    | 271    | 294    | 263    | 253    |
| DOL_ZERO <sub>Na</sub> ( $\mu$ m)                                  | N.A.   | 110.8  | 103.2  | 111.7  | 103.1  | 105    | 132    | 127    | 131    | 129    |

【0100】

10

20

30

40

50

【表 2 0】

| (mol%)                                                             | No.189 | No.190 | No.191 | No.192 | No.193 | No.194 | No.195 | No.196 | No.197 | No.198 |
|--------------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| SiO <sub>2</sub>                                                   | 60.28  | 60.28  | 59.88  | 59.88  | 59.78  | 59.78  | 60.33  | 60.36  | 60.38  | 63.42  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                     | 18.67  | 18.67  | 18.57  | 18.57  | 18.67  | 18.67  | 18.80  | 18.80  | 18.80  | 15.12  |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                      | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.28   |
| Li <sub>2</sub> O                                                  | 7.63   | 7.13   | 7.63   | 7.13   | 7.63   | 7.13   | 7.20   | 7.20   | 7.20   | 3.61   |
| Na <sub>2</sub> O                                                  | 8.21   | 8.21   | 8.21   | 8.21   | 8.21   | 8.21   | 8.10   | 8.10   | 8.10   | 11.63  |
| K <sub>2</sub> O                                                   | 0.35   | 0.85   | 0.35   | 0.85   | 0.35   | 0.85   | 0.45   | 0.45   | 0.45   | 0.91   |
| MgO                                                                | 0.72   | 0.72   | 0.72   | 0.72   | 0.72   | 0.72   | 0.50   | 0.50   | 0.50   | 2.66   |
| ZnO                                                                | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                                      | 3.78   | 3.78   | 4.28   | 4.28   | 4.28   | 4.28   | 4.30   | 4.30   | 4.30   | 2.15   |
| SnO <sub>2</sub>                                                   | 0.16   | 0.16   | 0.16   | 0.16   | 0.16   | 0.16   | 0.12   | 0.09   | 0.07   | 0.11   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                     | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   |
| TiO <sub>2</sub>                                                   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   |
| Cl                                                                 | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.10   |
| (Na-Li)/(Al+B+P)                                                   | 0.03   | 0.05   | 0.03   | 0.05   | 0.03   | 0.05   | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.46   |
| (B+Na-P)/(Al+Li)                                                   | 0.17   | 0.18   | 0.15   | 0.16   | 0.15   | 0.16   | 0.15   | 0.15   | 0.15   | 0.52   |
| Si+1.2P-3Al-2Li-1.5Na-K-B                                          | -19.22 | -18.72 | -18.72 | -18.22 | -19.12 | -18.62 | -18.01 | -17.98 | -17.96 | -5.23  |
| $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )                                        | 2.4124 | 2.4133 | 2.4095 | 2.41   | 2.4096 | 2.4107 | 2.4052 | 2.4046 | 2.4036 | 2.4299 |
| $\alpha_{30-380^{\circ}\text{C}}(\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C})$ | 75.1   | 77.5   | 76.1   | 77.7   | 76.2   | 76.4   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   |
| Ts (°C)                                                            | 915    | 919    | 910    | 913    | 910    | 914    | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   |
| 10 <sup>2.5</sup> dPa·s(°C)                                        | 1564   | 1574   | 1567   | 1575   | 1565   | 1574   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   |
| TL(°C)                                                             | 1166   | 1166   | 1160   | 1155   | 1155   | 1146   | 1167   | 1149   | 1108   | 1063   |
| log $\eta$ at TL(dPa·s)                                            | 4.8    | 4.9    | 4.9    | 5.0    | 4.9    | 5.0    | 4.9    | 5.1    | 5.5    | N.A.   |
| 耐酸性(HCl 5wt% 80°C 24h)                                             | 34.5   | 38.1   | 28.4   | 31     | 30.2   | 31.5   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   |
| 耐アルカリ性(NaOH 5wt% 80°C 6h)                                          | 1.1    | 1.2    | 1.2    | 1.2    | 1.2    | 1.1    | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   |
| E(GPa)                                                             | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   |
| CS <sub>K</sub> (MPa)                                              | 1088   | 1071   | 1062   | 1038   | 1054   | 1044   | N.A.   | 1112   | N.A.   | N.A.   |
| DOL_ZERO <sub>K</sub> ( $\mu\text{m}$ )                            | 23     | 24     | 24     | 27     | 23     | 27     | N.A.   | 23.3   | N.A.   | N.A.   |
| CS <sub>Na</sub> (MPa)                                             | 265    | 260    | 265    | 257    | 297    | 268    | N.A.   | 256    | N.A.   | N.A.   |
| DOL_ZERO <sub>Na</sub> ( $\mu\text{m}$ )                           | 140    | 131    | 134    | 130    | 129    | 129    | N.A.   | 106.6  | N.A.   | N.A.   |

【0 1 0 1】

10

20

30

40

50

【表 2 1】

| (mol%)                                                                  | No.199 | No.200 | No.201 | No.202 | No.203 | No.204 | No.205 | No.206 | No.207 | No.208 |
|-------------------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| SiO <sub>2</sub>                                                        | 60.41  | 60.37  | 60.37  | 65.32  | 65.60  | 65.89  | 66.17  | 59.40  | 59.40  | 59.40  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                          | 18.80  | 18.80  | 18.80  | 12.83  | 12.48  | 12.13  | 11.79  | 18.80  | 18.80  | 18.80  |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                           | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.40   | 0.41   | 0.43   | 0.45   | 0.20   | 0.20   | 0.20   |
| Li <sub>2</sub> O                                                       | 7.20   | 7.20   | 7.20   | 1.38   | 1.04   | 0.70   | 0.36   | 7.20   | 7.20   | 8.11   |
| Na <sub>2</sub> O                                                       | 8.10   | 8.10   | 8.10   | 13.83  | 14.17  | 14.50  | 14.83  | 9.01   | 9.01   | 8.10   |
| K <sub>2</sub> O                                                        | 0.45   | 0.45   | 0.45   | 1.20   | 1.24   | 1.29   | 1.33   | 0.45   | 0.45   | 0.45   |
| MgO                                                                     | 0.50   | 0.50   | 0.50   | 4.01   | 4.22   | 4.42   | 4.62   | 0.50   | 0.02   | 0.50   |
| ZnO                                                                     | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                                           | 4.30   | 4.30   | 4.30   | 0.81   | 0.61   | 0.40   | 0.20   | 4.30   | 4.78   | 4.30   |
| SnO <sub>2</sub>                                                        | 0.04   | 0.08   | 0.08   | 0.13   | 0.14   | 0.14   | 0.15   | 0.04   | 0.04   | 0.04   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                          | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.002  | 0.002  | 0.002  | 0.002  | 0.010  | 0.010  | 0.010  |
| TiO <sub>2</sub>                                                        | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.002  | 0.002  | 0.002  | 0.002  | 0.010  | 0.010  | 0.010  |
| Cl                                                                      | 0.10   | 0.10   | 0.10   | 0.09   | 0.09   | 0.09   | 0.09   | 0.01   | 0.01   | 0.01   |
| (Na-Li)/(Al+B+P)                                                        | 0.04   | 0.04   | 0.04   | 0.89   | 0.97   | 1.06   | 1.16   | 0.08   | 0.08   | 0.00   |
| (B+Na-P)/(Al+Li)                                                        | 0.15   | 0.15   | 0.15   | 0.94   | 1.03   | 1.13   | 1.24   | 0.19   | 0.17   | 0.15   |
| Si+1.2P-3Al-2Li-1.5Na-K-B                                               | -17.93 | -17.97 | -17.97 | 2.71   | 3.92   | 5.12   | 6.31   | -20.41 | -19.83 | -20.86 |
| $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )                                             | 2.403  | 2.4033 | 2.4031 | 2.4443 | 2.444  | 2.4452 | 2.4459 | 2.4084 | 2.4014 | 2.4065 |
| $\alpha_{30-380^{\circ}\text{C}}$ ( $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ) | 74.8   | 74.2   | N.A.   | 89.4   | 90.5   | 90     | 90.4   | 78.8   | 79.4   | 77.2   |
| Ts (°C)                                                                 | 926    | 924    | N.A.   | 871    | 870    | 867    | 867    | 909    | 912    | 901.5  |
| 10 <sup>2.5</sup> dPa·s(°C)                                             | 1569   | 1579   | N.A.   | 1608   | 1605   | 1600   | 1597   | 1563   | 1572   | 1555   |
| TL (°C)                                                                 | 1108   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | 1094   | 1078   | 1117   |
| log $\eta$ at TL (dPa·s)                                                | 5.5    | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | 5.4    | 5.7    | 5.2    |
| 耐酸性(HCl 5wt% 80°C 24h)                                                  | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | 38.4   | 32.8   | 37.6   |
| 耐アルカリ性(NaOH 5wt% 80°C 6h)                                               | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | 1.2    | 1.4    | 1.3    |
| E (GPa)                                                                 | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | 75.2   | 74.4   | 76.0   |
| CS <sub>k</sub> (MPa)                                                   | 1130   | 1109   | 1107   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | 1123   | 1059   | 1098   |
| DOL_ZERO <sub>k</sub> (μm)                                              | 24.0   | 23.1   | 22.7   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | 27.5   | 30.8   | 25.7   |
| CS <sub>Na</sub> (MPa)                                                  | 245    | 238    | 244    | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | 275    | 260    | 286    |
| DOL_ZERO <sub>Na</sub> (μm)                                             | 110.0  | 111.3  | 109.1  | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | 123.4  | 128.9  | 124.1  |

【 0 1 0 2 】

10

20

30

40

50

【表 2 2】

| (mol%)                                                              | No.209 | No.210 | No.211 | No.212 | No.213 | No.214 | No.215 |
|---------------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| SiO <sub>2</sub>                                                    | 59.40  | 59.61  | 59.41  | 59.61  | 59.61  | 59.41  | 59.40  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                      | 18.80  | 18.60  | 18.60  | 18.60  | 18.60  | 18.60  | 18.56  |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                       | 0.20   | 0.20   | 0.20   | 0.20   | 0.50   | 0.20   | 0.20   |
| Li <sub>2</sub> O                                                   | 8.11   | 8.11   | 8.11   | 8.11   | 8.11   | 8.11   | 8.11   |
| Na <sub>2</sub> O                                                   | 8.10   | 8.10   | 8.30   | 8.10   | 8.10   | 8.30   | 8.35   |
| K <sub>2</sub> O                                                    | 0.45   | 0.45   | 0.45   | 0.15   | 0.15   | 0.15   | 0.45   |
| MgO                                                                 | 0.02   | 0.50   | 0.50   | 0.50   | 0.50   | 0.50   | 0.02   |
| ZnO                                                                 | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.30   | 0.00   |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                                       | 4.78   | 4.30   | 4.30   | 4.60   | 4.30   | 4.30   | 4.78   |
| SnO <sub>2</sub>                                                    | 0.04   | 0.03   | 0.03   | 0.03   | 0.03   | 0.03   | 0.03   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                      | 0.010  | 0.010  | 0.010  | 0.010  | 0.010  | 0.010  | 0.010  |
| TiO <sub>2</sub>                                                    | 0.010  | 0.010  | 0.010  | 0.010  | 0.010  | 0.010  | 0.010  |
| Cl                                                                  | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   |
| (Na-Li)/(Al+B+P)                                                    | 0.00   | 0.00   | 0.01   | 0.00   | 0.00   | 0.01   | 0.01   |
| (B+Na-P)/(Al+Li)                                                    | 0.13   | 0.15   | 0.16   | 0.14   | 0.16   | 0.16   | 0.14   |
| Si+1.2P-3Al-2Li-1.5Na-K-B                                           | -20.28 | -20.05 | -20.55 | -19.39 | -20.05 | -20.25 | -19.94 |
| $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )                                         | 2.3997 | 2.4043 | 2.4059 | 2.4018 | 2.4014 | 2.4111 | 2.399  |
| $\alpha_{30-380^\circ\text{C}}$ ( $\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ ) | 77.5   | 76.7   | 78.1   | 75.6   | 74.9   | 76.5   | 78.6   |
| Ts (°C)                                                             | 908    | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   |
| 10 <sup>2.5</sup> dPa·s(°C)                                         | 1562   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   |
| TL (°C)                                                             | 1120   | N.A.   | N.A.   | 1090   | 1092   | 1130   | 1098   |
| log $\eta$ at TL (dPa·s)                                            | 5.1    | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   |
| 耐酸性(HCl 5wt% 80°C 24h)                                              | 29.3   | 31     | 35.8   | 23.6   | 27.2   | 35.2   | 25.5   |
| 耐アルカリ性(NaOH 5wt% 80°C 6h)                                           | 1.3    | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   |
| E (GPa)                                                             | 75.0   | 75.4   | 75     | N.A.   | N.A.   | N.A.   | N.A.   |
| CS <sub>k</sub> (MPa)                                               | 1044   | 1108   | 1109   | 1087   | 1104   | 1120   | 1044   |
| DOL_ZERO <sub>k</sub> ( $\mu\text{m}$ )                             | 29.3   | 26.8   | 26.7   | 25.3   | 24.2   | 23.8   | 29.9   |
| CS <sub>Na</sub> (MPa)                                              | 291    | 290    | 281    | 296    | 286    | 299    | 226    |
| DOL_ZERO <sub>Na</sub> ( $\mu\text{m}$ )                            | 130.1  | 124.3  | 132.9  | 134.3  | 126.1  | 120.9  | 153    |

## 【0103】

次のようにして表中の各試料を作製した。まず表中のガラス組成になるように、ガラス原料を調合し、白金ポットを用いて1600℃で21時間熔融した。続いて、得られた熔融ガラスをカーボン板の上に流し出して、平板形状に成形した後、徐冷点から歪点の間の温度域を3℃/分で冷却し、ガラス板（強化用ガラス板）を得た。得られたガラス板について、板厚が1.5mmになるように表面を光学研磨した後、種々の特性を評価した。

## 【0104】

密度（ $\rho$ ）は、周知のアルキメデス法によって測定した値である。

## 【0105】

30～380℃における熱膨張係数（ $\alpha_{30-380^\circ\text{C}}$ ）は、ディラトメーターを用いて、平均熱膨張係数を測定した値である。

## 【0106】

高温粘度10<sup>2.5</sup>dPa·sにおける温度（10<sup>2.5</sup>dPa·s）は、白金球引き上げ法で測定した値である。

## 【0107】

軟化点（Ts）は、ASTM C338の方法に基づいて測定した値である。

## 【0108】

液相温度（TL）は、標準篩30メッシュ（500 $\mu\text{m}$ ）を通過し、50メッシュ（300 $\mu\text{m}$ ）に残るガラス粉末を白金ポットに入れて、温度勾配炉中に24時間保持した後

、白金ボートを取り出し、顕微鏡観察により、ガラス内部に失透（失透ブツ）が認められた最も高い温度とした。液相粘度（ $\log \eta$  at TL）は、液相温度における粘度を白金球引き上げ法で測定した値であり、対数を取って $\log \eta$ で示したものである。

【0109】

ヤング率（E）は、JIS R1602-1995「ファインセラミックスの弾性率試験方法」に準拠した方法で算出したものである。

【0110】

耐酸性試験は、測定試料として $50 \times 10 \times 1.0$  mmの寸法に両面鏡面研磨加工したガラス試料を用い、中性洗剤及び純水で十分に洗浄した後、 $80^\circ\text{C}$ に加温した5質量% HCl水溶液に24時間浸漬させると共に、浸漬前後の単位表面積当たりの質量損失（ $\text{mg}/\text{cm}^2$ ）を算出することで評価したものである。

10

【0111】

耐アルカリ性試験は、測定試料として $50 \times 10 \times 1.0$  mmの寸法に両面鏡面研磨加工したガラス試料を用い、中性洗剤及び純水で十分に洗浄した後、 $80^\circ\text{C}$ に加温した5質量% NaOH水溶液に6時間浸漬させると共に、浸漬前後の単位表面積当たりの質量損失（ $\text{mg}/\text{cm}^2$ ）を算出することで評価したものである。

【0112】

続いて、 $430^\circ\text{C}$ の $\text{KNO}_3$ 溶融塩中に、各ガラス板を4時間浸漬することにより、イオン交換処理を行い、表面に圧縮応力層を有する強化ガラス板を得た後、ガラス表面を洗浄した上で、表面応力計FSM-6000（株式会社折原製作所製）を用いて観察される干渉縞の本数とその間隔から最表面の圧縮応力層の圧縮応力値（ $\text{CS}_K$ ）と応力深さ（ $\text{DOL\_ZERO}_K$ ）を算出した。ここで、 $\text{DOL\_ZERO}_K$ は、圧縮応力値がゼロになる深さである。なお、応力特性の算出に当たり、各試料の屈折率を1.51、光学弾性定数を $30.1 [(\text{nm}/\text{cm})/\text{MPa}]$ とした。

20

【0113】

また、 $380^\circ\text{C}$ の $\text{NaNO}_3$ 溶融塩中に、各ガラス板を1時間浸漬することにより、イオン交換処理を行い、強化ガラス板を得た後、ガラス表面を洗浄した上で、散乱光弾性応力計SLP-1000（株式会社折原製作所製）を用いて観察される位相差分布曲線から最表面の圧縮応力値（ $\text{CS}_{Na}$ ）と応力深さ（ $\text{DOL\_ZERO}_{Na}$ ）を算出した。ここで、 $\text{DOL\_ZERO}_{Na}$ は、応力値がゼロになる深さである。なお、応力特性の算出に当たり、各試料の屈折率を1.51、光学弾性定数を $30.1 [(\text{nm}/\text{cm})/\text{MPa}]$ とした。

30

【0114】

表から明らかなように、試料No. 1～35及び38～215は、 $\text{KNO}_3$ 溶融塩でイオン交換処理した場合、最表面の圧縮応力層の圧縮応力値（ $\text{CS}_K$ ）が $473 \text{ MPa}$ 以上であり、また $\text{NaNO}_3$ 溶融塩でイオン交換処理した場合、最表面の圧縮応力層の圧縮応力値（ $\text{CS}_{Na}$ ）が $165 \text{ MPa}$ 以上であるため、何れの溶融塩でもイオン交換処理が可能であり、落下時に破損が生じ難いものと考えられる。更に、試料No. 1～35及び38～215は、液相粘度が $10^{3.74} \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 以上であるため、板状に成形可能であると考えられる。一方、試料No. 36は、圧縮応力層の圧縮応力値（ $\text{CS}_{Na}$ ）が $163 \text{ MPa}$ であるため、落下時に破損し易いものと考えられる。また、試料No. 37は、液相粘度が $10^{3.5} \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 未満であるため、板状に成形し難いものと考えられる。

40

【0115】

そして、表5～22から明らかなように、試料No. 37～215は、 $([\text{SiO}_2] + 1.2 \times [\text{P}_2\text{O}_5] - 3 \times [\text{Al}_2\text{O}_3] - 2 \times [\text{Li}_2\text{O}] - 1.5 \times [\text{Na}_2\text{O}] - [\text{K}_2\text{O}] - [\text{B}_2\text{O}_3])$ が-36モル%以上であるため、耐酸性が高いため、酸処理工程に適用し易く、カバーガラスとして好適と考えられる。

【実施例2】

【0116】

まず表1の試料No. 2及び表4の試料No. 35のガラス組成になるように、ガラス

50

原料を調合し、白金ポットを用いて1600℃で21時間溶融した。続いて、得られた溶融ガラスをカーボン板の上に流し出して、平板形状に成形した後、徐冷点から歪点の間の温度域を3℃/分で冷却し、ガラス板（強化用ガラス板）を得た。得られたガラス板について、No. 2は板厚0.7mm、No. 35は板厚0.8mmになるように表面を光学研磨した。

#### 【0117】

得られた強化用ガラス板を380℃のNaNO<sub>3</sub>溶融塩中（NaNO<sub>3</sub>の濃度100質量%）に3時間浸漬することによりイオン交換処理を行った後、380℃のKNO<sub>3</sub>とLiNO<sub>3</sub>混合溶融塩中（LiNO<sub>3</sub>の濃度2.5質量%）に75分間浸漬することによりイオン交換処理を行った。更に、得られた強化ガラス板の表面を洗浄した上で、散乱光光弾性応力計SLP-1000（株式会社折原製作所製）及び表面応力計FSM-6000（株式会社折原製作所製）を用いて強化ガラス板の応力プロファイルを測定したところ、何れも図1と同様の非単調の応力プロファイル、つまり第1ピーク、第2ピーク、第1ボトム、第2ボトムを有する応力プロファイルが得られた。

10

#### 【実施例3】

#### 【0118】

まず表12の試料No. 109及び表15の試料No. 146のガラス組成になるように、ガラス原料を調合し、白金ポットを用いて1600℃で21時間溶融した。続いて、得られた溶融ガラスをカーボン板の上に流し出して、平板形状に成形した後、徐冷点から歪点の間の温度域を3℃/分で冷却し、ガラス板（強化用ガラス板）を得た。得られたガラス板について、板厚0.7mmになるように表面を光学研磨した。

20

#### 【0119】

得られた強化用ガラス板を380℃のNaNO<sub>3</sub>溶融塩中（NaNO<sub>3</sub>の濃度100質量%）に3時間浸漬することによりイオン交換処理を行った後、380℃のKNO<sub>3</sub>とLiNO<sub>3</sub>混合溶融塩中（LiNO<sub>3</sub>の濃度1.5質量%）に45分間浸漬することによりイオン交換処理を行った。更に、得られた強化ガラス板の表面を洗浄した上で、散乱光光弾性応力計SLP-1000（株式会社折原製作所製）及び表面応力計FSM-6000（株式会社折原製作所製）を用いて強化ガラス板の応力プロファイルを測定したところ、何れも図2と同様の非単調の応力プロファイル、つまり第1ピーク、第2ピーク、第1ボトム、第2ボトムを有する応力プロファイルが得られた。よって、得られた強化ガラス板は、落下時の破損確率が低いものと予想される。

30

#### 【実施例4】

#### 【0120】

まず表15の試料No. 147のガラス組成になるように、ガラス原料を調合し、白金ポットを用いて1600℃で21時間溶融した。続いて、得られた溶融ガラスをカーボン板の上に流し出して、平板形状に成形した後、徐冷点から歪点の間の温度域を3℃/分で冷却し、ガラス板（強化用ガラス板）を得た。得られたガラス板について、板厚0.7mmになるように表面を光学研磨した。

#### 【0121】

得られた強化用ガラス板を380℃のNaNO<sub>3</sub>溶融塩中（NaNO<sub>3</sub>の濃度100質量%）に3時間浸漬することによりイオン交換処理を行った後、380℃のKNO<sub>3</sub>とLiNO<sub>3</sub>混合溶融塩中（LiNO<sub>3</sub>の濃度1.5質量%）に45分間浸漬することによりイオン交換処理を行った。更に、得られた強化ガラス板の表面を洗浄した上で、散乱光光弾性応力計SLP-1000（株式会社折原製作所製）及び表面応力計FSM-6000（株式会社折原製作所製）を用いて強化ガラス板の応力プロファイルを測定したところ、何れも図2と同様の非単調の応力プロファイル、つまり第1ピーク、第2ピーク、第1ボトム、第2ボトムを有する応力プロファイルが得られた。よって、得られた強化ガラス板は、落下時の破損確率が低いものと予想される。

40

#### 【産業上の利用可能性】

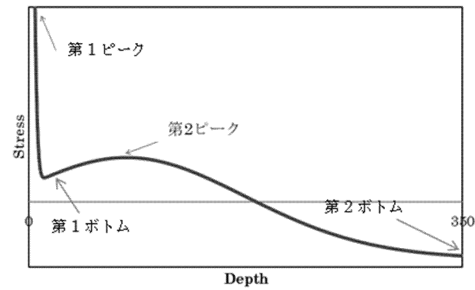
#### 【0122】

50

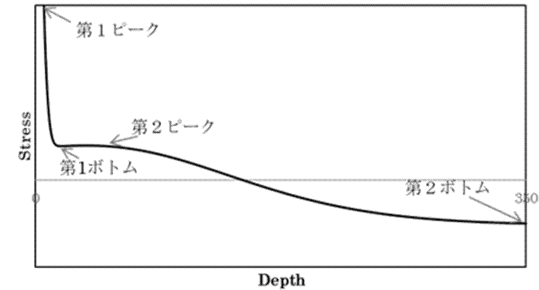
本発明の強化ガラス板は、携帯電話、デジタルカメラ、PDA（携帯端末）等のタッチパネルディスプレイのカバーガラスとして好適である。また、本発明の強化ガラス板は、これらの用途以外にも、高い機械的強度が要求される用途、例えば窓ガラス、磁気ディスク用基板、フラットパネルディスプレイ用基板、フレキシブルディスプレイ用基板、太陽電池用カバーガラス、固体撮像素子用カバーガラス、車載用カバーガラスへの応用が期待される。

【図面】

【図 1】



【図 2】



10

20

30

40

50

## フロントページの続き

(32)優先日 令和1年9月10日(2019.9.10)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(72)発明者 永野 雄太

滋賀県大津市晴嵐二丁目7番1号 日本電気硝子株式会社内

審査官 永田 史泰

(56)参考文献 特開2019-99459 (JP, A)

米国特許第5674790 (US, A)

国際公開第2007/142324 (WO, A1)

国際公開第2017/126607 (WO, A1)

特開2011-123924 (JP, A)

国際公開第2018/152845 (WO, A1)

国際公開第2017/120424 (WO, A1)

国際公開第2018/199046 (WO, A1)

国際公開第2014/098111 (WO, A1)

特開2019-99460 (JP, A)

国際公開第2018/085274 (WO, A2)

特表2018-521945 (JP, A)

特開2003-212591 (JP, A)

米国特許第4156755 (US, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C03C1/00-14/00

C03C21/00

INTERGLAD