

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-113261

(P2015-113261A)

(43) 公開日 平成27年6月22日(2015.6.22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C03C 21/00 (2006.01)	C03C 21/00 101	4G059
B01J 39/14 (2006.01)	B01J 39/14	
C01D 9/16 (2006.01)	C01D 9/16	

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2013-257091 (P2013-257091)	(71) 出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
(22) 出願日	平成25年12月12日(2013.12.12)	(74) 代理人	110002000 特許業務法人栄光特許事務所
		(74) 代理人	100090343 弁理士 濱田 百合子
		(74) 代理人	100192474 弁理士 北島 健次
		(74) 代理人	100105474 弁理士 本多 弘徳
		(72) 発明者	山田 拓 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熔融塩中のNaイオン濃度の調整方法及び強化ガラスの製造方法

(57) 【要約】

【課題】本発明は、連続使用によりガラスに付与できるCS値が低下した際に、高いCS値を付与しうる状態に回復可能な熔融塩中のNaイオン濃度の調整方法を提供することを目的とする。

【解決するための手段】本発明は、ガラスの化学強化工程におけるイオン交換処理を経た熔融塩を、Kを含有する無機イオン交換材に接触させる該熔融塩中のNaイオン濃度の調整方法に関する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ガラスの化学強化工程におけるイオン交換処理を経た溶融塩を、溶融塩中で不溶な固体として存在する K を含有する無機イオン交換材に接触させる該溶融塩中の Na イオン濃度の調整方法。

【請求項 2】

前記溶融塩の全質量を X (g)、前記無機イオン交換材の全質量を Y (g)、前記無機イオン交換材中の K イオン濃度を (質量%)、Na イオン濃度の調整前における前記溶融塩の Na イオン濃度を (質量 ppm)、Na イオン濃度の調整後における前記溶融塩の Na イオン濃度を (質量 ppm) としたとき、これらが関係式 $Y \cdot 10^{-4} \times X$ () / を満たす請求項 1 に記載の溶融塩中の Na イオン濃度の調整方法。

10

【請求項 3】

前記溶融塩が前記関係式に加え関係式 $>$ を満たす請求項 2 に記載の溶融塩中の Na イオン濃度の調整方法。

【請求項 4】

Na イオン濃度の調整後における前記溶融塩の Na イオン濃度が 3000 (質量 ppm) である請求項 2 または 3 に記載の溶融塩中の Na イオン濃度の調整方法。

【請求項 5】

前記無機イオン交換材中の全アルカリ金属中に占める K の質量比が 85% 以上であることを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の溶融塩中の Na イオン濃度の調整方法。

20

【請求項 6】

前記無機イオン交換材がゼオライトである請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の溶融塩中の Na イオン濃度の調整方法。

【請求項 7】

前記ゼオライトが予め K 含有量を調整したゼオライトである請求項 6 に記載の溶融塩中の Na イオン濃度の調整方法。

【請求項 8】

前記ゼオライトが A 型ゼオライトである、請求項 6 または 7 に記載の溶融塩中の Na イオン濃度の調整方法。

30

【請求項 9】

前記溶融塩が硝酸カリウムを含む請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の溶融塩中の Na イオン濃度の調整方法。

【請求項 10】

前記溶融塩に前記無機イオン交換材を接触させる時間が 1 時間未満である請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の溶融塩中の Na イオン濃度の調整方法。

【請求項 11】

前記溶融塩に前記無機イオン交換材を接触させた後に攪拌を行う請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の溶融塩中の Na イオン濃度の調整方法。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の調整方法で Na イオン濃度を調整した溶融塩を用いてガラスを化学強化する工程を含む、強化ガラスの製造方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ガラスを化学強化するために用いる溶融塩が化学強化処理により劣化した際に、劣化した溶融塩中の Na イオン濃度を調整する方法に関し、さらには、当該方法で Na イオン濃度を調整した溶融塩を用いた強化ガラスの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

50

携帯電話、スマートフォンおよびタブレット端末といったディスプレイ装置などのカバーガラスおよびディスプレイのガラス基板には、イオン交換等で化学強化処理したガラス（以下、化学強化ガラスともいう。）が用いられている。ガラスは理論強度が高いものの、傷がつくことで強度が大幅に低下する。化学強化ガラスは、未強化のガラスに比べて、機械的強度が高く、ガラス表面に傷がつくのを防ぐため、これらの用途に好適である。

【0003】

イオン交換による化学強化処理は、ガラス中に含まれる小さいイオン半径の金属イオン（例えば、Naイオン）とより大きいイオン半径の金属イオン（例えば、Kイオン）とを置換することにより、ガラス表面に圧縮応力層を生じさせてガラスの強度を向上させる処理である。

10

【0004】

ガラス組成中にNa₂Oを含む場合、Kイオンを含む熔融塩（無機カリウム塩）にガラスを浸漬し、ガラス中のNaイオンと熔融塩中のKイオンとをイオン交換する。熔融塩は強化処理温度で熔融状態となる無機カリウム塩が用いられるが、中でも硝酸カリウムが用いられることが多い。

【0005】

化学強化ガラスの評価方法のひとつとして、表面圧縮応力（Compressive Stress：CS）が挙げられる。化学強化処理後にガラスに対して最高のCSを付与することができるのは、イオン交換に供していない熔融塩（新しい熔融塩、または初期の熔融塩とも称する）を用いた時に限られ、実際には累積ガラス処理面積に応じて、得られるCS値は徐々に低下してしまう。

20

【0006】

CS値が低下する要因は、イオン交換によりガラス中から溶出するNaイオンによって硝酸カリウム熔融塩が希釈されることに起因し、Naイオン濃度増加とCS値低下には相関があることが知られている。

【0007】

そこで、ある一定値以上のCS値が得られなくなったら、熔融塩のすべて又は一部を新しい熔融塩に交換する方法が考えられる。しかしながら、この方法では、熔融塩の交換頻度が高くなり、高コスト化および交換時のダウンタイムによる化学強化処理効率の低下が懸念される。

30

【0008】

そこで、熔融塩の使用期間を延ばすために、化学強化処理により劣化した熔融塩を再生する手法として様々な方法が検討されている。例えば、特許文献1には、被処理物との接触処理を終えた熔融塩を無機多孔質材に接触させる熔融塩の再生方法が開示されている。

【0009】

特許文献2には、塩化ナトリウム原料と、低融点の2価以上の金属の塩とを混合熔融することによって調製された熔融塩化ナトリウム電解浴を、ナトリウム含有 - アルミナの粉粒体とを接触せしめて該塩化ナトリウム原料に不純物として含まれるカリウムを除去する熔融塩化ナトリウム電解浴の精製法が開示されている。

40

【0010】

特許文献3および特許文献4には、高温に保持された熔融塩を耐熱性の良好な無機吸着材に接触させる熔融塩の処理方法が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】特開昭63-17218号公報

【特許文献2】特開昭53-16393号公報

【特許文献3】特開昭61-291037号公報

【特許文献4】特開昭61-178004号公報

【発明の概要】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

特許文献1～4に記載の方法は、吸着により溶融塩中から不純物を除去するものであり、溶融塩の再生効率が低く、高いCS値を付与しうる状態に溶融塩を再生するにはコストおよび時間がかかるという問題点があった。

【0013】

また、特許文献1～4には、吸着により溶融塩中から除去できる不純物の質量を事前に予測し、狙ったCS値を付与しうる状態に溶融塩を再生する方法は開示されていない。さらには、例えばガラスに付与できるCS値が必要以上に高い際に、より低いCS値を付与しうる状態までNaイオン濃度を調整する方法等も示されていない。

10

【0014】

したがって、本発明は、溶融塩の連続使用によりガラスに付与できるCS値が低下した際に、高いCS値を付与しうる状態にすることができ、一方でガラスに付与できるCS値が高い際に、低いCS値を付与しうる状態にすることもできる溶融塩中のNaイオン濃度の調整方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明者らは、ガラスの化学強化工程におけるイオン交換処理を経た溶融塩を、Kを含有する無機イオン交換材に接触させることにより、溶融塩中のNaイオン濃度を調整して所望のCS値をガラスに付与し得る状態にできることを見出し、本発明を完成するに至った。

20

【0016】

すなわち、本発明は以下の通りである。

1. ガラスの化学強化工程におけるイオン交換処理を経た溶融塩を、溶融塩中で不溶な固体として存在するKを含有する無機イオン交換材に接触させる該溶融塩中のNaイオン濃度の調整方法。

2. 前記溶融塩の全質量をX(g)、前記無機イオン交換材の全質量をY(g)、前記無機イオン交換材中のKイオン濃度を(質量%)、Naイオン濃度の調整前における前記溶融塩中のNaイオン濃度を(質量ppm)、Naイオン濃度の調整後における前記溶融塩中のNaイオン濃度を(質量ppm)としたとき、これらが関係式 $Y \cdot 10^{-4} \times X$ () / を満たす前項1に記載の溶融塩中のNaイオン濃度の調整方法。

30

3. 前記溶融塩が前記関係式に $>$ を加え関係式 $>$ を満たす前項2に記載の溶融塩中のNaイオン濃度の調整方法。

4. Naイオン濃度の調整後における前記溶融塩中のNaイオン濃度が3000(質量ppm)以下である前項2または3に記載の溶融塩中のNaイオン濃度の調整方法。

5. 前記無機イオン交換材中の全アルカリ金属中に占めるKの質量比が85%以上であることを特徴とする、前項1～4のいずれか1項に記載の溶融塩中のNaイオン濃度の調整方法。

6. 前記無機イオン交換材がゼオライトである前項1～5のいずれか1項に記載の溶融塩中のNaイオン濃度の調整方法。

40

7. 前記ゼオライトが予めK含有量を調整したゼオライトである前項6に記載の溶融塩中のNaイオン濃度の調整方法。

8. 前記ゼオライトがA型ゼオライトである、前項6または7に記載の溶融塩中のNaイオン濃度の調整方法。

9. 前記溶融塩が硝酸カリウムを含む前項1～8のいずれか1項に記載の溶融塩中のNaイオン濃度の調整方法。

10. 前記溶融塩に前記無機イオン交換材を接触させる時間が1時間未満である前項1～9のいずれか1項に記載の溶融塩中のNaイオン濃度の調整方法。

11. 前記溶融塩に前記無機イオン交換材を接触させた後に攪拌を行う前項1～10のいずれか1項に記載の溶融塩中のNaイオン濃度の調整方法。

50

12. 前項1～11のいずれか1項に記載の調整方法でNaイオン濃度を調整した熔融塩を用いてガラスを化学強化する工程を含む、強化ガラスの製造方法。

【発明の効果】

【0017】

本発明の熔融塩中のNaイオン濃度の調整方法によれば、例えば、ガラスの化学強化工程におけるイオン交換処理を経た熔融塩を、熔融塩中で不溶な固体として存在するKを含有する無機イオン交換材に接触させることにより、熔融塩中の不純物であるアルカリ金属イオンおよびアルカリ土類金属イオンが、添加した固体の無機イオン交換材中のKイオンとイオン交換され、液相から除去される。そのために熔融塩中のNaイオン濃度が低下し、Kイオン濃度が増加するので、所望のCS値を得る熔融塩として再び化学強化処理に供することができる。

10

【0018】

イオン交換処理により熔融塩中の不純物を除去する本発明の熔融塩中のNaイオン濃度の調整方法は、吸着によるNaイオンの除去と比較して熔融塩中のNaイオン除去効率が高い。さらに、無機イオン交換材中のK濃度、添加量を調整することにより、任意の初期Naイオン濃度の熔融塩について、所望のNaイオン濃度に調整可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】図1は、熔融塩に添加した無機イオン交換材中のKイオン濃度と、無機イオン交換材を浸漬後の熔融塩中のNaイオン濃度との関係を示すグラフ($y = -121.6x + 13330$)である。

20

【図2】図2は、熔融塩に無機イオン交換材を浸漬した後の攪拌時間と、無機イオン交換材を浸漬後の熔融塩中のNaイオン濃度との関係を示すグラフである。

【図3】図3は、熔融塩への無機イオン交換材の浸漬温度を380 または430 とした場合における、無機イオン交換材を浸漬後の熔融塩中のNaイオン濃度と、無機イオン交換材を浸漬前の熔融塩中のNaイオン濃度との関係を示すグラフである。

【図4】図4は、無機イオン交換材の熔融塩への添加量と、無機イオン交換材を浸漬後の熔融塩中のNaイオン濃度との関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下、本発明を詳細に説明する。

30

【0021】

本発明の熔融塩中のNaイオン濃度の調整方法は、例えば、化学強化工程を含む、以下の工程1～工程5を含む方法において適用することができる。本実施形態においては、熔融塩中のNaイオン濃度を低下させる方法を開示する。

【0022】

工程1：熔融塩の調製

工程2：ガラスの化学強化工程

工程3：熔融塩劣化の判断

工程4：熔融塩への無機イオン交換材の接触（熔融塩中のNaイオン濃度の調整）

40

工程5：前記工程2～4の繰り返し

【0023】

（工程1）

工程1では、無機カリウム塩を容器に投入し、無機カリウム塩の融点以上の温度に加熱して熔融することで、熔融塩を調製する。

【0024】

無機カリウム塩は、化学強化を行うガラスの歪点（通常500～600）以下で熔融状態となるものが好ましく、本発明においては硝酸カリウム（融点330）を主成分として含有することが好ましい。

【0025】

50

硝酸カリウムが主成分であれば、ガラスの歪点以下で溶融状態となり、かつ化学強化処理を施すときの一般的な温度領域において取り扱いが容易な点から、好ましい。ここで主成分とは質量比で50%以上含有していることを意味する。

【0026】

溶融塩として硝酸カリウム以外に他の無機カリウム塩を含んでいてもよい。例えば、硫酸カリウムおよび塩化カリウム等のアルカリ硫酸塩、アルカリ塩化塩並びに炭酸カリウムから選ばれる一種以上との組み合わせが挙げられる。

【0027】

硝酸カリウムは融点が330、沸点が500であるため、その範囲内の温度で無機カリウム塩の溶融を行う。特に溶融温度を350~470とすることが、ガラスに付与

10

【0028】

無機カリウム塩を溶融する容器としては、例えば、金属、石英およびセラミックスなどからなる容器が挙げられる。中でも、耐久性の観点から金属材料が好ましく、耐食性の観点からはステンレススチール(SUS)材質が好ましい。

【0029】

(工程2)

工程2では、ガラスを予熱し、前記工程1で調製した溶融塩を、化学強化処理をする温度に調整する。次いで予熱したガラスを溶融塩中に所定の時間浸漬したのち、ガラスを溶融塩中から引き上げ、放冷する。ガラスの組成等については後述する。

20

【0030】

なお、ガラスには、化学強化処理の前に、用途に応じた形状加工、例えば、切断、端面加工および穴あけ加工などの機械的加工を行うことが好ましい。

【0031】

ガラスの予熱温度は、溶融塩にガラスを浸漬する温度に依存するが、一般に100以上であることが好ましい。

【0032】

化学強化温度は、被強化ガラスの歪点(通常500~600)以下が好ましく、より高い圧縮応力層深さ(Depth of Layer: DOL)を得るためには特に350以上が好ましい。

30

【0033】

ガラスの溶融塩への浸漬時間は10分~12時間が好ましく、30分~10時間がさらに好ましい。かかる範囲にあれば、強度と圧縮応力層の深さのバランスに優れた化学強化ガラスを得ることができる。

【0034】

(工程3)

工程2を繰り返し行くと、ガラスから溶出するイオンにより、溶融塩中のNa濃度が増加するため、ガラス処理面積が増えるにつれて溶融塩のイオン交換能力が低下し、所望のCS値が得られなくなる。ガラス中のNaイオンを溶融塩中のKイオンを置換する場合は、主な不純物イオンとしてガラスから溶出するNaイオンが知られている。

40

【0035】

そこで工程3では、溶融塩中のNaイオン濃度、又は化学強化後のガラスのCS値を測定することによって溶融塩の劣化状態を調べ、溶融塩を継続して使用することによりガラスの化学強化処理が可能であるか、又は、次工程4の再生処理が必要かどうかを判断する。本明細書において、溶融塩の劣化(イオン交換能力の低下とも称する)とは、新しい溶融塩中のKイオンの一部がNaイオンに置換され、化学強化処理で得られるCS値が低くなる状態を表す。劣化した溶融塩(以下、劣化溶融塩とも称する)に対して工程4を実施して、溶融塩中のNaイオン濃度を調整することができる。

【0036】

(工程4)

50

工程 4 では、イオン交換能力が低下した溶融塩中に K を含有する無機イオン交換材を添加し、温度を一定に保ちながら全体が均一になるように攪拌翼などにより混合した後、静置することが好ましい。

【 0 0 3 7 】

かかる操作により、溶融塩中の不純物である Na イオンが、添加した無機イオン交換材中の K イオンとイオン交換され、液相から除去される。そのために溶融塩中の Na イオン濃度が低下し、K イオン濃度が増加するので、所望の CS 値を得る溶融塩として再び化学強化処理（工程 2）に供することができる。

【 0 0 3 8 】

溶融塩中の不純物には化学強化処理後の CS 値を低下させる効果を有するものがある。このような不純物としては、例えば、アルカリ金属イオンおよびアルカリ土類金属イオンなどが挙げられる。アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンとしては、例えば、Na イオン、Li イオン、Ca イオンおよび Mg イオンが挙げられる。

10

【 0 0 3 9 】

K を含有する無機イオン交換材としては、例えば、ゼオライト、カオリナイト、ハロイサイト、イライト、モンモリロナイト、パーミキュライトおよびアロフェンが挙げられる。これらの中でも、イオン交換として有効に使用される無機イオン交換材中の K 含有量の観点から、ゼオライトが好ましく、A 型ゼオライトがより好ましい。

【 0 0 4 0 】

本発明の溶融塩中の Na イオン濃度の調整方法においては、理論的には溶融塩中の Na イオン 1 当量に対して無機イオン交換材中の K が 1 当量置換されることから、無機イオン交換材中の K 含有量 (g) と、溶融塩中から除去する Na 量 (g) が以下の式 (1) を満たすことが好ましい。

20

無機イオン交換材中の K 含有量 (g) 溶融塩中から除去する Na 量 (g) ... 式 (1)

【 0 0 4 1 】

式 (1) から下記式 (2) が導かれる。

$$(X + Y) \times Z \times 10^{-2} \times (\quad) \times X \dots \text{式 (2)}$$

式 (2) から下記式 (3) が導かれる。

$$Y \times 10^{-4} \times X (\quad) / \dots \text{式 (3)}$$

なお、式 (2) において、および は、下記式 (4) を満たすことが好ましい。

30

$$> \dots \text{式 (4)}$$

式 (2) ~ (4) において、

X は溶融塩の全質量 (g) を、

Y は無機イオン交換材の全質量 (g) を、

Z は溶融塩中の無機イオン交換材の割合 (質量%) を、

は無機イオン交換材中の K 含有量の割合 (質量%) を、

は Na イオン濃度調整前における溶融塩 (初期溶融塩) 中の Na イオン濃度 (質量 ppm) を、

は Na イオン濃度調整後における溶融塩の Na イオン濃度 (質量 ppm) を示す。

40

【 0 0 4 2 】

溶融塩中の Na イオン濃度は、実施例において後述するように、回収した溶融塩を硝酸水溶液に溶かし、イオン干渉を抑制するために塩化セシウムを加えて、原子吸光光度計 (例えば、日立ハイテク社製 Z - 2 3 1 0) により測定し、検量線法によって定量する。

【 0 0 4 3 】

また、無機イオン交換材中の Na イオン濃度および K イオン濃度は、実施例において後述するように、波長分散型の蛍光 X 線装置 [例えば、(株)リガク製 Z S X 1 0 0 e] を用いて半定量分析により測定することができる。

【 0 0 4 4 】

Na イオン濃度調整後における溶融塩中の Na イオン濃度は、3 0 0 0 質量 ppm 以下であることが好ましく、2 5 0 0 質量 ppm 以下であることがより好ましく、1 5 0 0

50

質量 ppm 以下であることがさらに好ましい。Na イオン濃度調整後における熔融塩中の Na イオン濃度を 3000 質量 ppm 以下とすることにより、実用レベルの高い CS 値をガラスに付与することができる。

【0045】

無機イオン交換材中の全アルカリ金属中に占める K の質量比は、85% 以上であることが好ましく、90% 以上であることがより好ましく、97% 以上であることがさらに好ましく、99% 以上であることが最も好ましい。無機イオン交換材中の全アルカリ金属中に占める K の質量比が増加するほど熔融塩中の Na イオン濃度を減少させることができ、該 K の質量比を 85% 以上とすることにより、高い再生効率を得ることができる。

【0046】

無機イオン交換材中の K 含有量は予め調整されていることが好ましい。工程 4 において熔融塩中の不純物の除去に用いた無機イオン交換材中の K 含有量は熔融塩中の不純物と交換されることで低下する。ただし、K イオンを含有する水溶液中、例えば KCl 水溶液等の中に回収した無機イオン交換材を分散させ、ろ過、乾燥して回収することで無機イオン交換材中の K 含有量を再度高めることができ、一度使用しても再利用可能となる。

【0047】

無機イオン交換材中の K 含有量を調整する条件としては、具体的には、例えば、無機イオン交換材がゼオライトの場合、好ましくは 20 ~ 80 に加温した 0.5 ~ 3.3 mol/L の KCl に好ましくは 30 分 ~ 2 時間無機イオン交換材を分散させ、攪拌または静置することによりイオン交換によりゼオライト中に K を固定することができる。

【0048】

無機イオン交換材を熔融塩に接触させた後の熔融塩の温度は、熔融塩の融点以上であることが好ましく、330 以上がより好ましく、350 ~ 500 がさらに好ましい。無機イオン交換材を熔融塩に接触させる時間は通常 2 時間以下であることが好ましく、1 時間未満であることがより好ましい。

【0049】

本発明の熔融塩中の Na イオン濃度の調整方法は、イオン交換作用により熔融塩から不純物である Na イオンを除去するため、無機イオン交換材と熔融塩の接触時間が 1 時間未満であっても、高い CS 値をガラスに付与することができる熔融塩中の Na イオン濃度に調整することができる。

【0050】

熔融塩と無機イオン交換材との接触方法および無機イオン交換材の分離方法としては、例えば、以下の (1) および (2) の方法が挙げられる。再生効率をより高めることができるため、熔融塩に無機イオン交換材を接触させた後は、攪拌することが好ましい。

(1) 細孔 (目合い 1 ~ 10 μm) を有する SUS 製フィルターを側面または底面に有する容器に無機イオン交換材を充填したのち、劣化した熔融塩に該容器を浸漬することで、容器内部の無機イオン交換材と熔融塩との間で Na イオンと K イオンとのイオン交換を行う。

(2) 熔融塩が流動する管、圧送用ポンプおよび無機イオン交換材を充填した容器から実質的に構成される装置を熔融塩の入ったタンク (容器) 近傍に敷設する。劣化した熔融塩を、熱間のままシステムに流すことで、容器内部の無機イオン交換材と熔融塩との間で Na イオンおよび K イオンのイオン交換を行う。

【0051】

なお、再生後の CS 値が高いほど、熔融塩の使用壽命も延長することができる。本発明の方法により熔融塩の Na イオン濃度を任意の濃度に調整することができるが、熔融塩の壽命を評価する場合は、例えば、初期状態の熔融塩を用いた化学強化処理により得られる CS 値を 100% とした際に CS 値が特定の比率分、例えば、10% 低下したときの熔融塩中の Na イオン濃度を指標に評価することができる。

【0052】

実際に熔融塩の壽命を評価する際には、具体的には、例えば、連続使用によって熔融塩

10

20

30

40

50

中のNaイオン濃度が高くなった状態を疑似的に作るために、硝酸ナトリウムなどのNa源を意図的に所定量添加する。Na源の添加量と、化学強化処理後に得られるガラスのCS値との関係式を導き、例えば、直線近似により、CS値が初期状態から、特定の比率分、例えば、10%低下したときのNa添加量を算出し、熔融塩寿命の指標とすることができる。

【0053】

(工程5)

工程5では上記工程2~4を繰り返し行う。イオン交換処理により劣化した熔融塩は、工程4を経ることによって、所望のCS値を付与しうる状態に回復させることができる。

【0054】

前記実施形態は、特に熔融塩中のNaイオン濃度の低下を目的としたが、本発明はこれに限定されない。例えば、所望のNaイオン濃度が実際のNaイオン濃度よりも高い際に、無機イオン交換材中のK含有量を所定の量に調整することで、同様の工程によりNaイオン濃度を所望のNaイオン濃度まで増加せしめることも可能である。したがって、本発明によれば、任意のNaイオン濃度の熔融塩を所望のCS値を付与しうる状態に調整することができる。

【0055】

<ガラス>

本発明で使用されるガラスはナトリウムを含んでいればよく、成形、化学強化処理による強化が可能な組成を有するものである限り、種々の組成のものを使用することができる。具体的には、例えば、ソーダ石灰ガラス、アルミノシリケートガラス、ホウ珪酸ガラス、鉛ガラスおよびアルカリバリウムガラス等が挙げられる。

【0056】

ガラスの製造方法は特に限定されず、所望のガラス原料を連続熔融炉に投入し、ガラス原料を好ましくは1500~1600で加熱熔融し、清澄した後、成形装置に供給した上で熔融ガラスを板状に成形し、徐冷することにより製造することができる。

【0057】

なお、ガラスの成形には種々の方法を採用することができる。例えば、ダウンドロー法(例えば、オーバーフローダウンドロー法、スロットダウン法およびリドロ法等)、フロート法、ロールアウト法およびプレス法等の様々な成形方法を採用することができる。

【0058】

ガラスの厚みは、特に制限されるものではないが、化学強化処理を効果的に行うために、通常5mm以下であることが好ましく、3mm以下であることがより好ましい。

【0059】

本発明の化学強化用ガラスの組成としては特に限定されないが、例えば、以下のガラスの組成が挙げられる。

(i) モル%で表示した組成で、SiO₂を50~80%、Al₂O₃を2~25%、Li₂Oを0~10%、Na₂Oを0~18%、K₂Oを0~10%、MgOを0~15%、CaOを0~5%およびZrO₂を0~5%を含むガラス

(ii) モル%で表示した組成が、SiO₂を50~74%、Al₂O₃を1~10%、Na₂Oを6~14%、K₂Oを3~11%、MgOを2~15%、CaOを0~6%およびZrO₂を0~5%含有し、SiO₂およびAl₂O₃の含有量の合計が75%以下、Na₂OおよびK₂Oの含有量の合計が12~25%、MgOおよびCaOの含有量の合計が7~15%であるガラス

(iii) モル%で表示した組成が、SiO₂を68~80%、Al₂O₃を4~10%、Na₂Oを5~15%、K₂Oを0~1%、MgOを4~15%およびZrO₂を0~1%含有するガラス

(iv) モル%で表示した組成が、SiO₂を67~75%、Al₂O₃を0~4%、Na₂Oを7~15%、K₂Oを1~9%、MgOを6~14%およびZrO₂を0~1.5%含有し、SiO₂およびAl₂O₃の含有量の合計が71~75%、Na₂Oおよび

10

20

30

40

50

K₂Oの含有量の合計が12～20%であり、CaOを含有する場合その含有量が1%未満であるガラス

【0060】

ガラスは、必要に応じて化学強化処理前に研磨してもよい。研磨方法としては、例えば研磨スラリーを供給しながら研磨パッドで研磨する方法が挙げられ、研磨スラリーには、研磨材と水を含む研磨スラリーが使用できる。研磨材としては、酸化セリウム（セリア）およびシリカが好ましい。

【0061】

ガラスを研磨した場合、研磨後のガラスを洗浄液により洗浄する。洗浄液としては、中性洗剤および水が好ましく、中性洗剤で洗浄した後に水で洗浄することがより好ましい。中性洗剤としては市販されているものを用いることができる。

10

【0062】

前記洗浄工程により洗浄したガラス基板を、洗浄液により最終洗浄する。洗浄液としては、例えば、水、エタノールおよびイソプロパノールなどが挙げられる。中でも水が好ましい。

【0063】

前記最終洗浄の後、ガラスを乾燥させる。乾燥条件は、洗浄工程で用いた洗浄液、およびガラスの特性等を考慮して最適な条件を選択すればよい。

【実施例】

【0064】

以下に本発明の実施例について具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

20

【0065】

（無機イオン交換材中のKイオン濃度およびNaイオン濃度の測定）

無機イオン交換材中のKイオン濃度およびNaイオン濃度は試料を加圧成型してペレット化した後、波長分散型の蛍光X線装置を用いて半定量分析により測定した。装置は（株）リガク製ZSX100eを用いて、測定径は30mmとした。

【0066】

（溶融塩中のNaイオン濃度の測定）

溶融塩中のNaイオン濃度は、化学強化槽内において、原子吸光光度計（日立ハイテック社製Z-2310）により、回収した溶融塩を硝酸水溶液に溶かし、イオン干渉を抑制するために塩化セシウムを加えて測定し、検量線法によって定量した。

30

【0067】

1. 無機イオン交換材または吸着材による溶融塩中のNaイオン濃度の調整

（実施例1）Kを含有する無機イオン交換材（K含有量調整後）による溶融塩中のNaイオン濃度の調整

市販のKイオン型のA型ゼオライト〔純正化学社製、モレキュラシープス3A（粉末）〕300gを3.3mol/LのKCl水溶液に浸漬し、攪拌モーターと4枚プロペラ翼を用いて1時間攪拌することにより、イオン交換作用によってK含有量を調整した。得られたA型ゼオライト中の全アルカリ金属中に占めるKの質量比は92.1質量%であった。次いでSUS製のカップに硝酸カリウムを247g加えマントルヒーターで430まで加熱して溶融塩を調製した。この溶融塩に対して、ガラス強化処理後の劣化した溶融塩の状態を疑似的に作るため、硝酸ナトリウム2.77gを意図的に加えた。こうして調製した劣化状態の溶融塩中のNaイオン濃度を測定すると、2997質量ppmであった。ここにK含有量を調整したA型ゼオライト27.79g（溶融塩に対して10質量%）を添加した。調製した劣化模擬塩の初期濃度、添加したA型ゼオライトの量をそれぞれ表1に示す。攪拌モーターと4枚プロペラ翼を用いて2時間攪拌し、1時間以上静置した。その後、溶融塩中のNaイオン濃度を測定した結果、Naイオン濃度は2260質量ppmへと減少した。

40

【0068】

（実施例2、3）Kを含有する無機イオン交換材（K含有量調整後）による溶融塩中のN

50

a イオン濃度の調整

市販のKイオン型のA型ゼオライト〔純正化学社製、モレキュラシーブス 3A（粉末）〕に、実施例1と同様のイオン交換操作を計7回（実施例2）、計10回（実施例3）繰り返したA型ゼオライト中の全アルカリ金属中に占めるKの質量比はそれぞれ98.4質量%（実施例2）、99.7質量%（実施例3）であった。次いでSUS製のカップに硝酸カリウムを247g加えマントルヒーターで430℃まで加熱して熔融塩を調製した。この熔融塩を2つ用意し、それぞれガラス強化処理後の劣化した熔融塩の状態を疑似的に作るため、硝酸ナトリウム2.77gを意図的に加えた。こうして調製した劣化状態の熔融塩中のNaイオン濃度を測定すると、3004質量ppm（実施例2）、3001質量ppm（実施例3）であった。ここにK含有量を調整したA型ゼオライトをそれぞれ27.78g（実施例2；熔融塩に対して10質量%）、27.80g（実施例3；熔融塩に対して10質量%）添加した。調製した劣化模擬塩の初期濃度、添加したA型ゼオライトの量を表1に示す。攪拌モーターと4枚プロペラ翼を用いて2時間攪拌し、1時間以上静置した。その後、熔融塩中のNaイオン濃度を測定した結果、Naイオン濃度はそれぞれ1337質量ppm（実施例2）、1027質量ppm（実施例3）へと減少した。

10

【0069】

（実施例4）Kを含有する無機イオン交換材（K含有量調整前）による熔融塩中のNaイオン濃度の調整

SUS製のカップに硝酸カリウムを247g加えマントルヒーターで430℃まで加熱して熔融塩を調製した。ガラス強化処理後の劣化した熔融塩の状態を疑似的に作るため、硝酸ナトリウム2.77gを意図的に加えた。こうして調製した劣化状態の熔融塩中のNaイオン濃度を測定すると、3000質量ppmであった。ここに市販のKイオン型のA型ゼオライト〔純正化学社製、モレキュラシーブス 3A（粉末）〕27.79gを添加し、攪拌モーターと4枚プロペラ翼を用いて2時間攪拌し、1時間以上静置した。調製した劣化模擬塩の初期濃度、添加したA型ゼオライトの量をそれぞれ表1に示す。熔融塩中のNaイオン濃度を測定した結果、Naイオン濃度は4643質量ppmへと増加した。使用した市販のKイオン型のA型ゼオライト中の全アルカリ金属中に占めるKの質量比は72.6質量%であった。

20

【0070】

（比較例1）Kを含有しない無機イオン交換材による熔融塩中のNaイオン濃度の調整

市販のヘクトライト（和光純薬工業社製、合成ヘクトライト、親油性）を表1に示す初期濃度である劣化熔融塩に表1に示す量を添加し、攪拌モーターと4枚プロペラ翼を用いて2時間攪拌し、1時間以上静置した。その後、ヘクトライト中のKイオン濃度およびNaイオン濃度、並びに熔融塩中のNaイオン濃度を測定した。

30

【0071】

（比較例2）無機吸着材による熔融塩中のNaイオン濃度の調整

ケイ酸アルミニウム（純正化学社製、ケイ酸アルミニウム）を表1に示す初期濃度である劣化熔融塩に表1に示す量を添加し、攪拌モーターと4枚プロペラ翼を用いて2時間攪拌し、1時間以上静置した。その後、ケイ酸アルミニウム中のKイオン濃度およびNaイオン濃度、並びに熔融塩中のNaイオン濃度を測定した。

40

【0072】

（比較例3）無機吸着材による熔融塩中のNaイオン濃度の調整

- アルミナ（和光純薬工業社製、活性アルミナ）を表1に示す初期濃度である劣化熔融塩に表1に示す量を添加し、攪拌モーターと4枚プロペラ翼を用いて2時間攪拌し、1時間以上静置した。その後、- アルミナ中のKイオン濃度およびNaイオン濃度、並びに熔融塩中のNaイオン濃度を測定した。

【0073】

結果を表1に示す。

【0074】

【表 1】

	無機イオン交換材 または 無機吸着剤	初期溶融塩Na濃度 [質量ppm]	無機イオン交換材 または 無機吸着剤添加量 /溶融塩量比 [質量%]	K/(Na+K) [質量%]	浸漬後溶融塩Na濃度 [質量ppm]
実施例 1	A型ゼオライト (K含有量調整後)	2997	10	92.1	2260
実施例 2		3004	10	98.4	1337
実施例 3		3001	10	99.7	1027
実施例 4	A型ゼオライト (K含有量調整前)	3000	10	72.6	4643
比較例 1	ヘクトライト	2965	9.9	-	5296
比較例 2	ケイ酸アルミニウム	2997	10	64.0	3021
比較例 3	γ-アルミナ	2996	10	-	3206

10

【0075】

表 1 に示すように、K を一定以上の割合で含有する無機イオン交換材（K 含有量調整後）を用いた実施例 1 ～ 3 は、劣化溶融塩中の Na イオン濃度の減少が顕著であった。一方、K 含有量が一定の割合よりも低い場合、実施例 4 に示すように溶融塩中の Na イオン濃度は大きく増加した。よって、A 型ゼオライト中の K イオン濃度を適切に調整することで、浸漬後の Na イオン濃度の増減を調整することができることがわかった。

【0076】

K を含有しない無機イオン交換材を用いた比較例 1、無機吸着材を用いた比較例 2 および 3 は、浸漬後の Na イオン濃度の増減を調整する効果が得られない、もしくは無機イオン交換材または無機吸着材から Na イオンが放出されており、劣化溶融塩の Na イオン濃度を減少させることはできなかった。

20

【0077】

実施例 4 と比較例 1 ではいずれも浸漬後の Na イオン濃度が増加したが、所望の Na イオン濃度に調整するという点で効果を異にする。実施例 4 のような K 含有量を調整した無機イオン交換材の場合、イオン交換は平衡状態に達した時点で進まなくなるため、同じ K 含有量の無機イオン交換材をさらに添加しても Na イオン濃度は大幅に増加することはない。一方で、比較例 1 のような K を含有しない無機イオン交換材の場合、K を含有しないため、添加量に応じた溶融塩中の K イオンを常に液相から除去し、同じ量の Na イオンと交換する。溶融塩中の K イオンが完全になることはないため、添加量によって浸漬後の Na イオン濃度は大きく変化し、Na イオン濃度の大幅な増加を招きうる。したがって、Na イオン濃度の調整という点では、K 含有量を調整した無機イオン交換材の方がはるかに優れている。

30

【0078】

なお、実施例 1 ～ 4 は、いずれも前記式（3）を満たしていた。また、実施例 1 ～ 3 は、いずれも浸漬後に Na イオン濃度が減少したため、前記式（4）を満たしていた。

【0079】

2. 無機イオン交換材の K イオン濃度を变化させた場合の溶融塩中の Na イオン濃度の調整

SUS 製の調製槽兼強化槽に硝酸カリウム 247 g、硝酸ナトリウム 2.77 g を加え、マントルヒーターで 430 まで加熱して劣化溶融塩を調製した。当該溶融塩中の Na イオン濃度は 3000 質量 ppm であった。

40

【0080】

模擬劣化塩に添加する無機イオン交換材中の K イオン濃度を变化させて、無機イオン交換材を浸漬後の模擬劣化塩の Na イオン濃度を測定した結果を図 1 に示す。なお、図 1 のグラフの近似直線の傾きは、 $y = -121.6x + 13330$ であった。図 1 に示すように、無機イオン交換材中の K イオン濃度と Na イオン濃度の質量比 $[K / (Na + K)]$ を 85% 以上とすることにより、浸漬後の模擬劣化塩中の Na イオン濃度が 3000 質量 ppm 以下となった。

【0081】

50

この結果から、溶融塩中の初期Naイオン濃度が3000質量ppmの場合は、無機イオン交換材の全アルカリ金属中に占めるKの質量比を85%以上とすることにより、劣化溶融塩中のNaイオン濃度を低減でき、式(4)を満たすことがわかった。

【0082】

3. 劣化溶融塩と無機イオン交換材との接触時間を変化させた場合の溶融塩中のNaイオン濃度の調整

上記2.と同様の方法で調製したNaイオン濃度が3000質量ppmである模擬劣化塩に、無機イオン交換材中のKイオン濃度とNaイオン濃度の質量比 $[K / (Na + K)]$ が99.8%であるA型ゼオライトを10質量%添加し、攪拌時間を変化させて、模擬劣化塩のNaイオン濃度を測定した結果を図2に示す。

10

【0083】

図2に示すように、無機イオン交換材と溶融塩との接触時間を変化させた場合、30分程度の接触時間で劣化溶融塩のNaイオン濃度を十分に低減できることがわかった。

【0084】

4. 再生温度を変化させた場合の溶融塩中のNaイオン濃度の調整

上記2.と同様の方法で調製した3000質量ppmである模擬劣化塩に、無機イオン交換材中のKイオンとNaイオンの質量比 $[K / (Na + K)]$ が99.8%であるA型ゼオライトを10質量%添加し、再生温度を変化させて、攪拌モーターと4枚プロペラ翼を用いて2時間攪拌し、1時間以上静置した。その後、劣化溶融塩中のNaイオン濃度を測定した結果を図3に示す。

20

【0085】

図3に示すように無機イオン交換材を溶融塩に接触させて劣化溶融塩のNaイオン濃度を低減する場合、実用温度範囲において接触温度による影響は小さいことがわかった。

【0086】

5. 再生後の溶融塩中のNaイオン濃度を变化させた場合の模擬劣化溶融塩の再生

上記2.と同様の方法で調製した初期の溶融塩中のNaイオン濃度が10000質量ppmまたは3000質量ppmである模擬劣化塩に、A型ゼオライトの添加量を変化させて無機イオン交換材中のKイオン濃度とNaイオン濃度の質量比 $[K / (Na + K)]$ が99.8%であるA型ゼオライトを添加し、再生後の溶融塩中のNaイオン濃度を測定した結果を図4に示す。

30

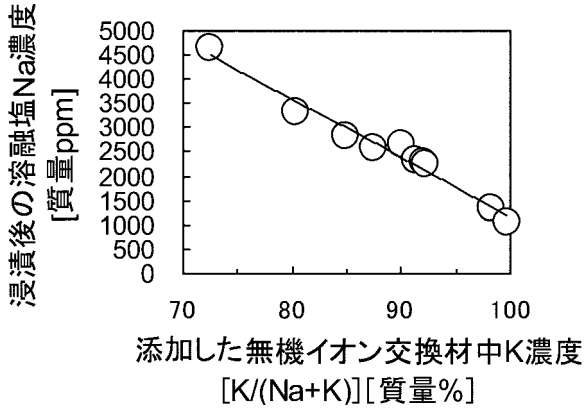
【0087】

図4に示すように、溶融塩に接触させる無機イオン交換材の添加量を調整することにより、初期の劣化溶融塩中のNaイオン濃度が10000質量ppmである場合にも所望のCS値を得るように溶融塩を再生可能であった。

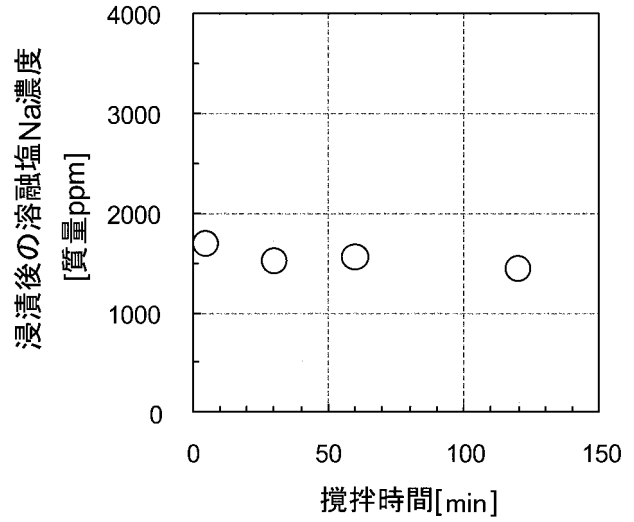
【0088】

この結果より、無機イオン交換材を用いて溶融塩のNaイオン濃度を調整する場合、無機イオン交換材のK濃度または添加量を調整することにより、溶融塩中の初期Naイオン濃度にかかわらず、任意の初期Naイオン濃度においてNaイオン濃度を減少させることが可能となることがわかった。

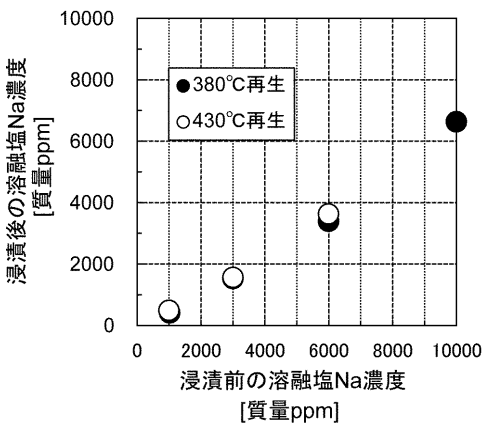
【 図 1 】



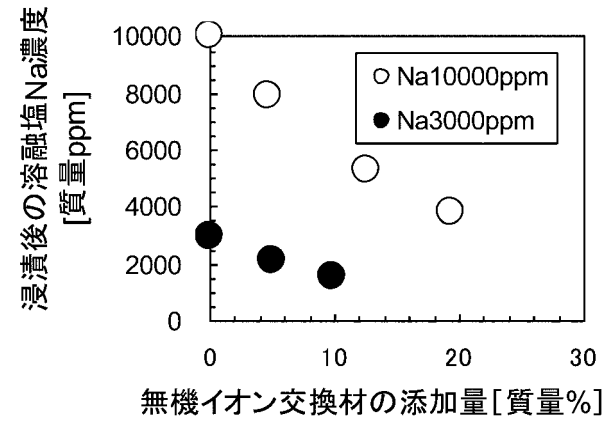
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

(72)発明者 静井 章朗

東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内

Fターム(参考) 4G059 AA01 AC16 HB03 HB14 HB23