

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6233312号
(P6233312)

(45) 発行日 平成29年11月22日(2017.11.22)

(24) 登録日 平成29年11月2日(2017.11.2)

(51) Int.Cl.

F 1

C03C	4/02	(2006.01)	C03C	4/02
C03C	3/083	(2006.01)	C03C	3/083
C03C	3/085	(2006.01)	C03C	3/085
C03C	3/087	(2006.01)	C03C	3/087
C03C	3/091	(2006.01)	C03C	3/091

請求項の数 14 (全 69 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-535604 (P2014-535604)
 (86) (22) 出願日 平成25年9月13日 (2013.9.13)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2013/074850
 (87) 国際公開番号 WO2014/042244
 (87) 国際公開日 平成26年3月20日 (2014.3.20)
 審査請求日 平成28年2月17日 (2016.2.17)
 (31) 優先権主張番号 特願2012-203596 (P2012-203596)
 (32) 優先日 平成24年9月14日 (2012.9.14)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 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
 (74) 代理人 110001092
 特許業務法人サクラ国際特許事務所
 (72) 発明者 山本 宏行
 日本国静岡県榛原郡吉田町川尻3583番
 地の5 AGCテクノグラス株式会社内
 審査官 岡田 隆介

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化学強化用ガラス及び化学強化ガラス並びに化学強化用ガラスの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記酸化物基準のモル百分率表示で、 SiO_2 を55~80%、 Al_2O_3 を0.25~1.6%、 B_2O_3 を0~1.2%、 Na_2O を5~20%、 K_2O を0~1.5%、 MgO を0~1.5%、 CaO を0~1.5%、 RO (Rは、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn)を0~2.5%、着色成分(Co、Mn、Fe、Ni、Cu、Cr、V、Biの酸化物からなる群より選択される少なくとも一つの金属酸化物)を0.1~7%、 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ をモル比で0.01~0.5かつ Co_3O_4 を0.1%以上含有することを特徴とする化学強化用ガラスであって、

前記化学強化用ガラスを厚み1mmのガラス板にしたものの鏡面仕上げ表面にビッカース圧子を用いて圧痕を形成した際のクラックの発生率が50%となるビッカース圧子の荷重が150gf以上あり、

下記式(1)、(2)で示される吸光係数の相対値の変化量 $T(550/600)$ 、
 $T(450/600)$ が絶対値で5%以下であることを特徴とする化学強化用ガラス。

$$T(550/600)(\%) = [\{ A(550/600) - B(550/600) \} / A(550/600)] \times 100 \quad \dots (1)$$

$$T(450/600)(\%) = [\{ A(450/600) - B(450/600) \} / A(450/600)] \times 100 \quad \dots (2)$$

(上記式(1)において、 $A(550/600)$ は、400W高圧水銀ランプの光を100時間照射した後のガラスの分光透過率曲線から算出される、波長550nmにおける

10

20

吸光係数と波長 600 nm における吸光係数との相対値であり、B (550 / 600) は、光照射前の前記ガラスの分光透過率曲線から算出される、波長 550 nm における吸光係数と波長 600 nm における吸光係数との相対値である。上記式(2)において、A (450 / 600) は、400W 高圧水銀ランプの光を 100 時間照射した後のガラスの分光透過率曲線から算出される、波長 450 nm における吸光係数と波長 600 nm における吸光係数の相対値であり、B (450 / 600) は、光照射前の前記ガラスの分光透過率曲線から算出される、波長 450 nm における吸光係数と波長 600 nm における吸光係数の相対値である。)

【請求項 2】

下記酸化物基準のモル百分率表示で、 SiO_2 を 55 ~ 80 %、 Al_2O_3 を 3 ~ 16 %、 B_2O_3 を 0 ~ 12 %、 Na_2O を 5 ~ 20 %、 K_2O を 0 ~ 15 %、 MgO を 0 ~ 15 %、 CaO を 0 ~ 3 %、 RO (R は、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Zn) を 0 ~ 18 %、着色成分 (Co 、 Mn 、 Fe 、 Ni 、 Cu 、 Cr 、 V 、 Bi の酸化物からなる群より選択される少なくとも一つの金属酸化物) を 0.1 ~ 7 % 含有することを特徴とする請求項 1 に記載の化学強化用ガラス。10

【請求項 3】

前記ガラス中の着色成分は、酸化物基準のモル百分率表示で、 Fe_2O_3 を 0.01 ~ 6 %、 Co_3O_4 を 0 ~ 6 %、 NiO を 0 ~ 6 %、 MnO を 0 ~ 6 %、 Cr_2O_3 を 0 ~ 6 %、 V_2O_5 を 0 ~ 6 % からなることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の化学強化用ガラス。20

【請求項 4】

色補正成分 (Ti 、 Ce 、 Er 、 Nd 、 Se の酸化物からなる群より選択される少なくとも一つの金属酸化物) を 0.005 ~ 2 % 含有することを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載の化学強化用ガラス。

【請求項 5】

前記ガラス中の着色成分は、酸化物基準のモル百分率表示で、 Fe_2O_3 を 1.5 ~ 6 %、 Co_3O_4 を 0.1 ~ 1 % からなることを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載の化学強化用ガラス。

【請求項 6】

Fe_2O_3 の含有量が 0.005 % 以上 1.5 % 未満であることを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載の化学強化用ガラス。30

【請求項 7】

NiO の含有量が 0.05 % 未満であることを特徴とする請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載の化学強化用ガラス。

【請求項 8】

波長 380 nm ~ 780 nm における吸光係数の最小値が 1 mm^{-1} 以上であることを特徴とする請求項 1 ないし 7 のいずれか 1 項に記載の化学強化用ガラス。

【請求項 9】

分光透過率曲線から算出される、波長 600 nm の吸光係数に対する波長 550 nm の吸光係数の相対値、及び、分光透過率曲線から算出される、波長 600 nm の吸光係数に対する波長 450 nm の吸光係数の相対値が、いずれも 0.7 ~ 1.2 の範囲内であることを特徴とする請求項 1 ないし 8 のいずれか 1 項に記載の化学強化用ガラス。40

【請求項 10】

下記式(I)で示される、 $L^* a^* b^*$ 表色系の D65 光源による反射光の色度 a^* と F2 光源による反射光の色度 a^* との差 $|a^*|$ の絶対値、および下記式(II)で示される、 $L^* a^* b^*$ 表色系の D65 光源による反射光の色度 b^* と F2 光源による反射光の色度 b^* との差 $|b^*|$ 絶対値が、いずれも 2 以下であることを特徴とする請求項 1 ないし 9 のいずれか 1 項に記載の化学強化用ガラス。

$$a^* = a^* \text{ 値 (D65 光源)} - a^* \text{ 値 (F2 光源)} \quad \dots \quad (\text{I})$$

$$b^* = b^* \text{ 値 (D65 光源)} - b^* \text{ 値 (F2 光源)} \quad \dots \quad (\text{II})$$

【請求項 1 1】

請求項 1 ないし 10 のいずれか 1 項に記載の化学強化用ガラスを化学強化処理して得られる化学強化ガラスであって、

化学強化処理により前記化学強化ガラス表面に形成された表面圧縮応力層の深さが 5 μ m 以上であり、前記表面圧縮応力層の表面圧縮応力が 300 MPa 以上であることを特徴とする化学強化ガラス。

【請求項 1 2】

下記式 (I) で示される、 $L^* a^* b^*$ 表色系の D 65 光源による反射光の色度 a^* と F 2 光源による反射光の色度 a^* との差 $|a^*|$ の絶対値、および下記式 (II) で示される、 $L^* a^* b^*$ 表色系の D 65 光源による反射光の色度 b^* と F 2 光源による反射光の色度 b^* との差 $|b^*|$ の絶対値が、いずれも 2 以下であることを特徴とする請求項 1 1 に記載の化学強化ガラス。
10

$$a^* = a^* \text{ 値 (D 65 光源)} - a^* \text{ 値 (F 2 光源)} \quad \dots \quad (I)$$

$$b^* = b^* \text{ 値 (D 65 光源)} - b^* \text{ 値 (F 2 光源)} \quad \dots \quad (II)$$

【請求項 1 3】

複数種の化合物原料を調合してガラス原料とし、該ガラス原料を加熱溶融した後、脱泡し、冷却して、下記酸化物基準のモル百分率表示で、 SiO_2 を 55 ~ 80 %、 Al_2O_3 を 0.25 ~ 1.6 %、 B_2O_3 を 0 ~ 1.2 %、 Na_2O を 5 ~ 20 %、 K_2O を 0 ~ 1.5 %、 MgO を 0 ~ 1.5 %、 CaO を 0 ~ 1.5 %、 RO (R は、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn) を 0 ~ 2.5 %、着色成分 (Co、Mn、Fe、Ni、Cu、Cr、V、Bi の酸化物からなる群より選択される少なくとも一つの金属酸化物) を 0.1 ~ 7 %、 Co_3O_4 / Fe_2O_3 をモル比で 0.01 ~ 0.5 かつ Co_3O_4 を 0.1 % 以上含有し、
20

厚み 1 mm のガラス板にしたものの鏡面仕上げ表面にピッカース圧子を用いて圧痕を形成した際のクラックの発生率が 50 % となるピッカース圧子の荷重が 150 g f 以上であり、

下記式 (1)、(2) で示される吸光係数の相対値の変化量 $T (550/600)$ 、 $T (450/600)$ が絶対値で 5 % 以下である化学強化用ガラスを製造することを特徴とする化学強化用ガラスの製造方法。

$$\frac{T (550/600) (\%)}{A (550/600)} = [\{ A (550/600) - B (550/600) \} / A (550/600)] \times 100 \quad \dots \quad (1)$$

$$\frac{T (450/600) (\%)}{A (450/600)} = [\{ A (450/600) - B (450/600) \} / A (450/600)] \times 100 \quad \dots \quad (2)$$

(上記式 (1) において、 $A (550/600)$ は、400 W 高圧水銀ランプの光を 100 時間照射した後のガラスの分光透過率曲線から算出される、波長 550 nm における吸光係数と波長 600 nm における吸光係数との相対値であり、 $B (550/600)$ は、光照射前の前記ガラスの分光透過率曲線から算出される、波長 550 nm における吸光係数と波長 600 nm における吸光係数との相対値である。上記式 (2) において、 $A (450/600)$ は、400 W 高圧水銀ランプの光を 100 時間照射した後のガラスの分光透過率曲線から算出される、波長 450 nm における吸光係数と波長 600 nm における吸光係数の相対値であり、 $B (450/600)$ は、光照射前の前記ガラスの分光透過率曲線から算出される、波長 450 nm における吸光係数と波長 600 nm における吸光係数の相対値である。)
40

【請求項 1 4】

複数種の化合物原料を調合してガラス原料とし、該ガラス原料を加熱溶融した後、脱泡し、冷却して、下記酸化物基準のモル百分率表示で、 SiO_2 を 55 ~ 80 %、 Al_2O_3 を 3 ~ 1.6 %、 B_2O_3 を 0 ~ 1.2 %、 Na_2O を 5 ~ 20 %、 K_2O を 0 ~ 1.5 %、 MgO を 0 ~ 1.5 %、 CaO を 0 ~ 3 %、 RO (R は、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn) を 0 ~ 1.8 %、着色成分 (Co、Mn、Fe、Ni、Cu、Cr、V、Bi の酸化物からなる群より選択される少なくとも一つの金属酸化物) を 0.1 ~ 7 % 含有する化学強化用ガラスを製造することを特徴とする請求項 1 3 に記載の化学強化用ガラスの製造方法。
50

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、電子機器、例えば携帯して使用可能な通信機器や情報機器等の筐体や装飾品に用いられる化学強化用ガラス及びその製造方法に関する。本明細書において、「化学強化用ガラス」とは、化学強化処理によって表面に圧縮応力層を形成可能なガラスであって、化学強化処理前のガラスをいう。また、「化学強化ガラス」とは、化学強化処理によって表面に圧縮応力層が形成されている、化学強化処理済のガラスをいう。

【背景技術】**【0002】**

10

携帯電話等の電子機器の筐体や装飾品は、装飾性、耐傷性、加工性、コスト等の様々な要因を考慮し、樹脂、金属等の素材から適宜のものが選択され、用いられている。

【0003】

近年、筐体の素材として、従来は用いられていなかったガラスを用いる試みがされている（特許文献1）。特許文献1によれば、携帯電話等の電子機器において、筐体本体をガラスで形成することにより、透明感のある独特的の装飾効果を發揮することができるとされている。

【0004】

携帯電話等の、携帯して使用可能な電子機器の筐体や装飾品は、使用時の落下衝撃による破損や長期間の使用による接触傷を考慮し、高い強度が求められる。

20

【0005】

ガラスの強度を高める方法として、ガラス表面に圧縮応力層を形成させる手法が一般的に知られている。ガラス表面に圧縮応力層を形成させる手法としては、風冷強化法（物理強化法）と、化学強化法が代表的である。風冷強化法（物理強化法）は、軟化点付近まで加熱したガラス板表面を風冷などにより急速に冷却して行う手法である。また、化学強化法は、ガラス転移点以下の温度で、イオン交換により、ガラス板表面に存在するイオン半径が小さいアルカリ金属イオン（典型的にはLiイオン、Naイオン）を、イオン半径のより大きいアルカリイオン（典型的にはLiイオンに対してはNaイオンまたはKイオンであり、Naイオンに対してはKイオンである。）に交換する手法である。

【0006】

30

例えば、前述したような装飾用ガラスは、通常2mm以下の厚さで使用されることが多い。このように、厚みの薄いガラス板に対して風冷強化法を適用すると、表面と内部の温度差を確保しにくいため、圧縮応力層を形成することが困難である。このため、強化処理後のガラスにおいて、目的の高強度という特性を得ることができない。

また、風冷強化では、冷却温度のばらつきにより、ガラス板の平面性を損なう懸念が大きい。特に厚みの薄いガラス板については、平面性が損なわれる懸念が大きく、本発明の目的である質感が損なわれる可能性がある。これらの点から、ガラス板は、後者の化学強化法によって強化することが好ましい。

【0007】

また、携帯電話等の電子機器の筐体や装飾品は、機器自体の存在を強く主張せず、なおかつ重厚感、高級感が得られる黒色のものが多用されている。

40

【0008】

化学強化可能であって、かつ黒色を呈するガラスとして、特許文献2に記載のガラスが知られている。特許文献2に記載のガラスは、アルミニノケイ酸塩ガラスに高濃度の酸化鉄を含有させたものである。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0009】**

【特許文献1】特開2009-061730号公報

【特許文献2】特公昭45-016112号公報

50

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0010】**

上記特許文献2に開示された実施例では、清澄剤として亜ヒ酸を使用している。亜ヒ酸は環境負荷物質であり、製造工程はもとより、製品のライフサイクルを通じて環境に与える悪影響が懸念される。

【0011】

このため、本発明者は特許文献2の実施例に開示された組成のガラス原料を、亜ヒ酸を添加せず加熱溶融したところ、非常に泡抜けすなわち脱泡性が悪く、残存泡の多いガラスしか得られないことが判明した。すなわち、溶融したガラスをブロック状にキャストした後、板状にスライスして表面を研磨したところ、研磨した表面に、ガラス中の泡が切断されて形成されたあばた状のくぼみ（以下、オープン泡と称す）が多数露出しているのが確認された。

【0012】

上述のような電子機器の筐体や装飾品用途では、外観品質上の要求から、オープン泡が存在するガラスは使用できないため、製品歩留が極めて低くなる問題がある。また、オープン泡が割れの起点となって強度が低下する懸念がある。

【0013】

さらに、電子機器の筐体は、平板状だけでなく、凹状もしくは凸状に成形されて用いられることがある。そのため、プレス成形し易いガラスが求められる。

また、化学強化されたガラスは、品質管理上、一定以上の強度を備えることを確認する目的で、圧縮応力量の測定が行われる。

しかしながら、ガラスが黒色である場合、既存の表面応力計を用いて測定を行うと、ガラスによって測定光が吸収されてしまい、圧縮応力量の測定を行えないという問題がある。そのため、このような黒色の色調を有するガラスでも、可視域以外の波長の光を一定以上透過することが求められる。

【0014】

本発明は、電子機器の筐体や装飾品用途に好適な特性、すなわち、泡品質、強度、光の透過特性に優れた化学強化用ガラスの提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】**【0015】**

本発明は、下記酸化物基準のモル百分率表示で、 SiO_2 を55～80%、 Al_2O_3 を0.25～16%、 B_2O_3 を0～12%、 Na_2O を5～20%、 K_2O を0～15%、 MgO を0～15%、 CaO を0～15%、 RO （Rは、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Zn ）を0～25%、着色成分（ Co 、 Mn 、 Fe 、 Ni 、 Cu 、 Cr 、 V 、 Bi ）の酸化物からなる群より選択される少なくとも一つの金属酸化物）を0.1～7%、 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ をモル比で0.01～0.5かつ Co_3O_4 を0.1%以上含有する化学強化用ガラス（以下、本発明の化学強化用ガラスといふことがある）であつて、前記化学強化用ガラスを厚み1mmのガラス板にしたもの鏡面仕上げ表面にピッカース圧子を用いて圧痕を形成した際のクラックの発生率が50%となるピッカース圧子の荷重が150g以上であり、下記式(1)、(2)で示される吸光係数の相対値の変化量 $T(550/600)$ 、 $T(450/600)$ が絶対値で5%以下のものを提供する。

$$\frac{T(550/600)(\%) = [\{\text{A}(550/600) - \text{B}(550/600)\}}{\text{A}(550/600)} \times 100 \dots (1)$$

$$\frac{T(450/600)(\%) = [\{\text{A}(450/600) - \text{B}(450/600)\}}{\text{A}(450/600)} \times 100 \dots (2)$$

（上記式(1)において、 $\text{A}(550/600)$ は、400W高圧水銀ランプの光を100時間照射した後のガラスの分光透過率曲線から算出される、波長550nmにおける吸光係数と波長600nmにおける吸光係数との相対値であり、 $\text{B}(550/600)$ は、光照射前の前記ガラスの分光透過率曲線から算出される、波長550nmにおける吸光

10

20

30

40

50

係数と波長 600 nm における吸光係数との相対値である。上記式(2)において、A(450/600)は、400W高圧水銀ランプの光を100時間照射した後のガラスの分光透過率曲線から算出される、波長 450 nm における吸光係数と波長 600 nm における吸光係数の相対値であり、B(450/600)は、光照射前の前記ガラスの分光透過率曲線から算出される、波長 450 nm における吸光係数と波長 600 nm における吸光係数の相対値である。)

【0016】

本発明は、下記酸化物基準のモル百分率表示で、 SiO_2 を 55 ~ 80 %、 Al_2O_3 を 3 ~ 16 %、 B_2O_3 を 0 ~ 12 %、 Na_2O を 5 ~ 20 %、 K_2O を 0 ~ 15 %、 MgO を 0 ~ 15 %、 CaO を 0 ~ 3 %、RO(Rは、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn)を 0 ~ 18 %、着色成分(Co、Mn、Fe、Ni、Cu、Cr、V、Biの酸化物からなる群より選択される少なくとも一つの金属酸化物)を 0.1 ~ 7 % 含有する化学強化用ガラスを提供する。

【0018】

また、本発明の化学強化用ガラスであって、前記ガラス中の着色成分は、酸化物基準のモル百分率表示で、 Fe_2O_3 を 0.01 ~ 6 %、 Co_3O_4 を 0 ~ 6 %、 NiO を 0 ~ 6 %、 MnO を 0 ~ 6 %、 Cr_2O_3 を 0 ~ 6 %、 V_2O_5 を 0 ~ 6 % からなるものを提供する。

また、本発明の化学強化用ガラスであって、色補正成分(Ti、Ce、Er、Nd、Seの酸化物からなる群より選択される少なくとも一つの金属酸化物)を 0.005 ~ 2 % 含有するものを提供する。

【0019】

また、本発明の化学強化用ガラスであって、前記ガラス中の着色成分は、酸化物基準のモル百分率表示で、 Fe_2O_3 を 1.5 ~ 6 %、 Co_3O_4 を 0.1 ~ 1 % からなるものを提供する。

【0020】

また、本発明の化学強化用ガラスであって、 Fe_2O_3 の含有量が 0.005 % 以上 1.5 % 未満であるものを提供する。また、本発明の化学強化用ガラスであって、 NiO の含有量が 0.05 % 未満であるものを提供する。

【0021】

また、本発明の化学強化用ガラスであって、 $\text{Co}_3\text{O}_4 / \text{Fe}_2\text{O}_3$ の含有量比が 0.01 ~ 0.5 であるものを提供する。

【0022】

また、本発明の化学強化用ガラスであって、 SnO_2 を 0.005 ~ 1 % 含有するものを提供する。

また、本発明の化学強化用ガラスであって、 CuO を 0.05 ~ 3 % 含有するものを提供する。

【0023】

また、本発明の化学強化用ガラスであって、波長 380 nm ~ 780 nm における吸光係数の最小値が 1 mm^{-1} 以上であるものを提供する。

また、本発明の化学強化用ガラスであって、分光透過率曲線から算出される、波長 600 nm の吸光係数に対する波長 550 nm の吸光係数の相対値、及び、分光透過率曲線から算出される、波長 600 nm の吸光係数に対する波長 450 nm の吸光係数の相対値が、いずれも 0.7 ~ 1.2 の範囲内であるものを提供する。

また、本発明の化学強化用ガラスであって、下記式(I)で示される、 $L^* a^* b^*$ 表色系の D65 光源による反射光の色度 a^* と F2 光源による反射光の色度 a^* との差 a^* の絶対値、および下記式(II)で示される、 $L^* a^* b^*$ 表色系の D65 光源による反射光の色度 b^* と F2 光源による反射光の色度 b^* との差 b^* の絶対値が、いずれも 2 以下であるものを提供する。

$$a^* = a^* \text{ 値 (D65 光源)} - a^* \text{ 値 (F2 光源)} \quad \dots \quad (I)$$

10

20

30

40

50

$$b^* = b^* \text{ 値 (D 65 光源)} - b^* \text{ 値 (F 2 光源)} \cdots (\text{II})$$

【0024】

また、本発明は、上記した本発明の化学強化用ガラスを化学強化処理して得られる化学強化ガラスであって、化学強化処理により前記化学強化ガラス表面に形成された表面圧縮応力層の深さが 5 μm 以上であり、前記表面圧縮応力層の表面圧縮応力が 300 MPa 以上であることを特徴とする化学強化ガラス。

また、本発明は、上記した本発明の化学強化ガラスであって、下記式 (I) で示される、 $L^* a^* b^*$ 表色系の D 65 光源による反射光の色度 a^* と F 2 光源による反射光の色度 a^* との差 a^* の絶対値、および下記式 (II) で示される、 $L^* a^* b^*$ 表色系の D 65 光源による反射光の色度 b^* と F 2 光源による反射光の色度 b^* との差 b^* の絶対値が、いずれも 2 以下であるものを提供する。 10

$$a^* = a^* \text{ 値 (D 65 光源)} - a^* \text{ 値 (F 2 光源)} \cdots (\text{I})$$

$$b^* = b^* \text{ 値 (D 65 光源)} - b^* \text{ 値 (F 2 光源)} \cdots (\text{II})$$

【0025】

また、本発明は、複数種の化合物原料を調合してガラス原料とし、該ガラス原料を加熱溶融した後、脱泡し、冷却して、下記酸化物基準のモル百分率表示で、 SiO_2 を 55 ~ 80 %、 Al_2O_3 を 0.25 ~ 16 %、 B_2O_3 を 0 ~ 12 %、 Na_2O を 5 ~ 20 %、 K_2O を 0 ~ 15 %、 MgO を 0 ~ 15 %、 CaO を 0 ~ 15 %、 RO (R は、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Zn) を 0 ~ 25 %、着色成分 (Co 、 Mn 、 Fe 、 Ni 、 Cu 、 Cr 、 V 、 Bi の酸化物からなる群より選択される少なくとも一つの金属酸化物) を 0.1 ~ 7 %、 $\text{Co}_3\text{O}_4 / \text{Fe}_2\text{O}_3$ をモル比で 0.01 ~ 0.5 かつ Co_3O_4 を 0.1 % 以上含有し、厚み 1 mm のガラス板にしたものの鏡面仕上げ表面にピッカース圧子を用いて圧痕を形成した際のクラックの発生率が 50 % となるピッカース圧子の荷重が 150 gf 以上であり、上記式 (1)、(2) で示される吸光係数の相対値の変化量 T (550 / 600)、 T (450 / 600) が絶対値で 5 % 以下である化学強化用ガラスを製造することを特徴とする化学強化用ガラスの製造方法を提供する。 20

【0026】

また、本発明は、複数種の化合物原料を調合してガラス原料とし、該ガラス原料を加熱溶融した後、脱泡し、冷却して、下記酸化物基準のモル百分率表示で、 SiO_2 を 55 ~ 80 %、 Al_2O_3 を 3 ~ 16 %、 B_2O_3 を 0 ~ 12 %、 Na_2O を 5 ~ 20 %、 K_2O を 0 ~ 15 %、 MgO を 0 ~ 15 %、 CaO を 0 ~ 3 %、 RO (R は、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Zn) を 0 ~ 18 %、着色成分 (Co 、 Mn 、 Fe 、 Ni 、 Cu 、 Cr 、 V 、 Bi の酸化物からなる群より選択される少なくとも一つの金属酸化物) を 0.1 ~ 7 % 含有する化学強化用ガラスを製造する化学強化用ガラスの製造方法を提供する。 30

【発明の効果】

【0028】

本発明によれば、泡品質が良好なガラスを、環境負荷を低くしつつ安定的に得ることができる。また、硫酸塩による清澄に好適な化学強化用ガラスが得られる。また、本発明のガラスは、化学強化可能であり、薄い肉厚で高強度が求められる用途、たとえば装飾用途にも好適に用いることができる。また、本発明の化学強化用ガラスはクラックによる破壊が起こりにくいため、高い強度を備えたガラスとすることが可能である。また、本発明のガラスは、プレス成形性に優れたガラスであり、筐体等の用途で求められる所望の形状に低コストで加工することが可能である。 40

【発明を実施するための形態】

【0029】

以下に、本発明の化学強化用ガラスの好適な実施形態について説明する。なお、本発明は以下の実施形態には限定されない。

【0030】

本発明の化学強化用ガラスは、上記の着色成分 (Co 、 Mn 、 Fe 、 Ni 、 Cu 、 Cr 、 V 、 Bi の酸化物からなる群より選択される少なくとも一つの金属酸化物) を 0.1 ~ 50

7 %含有する。これにより、黒色系の着色ガラスを得ることが可能となる。

【0031】

また、筐体用途のガラスは、例えば、平板状だけでなく、凹状もしくは凸状に成形して用いられることがある。この場合、平板状やブロック状等に成形したガラスを再加熱し、溶融させた状態でプレス成形したり、溶融ガラスをプレス型上に流し出し、プレス成形することで、所望の形状に成形される。

ガラスをプレス成形する際には、プレス成形時における、ガラスの成形温度を低温化することが好ましい。一般的に、プレス成形時のガラスの成形温度が高いと、金型として、超合金やセラミックスを使わなければならず、これらは加工性が悪くまた高価であるため好ましくない。また、プレス成形時のガラスの成形温度が高いと、金型を高温下で使用するため、金型の劣化の進行が早くなる。また、高い温度でガラスを軟化状態にするため、多大なエネルギーを要する。

【0032】

本発明の化学強化用ガラスは、ガラス中に、酸化物基準のモル百分率表示で、着色成分(Co、Mn、Fe、Ni、Cu、Cr、V、Biの酸化物からなる群より選択される少なくとも一つの金属酸化物)を0.1～7%含有することで、プレス成形時のガラスの成形温度の指標である、Tg(ガラス転移点)を低温化することができる。これにより、凹状もしくは凸状等の適宜の形状にプレス成形するのに適した、プレス成形性に優れたガラスとすることができます。

【0033】

黒色系のガラスにおいて、優れたプレス成形性とともに、所望の遮光性を得る観点から、着色成分(Co、Mn、Fe、Ni、Cu、Cr、V、Biの酸化物からなる群より選択される少なくとも一つの金属酸化物)の含有量は、好ましくは0.5～6%であり、より好ましくは1～5.5%である。

【0034】

着色成分(Co、Mn、Fe、Ni、Cu、Cr、V、Biの酸化物からなる群より選択される少なくとも一つの金属酸化物)としては、具体的には、例えば、Co₃O₄、MnO、MnO₂、Fe₂O₃、NiO、CuO、Cu₂O、Cr₂O₃、V₂O₅、Bi₂O₃が好適に用いられる。

【0035】

これらの着色成分は、その合計の含有量が0.1～7%であれば、これらのうちのいずれかを含有していればよいが、各々の含有量としては、0.01%未満では、着色成分としての効果を十分に得られない。好ましくは0.1%以上、より好ましくは0.2%以上である。また、各々の含有量が6%超では、ガラスが不安定となり失透を生じる。好ましくは5%以下、より好ましくは4%以下である。

【0036】

ガラス中の着色成分は、酸化物基準のモル百分率表示で、Fe₂O₃を0.01～6%、Co₃O₄を0～6%、NiOを0～6%、MnOを0～6%、Cr₂O₃を0～6%、V₂O₅を0～6%からなることが好ましい。つまり、Fe₂O₃を必須成分とし、Co₃O₄、NiO、MnO、Cr₂O₃、V₂O₅から選ばれる適宜の成分を組み合わせて用いてもよい。Fe₂O₃が0.01%未満であると、所望の遮光性が得られないおそれがある。また、Fe₂O₃が6%超であると、ガラスが不安定となるおそれがある。また、他の成分、すなわちCo₃O₄、NiO、MnO、Cr₂O₃、V₂O₅について、それぞれの含有量が6%超であるとガラスが不安定となるおそれがある。

【0037】

なお、本明細書において、着色成分や色補正成分の含有量は、ガラス中に存在する各成分が、表示された酸化物として存在するものとした場合の換算含有量を示す。たとえば「Fe₂O₃を0.01～6%含有する」とは、ガラス中に存在するFeが、すべてFe₂O₃の形で存在するものとした場合のFe含有量、すなわち、FeのFe₂O₃換算含有量が0.01～6%であることを意味するものである。

10

20

30

40

50

【0038】

本発明の化学強化用ガラスは、着色成分として、例えば、(i) Fe_2O_3 と、 Co_3O_4 、 MnO 、 MnO_2 、 CuO 、 Cu_2O 、 Cr_2O_3 、 V_2O_5 、 Bi_2O_3 からなる群より選ばれる少なくとも一の成分との組み合わせ、(ii) Fe_2O_3 と、 MnO 、 MnO_2 、 NiO 、 CuO 、 Cu_2O 、 Cr_2O_3 、 V_2O_5 、 Bi_2O_3 からなる群より選ばれる少なくとも一との組み合わせ、(iii) Co_3O_4 と、 MnO 、 MnO_2 、 NiO 、 CuO 、 Cu_2O 、 Cr_2O_3 、 V_2O_5 、 Bi_2O_3 からなる群より選ばれる少なくとも一との組み合わせ、を好適に用いることができる。

【0039】

波長 $380\text{ nm} \sim 780\text{ nm}$ における吸光係数を 1 mm^{-1} 以上とするには、複数の着色成分を組み合わせ、これら波長域の光の吸光係数が平均的に高くなるようにすることが好ましい。例えば、下記に詳述する第1実施形態、第2実施形態の化学強化用ガラスにおいて、ガラス中の着色成分として、 Fe_2O_3 を $1.5 \sim 6\%$ 、 Co_3O_4 を $0.1 \sim 1\%$ の組み合わせで含有することで、波長 $380\text{ nm} \sim 780\text{ nm}$ の可視域の光を十分に吸収しつつ、平均的に可視域の光を吸収するガラスとすることができる。つまり、黒色を呈するガラスを得ようとする場合、着色成分の種類や配合量により、波長 $380\text{ nm} \sim 780\text{ nm}$ の可視域において、吸収特性が低い波長域が存在することに起因して、褐色や青色を呈した黒色となることがある。これに対し、前述の着色成分とすることで、いわゆる漆黒を表現することができる。

【0040】

このような光吸収特性が得られるものとして、着色成分の上記以外の配合量の組み合わせとしては、 Fe_2O_3 を $0.01 \sim 4\%$ 、 Co_3O_4 を $0.2 \sim 3\%$ 、 NiO を $1.5 \sim 6\%$ の組み合わせ、 Fe_2O_3 を $0.01 \sim 6\%$ 、 NiO を $0.05 \sim 5\%$ の組み合わせ、 Fe_2O_3 を $0.01 \sim 4\%$ 、 Co_3O_4 を $0.05 \sim 2\%$ 、 NiO を $0.05 \sim 2\%$ 、 Cr_2O_3 を $0.05 \sim 2\%$ の組み合わせ、 Fe_2O_3 を $0.01 \sim 4\%$ 、 Co_3O_4 を $0.05 \sim 2\%$ 、 NiO を $0.05 \sim 2\%$ 、 MnO を $0.05 \sim 2\%$ の組み合わせが挙げられる。

【0041】

また、このような光吸収特性が得られるものとして、着色成分のうち Fe_2O_3 もしくは Co_3O_4 の少なくともいずれか一方を用いない場合の、各着色成分の配合量の組み合わせとしては、 Fe_2O_3 を $0.01 \sim 6\%$ 、 MnO_2 を $0.05 \sim 6\%$ の組み合わせ、 Fe_2O_3 を $0.01 \sim 6\%$ 、 Cr_2O_3 を $0.05 \sim 6\%$ の組み合わせ、 Fe_2O_3 を $0.01 \sim 6\%$ 、 V_2O_5 を $0.05 \sim 6\%$ の組み合わせ、 Co_3O_4 を $0.05 \sim 6\%$ 、 NiO を $0.05 \sim 6\%$ の組み合わせ、 Co_3O_4 を $0.05 \sim 6\%$ 、 MnO_2 を $0.05 \sim 6\%$ の組み合わせ、 Co_3O_4 を $0.05 \sim 6\%$ 、 Cr_2O_3 を $0.05 \sim 6\%$ の組み合わせ、 Co_3O_4 を $0.05 \sim 6\%$ 、 V_2O_5 を $0.05 \sim 6\%$ の組み合わせ、 NiO を $0.05 \sim 6\%$ 、 MnO_2 を $0.05 \sim 6\%$ の組み合わせ、 NiO を $0.05 \sim 6\%$ 、 Cr_2O_3 を $0.05 \sim 6\%$ の組み合わせ、 MnO_2 を $0.05 \sim 6\%$ 、 Cr_2O_3 を $0.05 \sim 6\%$ の組み合わせ、 MnO_2 を $0.05 \sim 6\%$ 、 V_2O_5 を $0.05 \sim 6\%$ の組み合わせ、 Cr_2O_3 を $0.05 \sim 6\%$ 、 V_2O_5 を $0.05 \sim 6\%$ の組み合わせが挙げられる。

【0042】

また、このような光吸収特性が得られるものとして、着色成分のうち Fe_2O_3 もしくは Co_3O_4 の少なくともいずれか一方を用いない場合の、各着色成分の配合量の組み合わせとしては、 Fe_2O_3 を $0.01 \sim 6\%$ 、 NiO を $0.01 \sim 6\%$ 、 MnO_2 を $0.01 \sim 6\%$ の組み合わせ、 Fe_2O_3 を $0.01 \sim 6\%$ 、 NiO を $0.01 \sim 6\%$ 、 Cr_2O_3 を $0.01 \sim 6\%$ の組み合わせ、 Fe_2O_3 を $0.01 \sim 6\%$ 、 NiO を $0.01 \sim 6\%$ 、 V_2O_5 を $0.01 \sim 6\%$ の組み合わせ、 Fe_2O_3 を $0.01 \sim 6\%$ 、 MnO_2 を $0.01 \sim 6\%$ の組み合わせ、 Cr_2O_3 を $0.01 \sim 6\%$ の組み合わせ、 Fe_2O_3 を $0.01 \sim 6\%$ 、 V_2O_5 を $0.01 \sim 6\%$ の組み合わせ、 MnO_2 を $0.01 \sim 6\%$ の組み合わせ、 V_2O_5 を $0.01 \sim 6\%$ の組み合わせが挙げられる。

10

20

30

40

50

₃を0.01～6%、Cr₂O₃を0.01～6%、V₂O₅を0.01～6%の組み合わせ、Co₃O₄を0.01～6%、NiOを0.01～6%、MnO₂を0.01～6%の組み合わせ、Co₃O₄を0.01～6%、NiOを0.01～6%、Cr₂O₃を0.01～6%の組み合わせ、Co₃O₄を0.01～6%、NiOを0.01～6%、V₂O₅を0.01～6%の組み合わせ、Co₃O₄を0.01～6%、MnO₂を0.01～6%、Cr₂O₃を0.01～6%の組み合わせ、Co₃O₄を0.01～6%、MnO₂を0.01～6%、MnO₂を0.01～6%、V₂O₅を0.01～6%の組み合わせ、Co₃O₄を0.01～6%、Cr₂O₃を0.01～6%の組み合わせが挙げられる。

【0043】

10

また、このような光吸収特性が得られるものとして、着色成分のうちFe₂O₃もしくはCo₃O₄の少なくともいずれか一方を用いない場合の、各着色成分の配合量の組み合わせとしては、Fe₂O₃を0.01～6%、NiOを0.01～6%、MnO₂を0.01～6%、Cr₂O₃を0.01～6%の組み合わせ、Fe₂O₃を0.01～6%、MnO₂を0.01～6%、Cr₂O₃を0.01～6%、V₂O₅を0.01～6%の組み合わせ、Fe₂O₃を0.01～6%、NiOを0.01～6%、MnO₂を0.01～6%、V₂O₅を0.01～6%の組み合わせ、Fe₂O₃を0.01～6%、NiOを0.01～6%、MnO₂を0.01～6%、Co₃O₄を0.01～6%、NiOを0.01～6%、MnO₂を0.01～6%、Cr₂O₃を0.01～6%、V₂O₅を0.01～6%の組み合わせ、Fe₂O₃を0.01～6%、NiOを0.01～6%、MnO₂を0.01～6%、Co₃O₄を0.01～6%、NiOを0.01～6%、MnO₂を0.01～6%、Cr₂O₃を0.01～6%の組み合わせ、Co₃O₄を0.01～6%、NiOを0.01～6%、MnO₂を0.01～6%、V₂O₅を0.01～6%の組み合わせ、Co₃O₄を0.01～6%、NiOを0.01～6%、MnO₂を0.01～6%、Cr₂O₃を0.01～6%、V₂O₅を0.01～6%の組み合わせが挙げられる。

【0044】

20

また、このような光吸収特性が得られるものとして、着色成分のうちFe₂O₃もしくはCo₃O₄の少なくともいずれか一方を用いない場合の、各着色成分の配合量の組み合わせとしては、Fe₂O₃を0.01～6%、NiOを0.01～6%、MnO₂を0.01～6%、Cr₂O₃を0.01～6%、V₂O₅を0.01～6%の組み合わせ、Co₃O₄を0.01～6%、NiOを0.01～6%、MnO₂を0.01～6%、Cr₂O₃を0.01～6%、V₂O₅を0.01～6%の組み合わせ、Co₃O₄を0.01～6%、NiOを0.01～6%、MnO₂を0.01～6%、V₂O₅を0.01～6%の組み合わせ、Co₃O₄を0.01～6%、NiOを0.01～6%、Cr₂O₃を0.01～6%、V₂O₅を0.01～6%の組み合わせが挙げられる。

【0045】

30

また、ガラス中の着色成分を組み合わせることで、波長380nm～780nmの可視域の光を十分に吸収しつつ、紫外光や赤外光の特定波長を透過するガラスとすることができます。例えば、着色成分として、前述のFe₂O₃、Co₃O₄、NiO、MnO、Cr₂O₃、V₂O₅の組み合わせを含有したガラスとすることで、波長300nm～380nmの紫外光および波長800nm～950nmの赤外光を透過させることができる。また、着色成分として、前述のFe₂O₃、Co₃O₄の組み合わせを含有したガラスとすることで、波長800nm～950nmの赤外光を透過させることができる。例えば、携帯電話や携帯型ゲーム機器のデータ通信に用いられる赤外線通信装置は、波長800nm～950nmの赤外光が利用されている。そのため、前述の着色成分の組み合わせを配合してガラスに赤外光透過特性を付与することで、例えば、ガラスを筐体用途に適用する際に、赤外線通信装置用の開口部を筐体に設けることなく適用することができる。

【0046】

40

一方、十分な強度を有する化学強化ガラスを得るためにには、化学強化処理により、圧縮応力層を所定の深さまで形成することが必要である。例えば、下記に詳述する第1実施形態、第2実施形態の化学強化用ガラスにおいて、酸化物基準のモル百分率表示で、Fe₂O₃の含有量を0.005%以上1.5%未満とすることで、化学強化処理によるガラス表面のイオン交換が進行し易く、十分な深さを有する表面圧縮応力層を形成可能な化学強

50

化用ガラスとすることができます。

【0047】

また、化学強化処理後のガラスは、表面の圧縮応力層と内部の引張応力層とを有するが、この引張応力層に微小な異物、とりわけ硫化ニッケル（NiS）が存在する場合には、時間の経過と共に、このNiSが相から相に転移し、その際の体積変化によって、化学強化処理後のガラスを破損させることが知られている。このような破損は、極めて稀にではあるが、特に大きな外力を作用させなくても、自然に発生することがある。このため、ガラス中において、硫化ニッケル（NiS）等の異物の生成を抑制することが好ましい。

【0048】

なお、NiSは、着色原料として配合されたり、ステンレス鋼等の合金から混入したりして溶融ガラス中に存在するニッケルが、S²⁻と結合してNiSを形成すると考えられている。NiS生成温度域は明らかではないが、上述のS²⁻生成温度域から800以上と考えられ、かつ工業的な硫化ニッケルの生成温度が約1000であることから、800～1200の温度域にあると推定される。また1300以上の高温になると、一旦生成したNiSは再びガラス中に溶解あるいは拡散して消失すると考えられる。この溶解速度や拡散速度は、高温ほど大きいと推定される。

例えば、下記に詳述する第1実施形態、第2実施形態の化学強化用ガラスにおいて、酸化物基準のモル百分率表示で、NiOの含有量を0.05%未満とすることで、NiS等の異物が生成し難く、化学強化処理後のガラスにおける破損の発生が抑制された化学強化用ガラスとすることができます。

【0049】

本発明の化学強化用ガラスは、色補正成分として、Ti、Ce、Er、Nd、Seの酸化物からなる群より選択される少なくとも一つの金属酸化物を、0.005～2%含有することが好ましい。

【0050】

色補正成分（Ti、Ce、Er、Nd、Seの酸化物からなる群より選択される少なくとも一つの金属酸化物）としては、具体的には、例えば、TiO₂、CeO₂、Er₂O₃、Nd₂O₃、SeO₂が好適に用いられる。

【0051】

色補正成分として、Ti、Ce、Er、Nd、Seの金属酸化物を、合計で0.005%以上含有することで、可視域の波長域内での光の吸収特性の差異を低減でき、褐色や青色を呈することのない、いわゆる漆黒の黒の色調を有するガラスを得ることができる。また、上記の色補正成分の含有量を2%以下とすることで、ガラスが不安定となり失透を感じるのを抑制することができる。上記の色補正成分の合計の含有量は、より好ましくは0.01～1.8%であり、さらに好ましくは0.1～1.5%である。

【0052】

本発明の化学強化用ガラスとしては、上記の着色成分とともに、下記酸化物基準のモル百分率表示で、SiO₂を55～80%、Al₂O₃を0.25～16%、B₂O₃を0～12%、Na₂Oを5～20%、K₂Oを0～15%、MgOを0～15%、CaOを0～15%、RO（Rは、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn）を0～25%含有するものが挙げられる。なお、ROとは、全てのRO成分の合量、すなわち、「MgO+CaO+SrO+BaO+ZnO」を示すものである。

【0053】

以下、本発明の化学強化用ガラスの着色成分以外のガラスの組成について、特に断らない限りモル百分率表示含有量を用いて説明する。

【0054】

SiO₂はガラスの骨格を構成する成分であり必須である。55%未満ではガラスとしての安定性が低下する、または耐候性が低下する。好ましくは60%以上である。より好ましくは65%以上である。SiO₂が80%超ではガラスの粘性が増大し溶融性が著し

10

20

30

40

50

く低下する。好ましくは75%以下、典型的には70%以下である。

【0055】

Al_2O_3 はガラスの耐候性および化学強化特性を向上させる成分であり、必須である。0.25%未満では耐候性が低下する。好ましくは0.3%以上、典型的には0.5%以上である。 Al_2O_3 が16%超ではガラスの粘性が高くなり均質な溶融が困難になる。好ましくは14%以下、典型的には12%以下である。

【0056】

B_2O_3 はガラスの耐候性を向上させる成分であり、必須ではないが必要に応じて含有することができる。 B_2O_3 を含有する場合、4%未満では耐候性向上について有意な効果が得られないおそれがある。好ましくは5%以上であり、典型的には6%以上である。

B_2O_3 が12%超では揮散による脈理が発生し、歩留まりが低下するおそれがある。好ましくは11%以下、典型的には10%以下である。

【0057】

Na_2O はガラスの溶融性を向上させる成分であり、またイオン交換により表面圧縮応力層を形成させるため、必須である。5%未満では溶融性が悪く、またイオン交換により所望の表面圧縮応力層を形成することが困難となる。好ましくは7%以上、典型的には8%以上である。

Na_2O が20%超では耐候性が低下する。好ましくは18%以下、典型的には16%以下である。

【0058】

K_2O はガラスの溶融性を向上させる成分であるとともに、化学強化におけるイオン交換速度を大きくする作用があるため、必須ではないが含有することができる成分である。 K_2O を含有する場合、0.01%未満では溶融性向上について有意な効果が得られない、またはイオン交換速度向上について有意な効果が得られないおそれがある。典型的には0.3%以上である。 K_2O が15%超では耐候性が低下する。好ましくは12%以下、典型的には10%以下である。

【0059】

MgO はガラスの溶融性を向上させる成分であり、必須ではないが必要に応じて含有することができる。 MgO を含有する場合、3%未満では溶融性向上について有意な効果が得られないおそれがある。典型的には4%以上である。 MgO が15%超では耐候性が低下する。好ましくは13%以下、典型的には12%以下である。

【0060】

CaO はガラスの溶融性を向上させる成分であり、必要に応じて含有することができる。 CaO を含有する場合、0.01%未満では溶融性向上について有意な効果が得られない。典型的には0.1%以上である。 CaO が15%超では化学強化特性が低下する。好ましくは12%以下、典型的には10%以下であり、実質的に含有しないことが好ましい。

【0061】

RO (R は、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Zn) は溶融性を向上させる成分であり、必須ではないが必要に応じていずれか1種以上を含有することができる。その場合 RO の含有量の合計 RO (R は、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Zn) が1%未満では溶融性が低下するおそれがある。好ましくは3%以上、典型的には5%以上である。 RO (R は、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Zn) が25%超では耐候性が低下する。好ましくは20%以下、より好ましくは18%以下、典型的には16%以下である。

【0062】

ZrO_2 はイオン交換速度を大きくする成分であり、必須ではないが必要に応じて含有することができる。 ZrO_2 を含有する場合、5%以下の範囲が好ましく、4%以下の範囲がより好ましく、3%以下の範囲がさらに好ましい。 ZrO_2 が5%超では溶融性が悪化して未溶融物としてガラス中に残る場合がある。典型的には含有しない。

【0063】

10

20

30

40

50

本発明の化学強化用ガラスは、好適な形態として以下に述べる2つの実施形態（第1の実施形態、第2の実施形態）がある。

【0064】

第1の実施形態のガラス（化学強化用ガラス）について説明する。第1の実施形態のガラスは、化学強化用ガラスに係るものであり、その組成について、特に断らない限りモル百分率表示含有量を用いて説明する。

【0065】

第1の実施形態の化学強化用ガラスは、下記酸化物基準のモル百分率表示で、 SiO_2 を55～80%、 Al_2O_3 を3～16%、 B_2O_3 を0～12%、 Na_2O を5～20%、 K_2O を0～15%、 MgO を0～15%、 CaO を0～3%、 RO （Rは、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn）を0～18%、着色成分（Co、Mn、Fe、Ni、Cu、Cr、V、Biの酸化物からなる群より選択される少なくとも一つの金属酸化物）を0.1～7%含有する。
10

【0066】

SiO_2 はガラスの骨格を構成する成分であり必須である。55%未満ではガラスとしての安定性が低下する、または耐候性が低下する。好ましくは58%以上である。より好ましくは60%以上である。 SiO_2 が80%超ではガラスの粘性が増大し溶融性が著しく低下する。好ましくは75%以下、典型的には70%以下である。

【0067】

Al_2O_3 はガラスの耐候性および化学強化特性を向上させる成分であり、必須である。3%未満では耐候性が低下する。好ましくは4%以上、典型的には5%以上である。 Al_2O_3 が16%超ではガラスの粘性が高くなり均質な溶融が困難になる。好ましくは15%以下、より好ましくは14%以下、典型的には12%以下である。
20

【0068】

B_2O_3 はガラスの耐候性を向上させる成分であり、必須ではないが必要に応じて含有することができる。 B_2O_3 を含有する場合、4%未満では耐候性向上について有意な効果が得られないおそれがある。好ましくは5%以上であり、典型的には6%以上である。

B_2O_3 が12%超では揮散による脈理が発生し、歩留まりが低下するおそれがある。好ましくは11%以下、典型的には10%以下である。

【0069】

Na_2O はガラスの溶融性を向上させる成分であり、またイオン交換により表面圧縮応力層を形成させるため、必須である。5%未満では溶融性が悪く、またイオン交換により所望の表面圧縮応力層を形成することが困難となる。好ましくは7%以上、典型的には8%以上である。 Na_2O が20%超では耐候性が低下する。好ましくは16%以下、典型的には15%以下である。
30

【0070】

K_2O は溶融性を向上させる成分であるとともに、化学強化におけるイオン交換速度を大きくする作用があるため、必須ではないが含有することができる成分である。 K_2O を含有する場合、0.01%未満では溶融性向上について有意な効果が得られない、またはイオン交換速度向上について有意な効果が得られないおそれがある。典型的には0.3%以上である。 K_2O が15%超では耐候性が低下する。好ましくは10%以下、典型的には8%以下である。
40

【0071】

MgO は溶融性を向上させる成分であり、必須ではないが必要に応じて含有することができる。 MgO を含有する場合、3%未満では溶融性向上について有意な効果が得られないおそれがある。典型的には4%以上である。 MgO が15%超では耐候性が低下する。好ましくは13%以下、典型的には12%以下である。

【0072】

CaO は溶融性を向上させる成分であり、必要に応じて含有することができる。 CaO を含有する場合、0.01%未満では溶融性向上について有意な効果が得られない。典型
50

的には0.1%以上である。CaOが3%超では化学強化特性が低下する。好ましくは1%以下、典型的には0.5%以下であり、実質的に含有しないことが好ましい。

【0073】

RO (Rは、Mg、Ca、Sr、Ba、Znを表す)は溶融性を向上させる成分であり、必須ではないが必要に応じていずれか1種以上を含有することができる。その場合ROの含有量の合計RO (Rは、Mg、Ca、Sr、Ba、Znを表す)が1%未満では溶融性が低下するおそれがある。好ましくは3%以上、典型的には5%以上である。RO (Rは、Mg、Ca、Sr、Ba、Znを表す)が18%超では耐候性が低下する。好ましくは15%以下、より好ましくは13%以下、典型的には11%以下である。

【0074】

ZrO₂はイオン交換速度を大きくする成分であり、必須ではないが必要に応じて含有することができる。ZrO₂を含有する場合、5%以下の範囲が好ましく、4%以下の範囲がより好ましく、3%以下の範囲がさらに好ましい。ZrO₂が5%超では溶融性が悪化して未溶融物としてガラス中に残る場合がある。典型的には含有しない。

【0075】

着色成分は、上記したように、Co、Mn、Fe、Ni、Cu、Cr、V、Biの酸化物からなる群より選択される少なくとも一つの金属酸化物からなるものであり、必須成分である。これらの着色成分は、その合計の含有量が0.1~7%であれば、これらのうちのいづれかを含有していればよいが、各々の含有量としては、0.01%未満では、着色成分としての効果を十分に得られない。好ましくは0.1%以上、より好ましくは0.2%以上である。また、各々の含有量が6%超では、ガラスが不安定となり失透を生じる。好ましくは5%以下、より好ましくは4%以下である。

【0076】

Fe₂O₃はガラスを濃色に着色するための成分であり、本発明において用いることが好ましい成分である。Fe₂O₃を含有する場合、Fe₂O₃で表した全鉄含有量が1.5%未満では、所望とする黒色のガラスが得られないおそれがある。好ましくは2%以上、より好ましくは3%以上である、Fe₂O₃が6%超では、ガラスが不安定となり失透を生じる。好ましくは5%以下、より好ましくは4%以下である。

【0077】

この全鉄のうちの、Fe₂O₃で換算した2価の鉄の含有量の割合(鉄レドックス)が10~50%、特に15~40%であることが好ましい。20~30%であるともっとも好ましい。鉄レドックスが10%より低いとSO₃を含有する場合その分解が進まず、期待する清澄効果が得られないおそれがある。50%より高いと清澄前にSO₃の分解が進みすぎて期待する清澄効果が得られない、あるいは、泡の発生源となり泡個数が増加するおそれがある。

【0078】

本明細書では、全鉄をFe₂O₃に換算したものをFe₂O₃の含有量として表記している。鉄レドックスは、メスバウアー分光法によりFe₂O₃に換算した全鉄中の、Fe₂O₃に換算した2価の鉄の割合を%表示で示すことができる。具体的には、放射線源(⁵⁷Co)、ガラス試料(上記ガラスブロックから切断、研削、鏡面研磨した3~7mm厚のガラス平板)、検出器(LND社製45431)を直線上に配置する透過光学系での評価を行う。光学系の軸方向に対して放射線源を運動させ、ドップラー効果による線のエネルギー変化を起こす。

そして室温で得られたメスバウアー吸収スペクトルを用いて、全鉄に対する2価の鉄の割合と全鉄に対する3価の鉄の割合を算出し、全鉄に対する2価のFeの割合を鉄レドックスとする。

【0079】

また、本実施形態の化学強化用ガラスは、Fe₂O₃で表した全鉄含有量が0.005%以上1.5%未満であってもよい。

Fe₂O₃を1.5%未満とすることで、化学強化処理によるガラス表層のNa₂Oと

10

20

30

40

50

溶融塩中の K_2O とのイオン交換が進行し易く、表面圧縮応力層を十分な深さまで形成することができる。好ましくは 1.2% 以下、より好ましくは 1.0% 以下である。一方、 Fe_2O_3 が 0.005% 未満では、所望とする黒色のガラスが得られない。好ましくは 0.01% 以上、より好ましくは 0.012% 以上である。

【0080】

Co_3O_4 は、着色成分であるとともに、鉄との共存下において脱泡効果を奏するため、本発明において用いることが好ましい成分である。すなわち、高温状態で 3 値の鉄が 2 値の鉄となる際に放出される O_2 泡を、コバルトが酸化される際に吸収するため、結果として O_2 泡が削減され、脱泡効果が得られる。

さらに、 Co_3O_4 は、 SO_3 と共に存在することにより清澄作用をより高める成分である。すなわち、たとえばボウ硝 (Na_2SO_4) を清澄剤として使用する場合、 SO_3 $SO_2 + 1/2 O_2$ の反応を進めることで、ガラスからの泡抜けが良くなるため、ガラス中の酸素分圧は低い方が好ましい。鉄を含むガラスにおいて、コバルトが共添加されることで、鉄の還元により生じる酸素の放出を、コバルトの酸化により抑制することができ、 SO_3 の分解が促進される。このため、泡欠点の少ないガラスを作製することができる。

【0081】

また、化学強化のためにアルカリ金属を比較的多量に含むガラスは、ガラスの塩基性度が高くなるため、 SO_3 が分解しにくく、清澄効果が低下する。このように、 SO_3 が分解しにくい化学強化用ガラスにおいて、鉄を含むものでは、コバルトは、 SO_3 の分解を促進するため、脱泡効果の促進に特に有効である。このような清澄作用を発現させるためには、 Co_3O_4 は 0.1% 以上とされ、好ましくは 0.2% 以上、典型的には 0.3% 以上である。1% 超では、ガラスが不安定となり失透を生じる。好ましくは 0.8% 以下、より好ましくは 0.6% 以下である。

【0082】

Co_3O_4 の含有量と Fe_2O_3 の含有量とのモル比、すなわち、 Co_3O_4 / Fe_2O_3 の含有量比が 0.01 未満であると前記の脱泡効果が得られなくなるおそれがある。好ましくは 0.05 以上、典型的には 0.1 以上である。 Co_3O_4 / Fe_2O_3 比が 0.5 超であると、逆に泡の発生源となり、ガラスの溶け落ちが遅くなったり、泡個数を増加するおそれがあるため、別途清澄剤を用いる等の対応が必要となる。好ましくは 0.3 以下、より好ましくは 0.2 以下である。

【0083】

NiO は、ガラスを所望の黒色に着色するための着色成分であり、本発明において用いることが好ましい成分である。 NiO を含有する場合、0.05% 未満では、着色成分としての効果を十分に得られないおそれがある。好ましくは 0.1% 以上、より好ましくは 0.2% 以上である。 NiO が 6% 超では、ガラスの色調の明度が過度に高くなり、所望の黒色の色調が得られない。また、ガラスが不安定となり失透を生じる。好ましくは 5% 以下、より好ましくは 4% 以下である。

【0084】

また、本実施形態の化学強化用ガラスは、 NiO が 0.05% 未満であってもよい。 NiO が 0.05% 以上であると、化学強化処理後のガラス破損の原因となる、 NiS 等の異物の生成が抑制されないおそれがある。好ましくは 0.03% 以下、より好ましくは 0.02% 以下である。

【0085】

CuO は、着色成分であり、必須ではないが必要に応じて含有することができる。また、 CuO は、ガラスに含有させることによりメタメリズム（条件等色）を低くする効果を奏する成分であり、必須ではないが必要に応じて含有することができる。

【0086】

メタメリズムとは、外光色による、色調または外観色の色変化の度合いを示す指標で、CIE (国際照明委員会) により規格化された $L^* a^* b^*$ 表色系を用いて定義することができる。このメタメリズムが低い程、外光色による色調または外観色の色変化の度合い

10

20

30

40

50

が小さいことになる。例えば、ガラスのメタメリズムが高い場合には、外部の光源により色調が大きく異なったものとなり、室内におけるガラスの色調と屋外におけるガラスの色調とが大きく異なることになる。

【0087】

本発明の化学強化用ガラスは、CuOを含有することにより、下記式(I)で定義される a^* の絶対値および下記式(II)で定義される b^* の絶対値が共に2以下のものを得られ易くなる。これにより、室内におけるガラスの反射色調と屋外におけるガラスの反射色調との相違を小さくすることができる。

(i) $L^* a^* b^*$ 表色系のD65光源による反射光の色度 a^* とF2光源による反射光の色度 a^* との差 a^*

$$a^* = a^* \text{ 値 (D65光源)} - a^* \text{ 値 (F2光源)} \quad \dots \quad (I)$$

(ii) $L^* a^* b^*$ 表色系のD65光源による反射光の色度 b^* とF2光源による反射光の色度 b^* との差 b^*

$$b^* = b^* \text{ 値 (D65光源)} - b^* \text{ 値 (F2光源)} \quad \dots \quad (II)$$

【0088】

CuOを含有する場合、0.05%未満では、色調の調整やメタメリズム抑制について有意な効果が得られないおそれがある。好ましくは0.2%以上であり、典型的には0.5%以上である。CuOが3%超ではガラスが不安定になり、失透が生じるおそれがある。好ましくは2.5%以下、典型的には2%以下である。

【0089】

なお、Fe₂O₃についても、CuOと同様にガラスに含有することによりメタメリズム(条件等色)を低くする効果がある。メタメリズムについて有意な効果が得られるFe₂O₃の含有量は、好ましくは0.05~2%であり、典型的には0.3~1.5%である。

【0090】

MnO、MnO₂、Cu₂O、Cr₂O₃、V₂O₅、Bi₂O₃は、着色成分であり、必須ではないが、これらの着色成分の少なくとも一種を、必要に応じて含有することができる。これらの着色成分を含有する場合、各々の含有量が0.01%未満では、着色成分としての効果を十分に得られない。好ましくは0.1%以上、より好ましくは0.2%以上である。また、各々の含有量が6%超では、ガラスが不安定となり失透を生じる。好ましくは5%以下、より好ましくは4%以下である。

【0091】

(SiO₂+Al₂O₃+B₂O₃)/(R'₂O+CaO+SrO+BaO+Fe₂O₃+Co₃O₄)はガラスのネットワークを形成する網目状酸化物の合計量と主たる修飾酸化物の合計量との比率を示すものである。なお、R'₂Oとは、全てのR'₂O成分の含量、すなわち、「Na₂O+K₂O+Li₂O」を示すものである。この比が3未満であると化学強化処理後に圧痕をつけた時の破壊する確率が大きくなるおそれがある。好ましくは3.6以上、典型的には4以上である。この比が6超であると、ガラスの粘性が増大し溶融性が低下する。好ましくは5.5以下、より好ましくは5以下である。

【0092】

SO₃は清澄剤として作用する成分であり、必須ではないが必要に応じて含有することができる。SO₃を含有する場合0.005%未満では期待する清澄作用が得られない。好ましくは0.01%以上、より好ましくは0.02%以上である。0.03%以上がもっとも好ましい。また0.5%超では逆に泡の発生源となり、ガラスの溶け落ちが遅くなったり、泡個数が増加するおそれがある。好ましくは0.3%以下、より好ましくは0.2%以下である。0.1%以下がもっとも好ましい。

【0093】

SnO₂は清澄剤として作用する成分であり、必須ではないが必要に応じて含有することができる。SnO₂を含有する場合、0.005%未満では期待する清澄作用が得られない。好ましくは0.01%以上、より好ましくは0.05%以上である。また1%超で

10

20

30

40

50

は逆に泡の発生源となり、ガラスの溶け落ちが遅くなったり、泡個数が増加するおそれがある。好ましくは0.8%以下、より好ましくは0.5%以下である。0.3%以下がもっとも好ましい。

【0094】

TiO₂は耐候性を向上させる成分であるとともに、ガラスの色調を調整する色補正成分であり、必須ではないが必要に応じて含有することができる。TiO₂を含有する場合、0.005%未満では耐候性向上について有意な効果が得られないおそれがある。また、色補正効果を十分に得られず、黒色系のガラスにおいて、例えば青味がかかった黒、または褐色がかかった黒の色調に呈色するのを十分に防止できないおそれがある。好ましくは0.01%以上であり、典型的には0.1%以上である。TiO₂が1%超ではガラスが不安定になり、失透が生じるおそれがある。好ましくは0.8%以下、典型的には0.6%以下である。10

【0095】

Li₂Oは溶融性を向上させるための成分であり、必須ではないが必要に応じて含有することができる。Li₂Oを含有する場合、1%未満では溶融性向上について有意な効果が得られないおそれがある。好ましくは3%以上であり、典型的には6%以上である。Li₂Oが15%超では耐候性が低下するおそれがある。好ましくは10%以下、典型的には5%以下である。

【0096】

SrOは溶融性を向上させるための成分であり、必須ではないが必要に応じて含有することができる。SrOを含有する場合、1%未満では溶融性向上について有意な効果が得られないおそれがある。好ましくは3%以上であり、典型的には6%以上である。SrOが15%超では耐候性や化学強化特性が低下するおそれがある。好ましくは12%以下、典型的には9%以下である。20

【0097】

BaOは溶融性を向上させるための成分であり、必須ではないが必要に応じて含有することができる。BaOを含有する場合、1%未満では溶融性向上について有意な効果が得られないおそれがある。好ましくは3%以上であり、典型的には6%以上である。BaOが15%超では耐候性や化学強化特性が低下するおそれがある。好ましくは12%以下、典型的には9%以下である。30

【0098】

ZnOは溶融性を向上させるための成分であり、必須ではないが必要に応じて含有することができる。ZnOを含有する場合、1%未満では溶融性向上について有意な効果が得られないおそれがある。好ましくは3%以上であり、典型的には6%以上である。ZnOが15%超では耐候性が低下するおそれがある。好ましくは12%以下、典型的には9%以下である。

【0099】

CeO₂、Er₂O₃、Nd₂O₃、SeO₂は、ガラスの色調を調整する色補正成分であり、必須ではないが、これら色補正成分の中の少なくとも一種を、必要に応じて含有することができる。40

これらの色補正成分を含有する場合、各々の含有量が0.01%未満では、可視域の波長域内での光の吸収特性の差異を低減して、所望の黒色に色補正する効果を十分に得られず、例えば青味がかかった黒、または褐色がかかった黒の色調に呈色するのを十分に防止できないおそれがある。これら色補正成分の各々の含有量は、好ましくは0.05%以上であり、典型的には0.1%以上である。色補正成分の各々の含有量が2%を超えると、ガラスが不安定となり失透を生じるおそれがある。

【0100】

なお、上述した色補正成分は、各ガラスの母体となる組成に応じて、その種類や量を適宜選択して用いることができる。

【0101】

10

20

30

40

50

上記した色補正成分としては、 TiO_2 、 CeO_2 、 Er_2O_3 、 Nd_2O_3 、 SeO_2 の合計の含有量が0.005~2%であることが好ましい。 TiO_2 、 CeO_2 、 Er_2O_3 、 Nd_2O_3 、 SeO_2 の合計の含有量を0.005%以上とすることで、可視域の波長域内での光の吸収特性の差異を低減でき、褐色や青色を呈することのない、いわゆる漆黒の黒の色調を有するガラスを得ることができる。また、上記の色補正成分の含有量を2%以下とすることで、ガラスが不安定となり失透を生じるのを抑制することができる。上記の色補正成分の合計の含有量は、より好ましくは0.01~1.8%であり、さらには0.05~1.5%である。

【0102】

上記した第1の実施形態のガラスとしては、例えば、下記酸化物基準のモル百分率表示で、 SiO_2 を60~80%、 Al_2O_3 を3~15%、 Na_2O を5~15%、 K_2O を0~4%、 MgO を0~15%、 CaO を0~3%、 RO (Rは、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn)を0~18%、 Fe_2O_3 を1.5~6%、 Co_3O_4 を0.1~1%含有するもの、または下記酸化物基準のモル百分率表示で、 SiO_2 を55~75%、 Al_2O_3 を8~16%、 B_2O_3 を4~12%、 Na_2O を7~16%、 K_2O を0~4%、 MgO を0~3%、 CaO を0~3%、 RO (Rは、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn)を0~5%、 Fe_2O_3 を1.5~6%、 Co_3O_4 を0.1~1%含有するものを好適に用いることができる。

【0103】

次に、第2の実施形態の化学強化用ガラスについて説明する。以下の本発明の第2の実施形態の化学強化用ガラスの組成について、特に断らない限りモル百分率表示含有量を用いて説明する。

【0104】

第2の実施形態の化学強化用ガラスは、下記酸化物基準のモル百分率表示で、 SiO_2 を55~80%、 Al_2O_3 を0.25~5%、 B_2O_3 を0~12%、 Na_2O を5~20%、 K_2O を0~8%、 MgO を0~15%、 CaO を5~15%、 RO (Rは、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn)を0~25%、着色成分(Co、Mn、Fe、Ni、Cu、Cr、V、Biの酸化物からなる群より選択される少なくとも一つの金属酸化物)を0.1~7%含有する。

【0105】

SiO_2 はガラスの骨格を構成する成分であり必須である。55%未満ではガラスとしての安定性が低下する、または耐候性が低下する。好ましくは58%以上である。より好ましくは60%以上である。 SiO_2 が80%超ではガラスの粘性が増大し溶融性が著しく低下する。好ましくは75%以下、典型的には70%以下である。

【0106】

Al_2O_3 はガラスの耐候性および化学強化特性を向上させる成分であり、必須である。0.25%未満では耐候性が低下する。好ましくは0.3%以上、典型的には0.5%以上である。 Al_2O_3 が5%超ではガラスの粘性が高くなり均質な溶融が困難になる。好ましくは4.5%以下、典型的には4%以下である。

【0107】

B_2O_3 はガラスの耐候性を向上させる成分であり、必須ではないが必要に応じて含有することができる。 B_2O_3 を含有する場合、4%未満では耐候性向上について有意な効果が得られないおそれがある。好ましくは5%以上であり、典型的には6%以上である。

B_2O_3 が12%超では揮散による脈理が発生し、歩留まりが低下するおそれがある。好ましくは11%以下、典型的には10%以下である。

【0108】

Na_2O はガラスの溶融性を向上させる成分であり、またイオン交換により表面圧縮応力層を形成させるため、必須である。5%未満では溶融性が悪く、またイオン交換により所望の表面圧縮応力層を形成することが困難となる。好ましくは7%以上、典型的には8%以上である。 Na_2O が20%超では耐候性が低下する。好ましくは18%以下、典型

10

20

30

40

50

的には 16 % 以下である。

【0109】

K₂O は溶融性を向上させる成分であるとともに、化学強化におけるイオン交換速度を大きくする作用があるため、必須ではないが含有することが好ましい成分である。K₂O を含有する場合、0.01 % 未満では溶融性向上について有意な効果が得られない、またはイオン交換速度向上について有意な効果が得られないおそれがある。典型的には 0.3 % 以上である。K₂O が 8 % 超では耐候性が低下する。好ましくは 7 % 以下、典型的には 6 % 以下である。

【0110】

MgO は溶融性を向上させる成分であり、必須ではないが必要に応じて含有することができる。MgO を含有する場合、3 % 未満では溶融性向上について有意な効果が得られないおそれがある。典型的には 4 % 以上である。MgO が 15 % 超では耐候性が低下する。好ましくは 13 % 以下、典型的には 12 % 以下である。

【0111】

CaO は溶融性を向上させる成分であり、必須である。5 % 未満では溶融性向上について有意な効果が得られない。典型的には 6 % 以上である。CaO が 15 % 超では化学強化特性が低下する。好ましくは 14 % 以下、典型的には 13 % 以下である。

【0112】

RO (R は、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn) は溶融性を向上させる成分であり、必須ではないが必要に応じていずれか 1 種以上を含有することができる。その場合 RO の含有量の合計 RO (R は、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn) が 1 % 未満では溶融性が低下するおそれがある。好ましくは 3 % 以上、典型的には 5 % 以上である。RO (R は、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn) が 25 % 超では耐候性が低下する。好ましくは 20 % 以下、より好ましくは 18 % 以下、典型的には 16 % 以下である。

【0113】

ZrO₂ はイオン交換速度を大きくする成分であり、必須ではないが必要に応じて含有することができる。ZrO₂ を含有する場合、5 % 以下の範囲が好ましく、4 % 以下の範囲がより好ましく、3 % 以下の範囲がさらに好ましい。ZrO₂ が 5 % 超では溶融性が悪化して未溶融物としてガラス中に残る場合がある。典型的には含有しない。

【0114】

着色成分は、上記したように、Co、Mn、Fe、Ni、Cu、Cr、V、Bi の酸化物からなる群より選択される少なくとも一つの金属酸化物からなるものであり、必須成分である。これらの着色成分は、その合計の含有量が 0.1 ~ 7 % であれば、これらのうちのいずれかを含有していればよいが、各々の含有量としては、0.01 % 未満では、着色成分としての効果を十分に得られない。好ましくは 0.1 % 以上、より好ましくは 0.2 % 以上である。また、各々の含有量が 6 % 超では、ガラスが不安定となり失透を生じる。好ましくは 5 % 以下、より好ましくは 4 % 以下である。

【0115】

Fe₂O₃ はガラスを濃色に着色するための成分であり、本発明において用いることが好ましい成分である。Fe₂O₃ を含有する場合、Fe₂O₃ で表した全鉄含有量が 1.5 % 未満では、所望とする黒色のガラスが得られない。好ましくは 2 % 以上、より好ましくは 3 % 以上である、Fe₂O₃ が 6 % 超では、ガラスが不安定となり失透を生じる。好ましくは 5 % 以下、より好ましくは 4 % 以下である。

【0116】

この全鉄のうちの、Fe₂O₃ で換算した 2 倍の鉄の含有量の割合（鉄レドックス）が 10 ~ 50 %、特には 15 ~ 40 % であることが好ましい。20 ~ 30 % であるともっとも好ましい。鉄レドックスが 10 % より低いと SO₃ を含有する場合その分解が進まず、期待する清澄効果が得られないおそれがある。50 % より高いと清澄前に SO₃ の分解が進みすぎて期待する清澄効果が得られない、あるいは、泡の発生源となり泡個数が増加するおそれがある。

10

20

30

40

50

【0117】

なお、本明細書では、全鉄を Fe_2O_3 に換算したものを Fe_2O_3 の含有量として表記している。鉄レドックスは、メスバウアー分光法により Fe_2O_3 に換算した全鉄中の、 Fe_2O_3 に換算した2価の鉄の割合を%表示で示すことができる。具体的には、放射線源 (^{57}Co)、ガラス試料（上記ガラスブロックから切断、研削、鏡面研磨した3~7mm厚のガラス平板）、検出器（LND社製45431）を直線上に配置する透過光学系での評価を行う。光学系の軸方向に対して放射線源を運動させ、ドップラー効果による線のエネルギー変化を起こす。

そして室温で得られたメスバウアー吸収スペクトルを用いて、全鉄に対する2価の鉄の割合と全鉄に対する3価の鉄の割合を算出し、全鉄に対する2価のFeの割合を鉄レドックスとする。
10

【0118】

また、本実施形態の化学強化用ガラスは、 Fe_2O_3 で表した全鉄含有量が0.005%以上1.5%未満であってもよい。

Fe_2O_3 を1.5%未満とすることで、化学強化処理によるガラス表層の Na_2O と溶融塩中の K_2O とのイオン交換が進行し易く、表面圧縮応力層を十分な深さまで形成することができる。好ましくは1.2%以下、より好ましくは1.0%以下である。一方、 Fe_2O_3 が0.005%未満では、所望とする黒色のガラスが得られない。好ましくは0.01%以上、より好ましくは0.012%以上である。

【0119】

Co_3O_4 は、着色成分であるとともに、鉄との共存下において脱泡効果を奏するため、本発明において用いることが好ましい成分である。すなわち、高温状態で3価の鉄が2価の鉄となる際に放出される O_2 泡を、コバルトが酸化される際に吸収するため、結果として O_2 泡が削減され、脱泡効果が得られる。

さらに、 Co_3O_4 は、 SO_3 と共に存在することにより清澄作用をより高める成分である。すなわち、たとえばボウ硝 (Na_2SO_4) を清澄剤として使用する場合、 $\text{SO}_3 + \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2$ の反応を進めることで、ガラスからの泡抜けが良くなるため、ガラス中の酸素分圧は低い方が好ましい。鉄を含むガラスにおいて、コバルトが共添加されることで、鉄の還元により生じる酸素の放出を、コバルトの酸化により抑制することができ、 SO_3 の分解が促進される。このため、泡欠点の少ないガラスを作製することができる。
30

【0120】

また、化学強化のためにアルカリ金属を比較的多量に含むガラスは、ガラスの塩基性度が高くなるため、 SO_3 が分解しにくく、清澄効果が低下する。このように、 SO_3 が分解しにくい化学強化用ガラスにおいて、鉄を含むものでは、コバルトの添加により、 SO_3 の分解が促進されるため、脱泡効果の促進に特に有効である。このような清澄作用を発現させるためには、 Co_3O_4 は0.1%以上とされ、好ましくは0.2%以上、典型的には0.3%以上である。1%超では、ガラスが不安定となり失透を生じる。好ましくは0.8%以下、より好ましくは0.6%以下である。

【0121】

Co_3O_4 の含有量と Fe_2O_3 の含有量とのモル比、すなわち、 $\text{Co}_3\text{O}_4 / \text{Fe}_2\text{O}_3$ の含有量比が0.01未満であると前記の脱泡効果が得られなくなるおそれがある。好ましくは0.05以上、典型的には0.1以上である。 $\text{Co}_3\text{O}_4 / \text{Fe}_2\text{O}_3$ 比が0.5超であると、逆に泡の発生源となり、ガラスの溶け落ちが遅くなったり、泡個数を増加するおそれがあるため、別途清澄剤を用いる等の対応が必要となる。好ましくは0.3以下、より好ましくは0.2以下である。
40

【0122】

NiO は、ガラスを所望の黒色に着色するための着色成分であり、本発明において用いることが好ましい成分である。 NiO を含有する場合、0.05%未満では、着色成分としての効果を十分に得られない。好ましくは0.1%以上、より好ましくは0.2%以上である。 NiO が6%超では、ガラスの色調の明度が過度に高くなり、所望の黒色の色調
50

が得られない。また、ガラスが不安定となり失透を生じる。好ましくは5%以下、より好ましくは4%以下である。

【0123】

また、本実施形態の化学強化用ガラスは、NiOが0.05%未満であってもよい。NiOが0.05%以上であると、化学強化処理後のガラス破損の原因となる、NiS等の異物の生成が抑制されないおそれがある。好ましくは0.03%以下、より好ましくは0.02%以下である。

【0124】

CuOは、着色成分であり、必須ではないが必要に応じて含有することができる。また、CuOは、ガラスに含有させることによりメタメリズム（条件等色）を低くする効果を奏する成分であり、必須ではないが必要に応じて含有することができる。10

【0125】

メタメリズムとは、外光色による、色調または外観色の色変化の度合いを示す指標で、CIE（国際照明委員会）により規格化されたL*a*b*表色系を用いて定義することができる。このメタメリズムが低い程、外光色による色調または外観色の色変化の度合いが小さいことになる。例えば、ガラスのメタメリズムが高い場合には、外部の光源により色調が大きく異なったものとなり、室内におけるガラスの色調と屋外におけるガラスの色調とが大きく異なることになる。

【0126】

本発明の化学強化用ガラスは、CuOを含有することにより、下記式(I)で定義されるa*の絶対値および下記式(II)で定義されるb*の絶対値が共に2以下のものを得られ易くなる。これにより、室内におけるガラスの反射色調と屋外におけるガラスの反射色調との相違を小さくすることができる。20

(i) L*a*b*表色系のD65光源による反射光の色度a*とF2光源による反射光の色度a*との差 a*

$$a^* = a^* \text{ 値 (D65光源)} - a^* \text{ 値 (F2光源)} \quad \dots \quad (I)$$

(ii) L*a*b*表色系のD65光源による反射光の色度b*とF2光源による反射光の色度b*との差 b*

$$b^* = b^* \text{ 値 (D65光源)} - b^* \text{ 値 (F2光源)} \quad \dots \quad (II)$$

【0127】

CuOを含有する場合、0.05%未満では、色調の調整やメタメリズム抑制について有意な効果が得られないおそれがある。好ましくは0.2%以上であり、典型的には0.5%以上である。CuOが3%超ではガラスが不安定になり、失透が生じるおそれがある。好ましくは2.5%以下、典型的には2%以下である。30

【0128】

なお、Fe₂O₃についても、CuOと同様にガラスに含有することによりメタメリズム（条件等色）を低くする効果がある。メタメリズムについて有意な効果が得られるFe₂O₃の含有量は、好ましくは0.05~2%であり、典型的には0.3~1.5%である。

【0129】

MnO、MnO₂、CuO、Cu₂O、Cr₂O₃、V₂O₅、Bi₂O₃は、着色成分であり、必須ではないが、これらの着色成分の少なくとも一種を、必要に応じて含有することができる。これらの着色成分を含有する場合、各々の含有量が0.01%未満では、着色成分としての効果を十分に得られない。好ましくは0.1%以上、より好ましくは0.2%以上である。また、各々の含有量が6%超では、ガラスが不安定となり失透を生じる。好ましくは5%以下、より好ましくは4%以下である。40

【0130】

(SiO₂ + Al₂O₃ + B₂O₃) / (R'₂O + CaO + SrO + BaO + Fe₂O₃ + Co₃O₄)はガラスのネットワークを形成する網目状酸化物の合計量と主たる修飾酸化物の合計量との比率を示すものである。なお、R'₂Oとは、全てのR'₂O50

成分の含量、すなわち、「 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}$ 」を示すものである。この比が3未満であると化学強化処理後に圧痕をつけた時の破壊する確率が大きくなるおそれがある。好ましくは3.6以上、典型的には4以上である。この比が6超であると、ガラスの粘性が増大し溶融性が低下する。好ましくは5.5以下、より好ましくは5以下である。

【0131】

SO_3 は清澄剤として作用する成分であり、必須ではないが必要に応じて含有することができる。 SO_3 を含有する場合0.005%未満では期待する清澄作用が得られない。好ましくは0.01%以上、より好ましくは0.02%以上である。0.03%以上がもっとも好ましい。また0.5%超では逆に泡の発生源となり、ガラスの溶け落ちが遅くなったり、泡個数が増加するおそれがある。好ましくは0.3%以下、より好ましくは0.2%以下である。0.1%以下がもっとも好ましい。

【0132】

SnO_2 は清澄剤として作用する成分であり、必須ではないが必要に応じて含有することができる。 SnO_2 を含有する場合、0.005%未満では期待する清澄作用が得られない。好ましくは0.01%以上、より好ましくは0.05%以上である。また1%超では逆に泡の発生源となり、ガラスの溶け落ちが遅くなったり、泡個数が増加するおそれがある。好ましくは0.8%以下、より好ましくは0.5%以下である。0.3%以上がもっとも好ましい。

【0133】

TiO_2 は耐候性を向上させる成分であるとともに、ガラスの色調を調整する色補正成分であり、必須ではないが必要に応じて含有することができる。 TiO_2 を含有する場合、0.005%未満では耐候性向上について有意な効果が得られないおそれがある。また、色補正効果を十分に得られず、黒色系のガラスにおいて、例えば青味がかかった黒、または褐色がかかった黒の色調に呈色するのを十分に防止できないおそれがある。好ましくは0.01%以上であり、典型的には0.1%以上である。 TiO_2 が1%超ではガラスが不安定になり、失透が生じるおそれがある。好ましくは0.8%以下、典型的には0.6%以下である。

【0134】

Li_2O は溶融性を向上させるための成分であり、必須ではないが必要に応じて含有することができる。 Li_2O を含有する場合、1%未満では溶融性向上について有意な効果が得られないおそれがある。好ましくは3%以上であり、典型的には6%以上である。 Li_2O が1.5%超では耐候性が低下するおそれがある。好ましくは10%以下、典型的には5%以下である。

【0135】

SrO は溶融性を向上させるための成分であり、必須ではないが必要に応じて含有することができる。 SrO を含有する場合、1%未満では溶融性向上について有意な効果が得られないおそれがある。好ましくは3%以上であり、典型的には6%以上である。 SrO が1.5%超では耐候性や化学強化特性が低下するおそれがある。好ましくは12%以下、典型的には9%以下である。

【0136】

BaO は溶融性を向上させるための成分であり、必須ではないが必要に応じて含有することができる。 BaO を含有する場合、1%未満では溶融性向上について有意な効果が得られないおそれがある。好ましくは3%以上であり、典型的には6%以上である。 BaO が1.5%超では耐候性や化学強化特性が低下するおそれがある。好ましくは12%以下、典型的には9%以下である。

【0137】

ZnO は溶融性を向上させるための成分であり、必須ではないが必要に応じて含有することができる。 ZnO を含有する場合、1%未満では溶融性向上について有意な効果が得られないおそれがある。好ましくは3%以上であり、典型的には6%以上である。 ZnO が1.5%超では耐候性が低下するおそれがある。好ましくは12%以下、典型的には9%

以下である。

【0138】

CeO₂、Er₂O₃、Nd₂O₃、SeO₂は、ガラスの色調を調整する色補正成分であり、必須ではないが、これら色補正成分の中の少なくとも一種を、必要に応じて含有することができる。

これらの色補正成分を含有する場合、各々の含有量が0.01%未満では、可視域の波長域内での光の吸収特性の差異を低減して、所望の黒色に色補正する効果を十分に得られず、例えば青味がかった黒、または褐色がかった黒の色調に呈色するのを十分に防止できないおそれがある。これら色補正成分の各々の含有量は、好ましくは0.05%以上であり、典型的には0.1%以上である。色補正成分の各々の含有量が2%を超えると、ガラスが不安定となり失透を生じるおそれがある。10

【0139】

なお、上述した色補正成分は、各ガラスの母体となる組成に応じて、その種類や量を適宜選択して用いることができる。

【0140】

上記した色補正成分としては、TiO₂、CeO₂、Er₂O₃、Nd₂O₃、SeO₂の合計の含有量が0.005~2%であることが好ましい。TiO₂、CeO₂、Er₂O₃、Nd₂O₃、SeO₂の合計の含有量を0.005%以上とすることで、可視域の波長域内での光の吸収特性の差異を低減でき、褐色や青色を呈することのない、いわゆる漆黒の黒の色調を有するガラスを得ることができる。また、上記の色補正成分の含有量を2%以下とすることで、ガラスが不安定となり失透を生じるのを抑制することができる。上記の色補正成分の合計の含有量は、より好ましくは0.01~1.8%であり、さらに好ましくは0.05~1.5%である。20

【0141】

本発明の第1の実施形態、第2の実施形態とともに、ガラスの着色成分は本質的に鉄であるが、上記のように、本発明の目的を損なわない範囲で、Mn、Ni、Cu、Cr、V、Biの酸化物からなる群より選択された少なくとも一つの金属酸化物を含有してもよい。そのような成分を含有する場合、それら成分の含有量の合計は5%以下であることが好ましく、典型的には4%以下である。

【0142】

本発明の第1の実施形態、第2の実施形態とともに、Coは着色成分でもあり清澄剤でもある。ガラスの清澄剤としては、必要に応じてSO₃やSnO₂を用いてもよいが、本発明の目的を損なわない範囲で、Sb₂O₃、Cl、F、その他の成分を含有してもよい。そのような成分を含有する場合、それら成分の含有量の合計は1%以下であることが好ましく、典型的には0.5%以下である。なお、As₂O₃は、環境負荷物質であり、製造工程はもとより製品のライフサイクルを通じて環境に与える悪影響が懸念されるため含有しない。30

【0143】

本発明の化学強化用ガラスは、化学強化用ガラスを厚み1mmのガラス板にしたもののが鏡面仕上げ表面に、ビッカース圧子を用いて圧痕を形成した際の、クラックの発生率が50%となるビッカース圧子の押し込み荷重が150gf以上であることが好ましい。なお、厚み1mmのガラス板にしたものの鏡面仕上げ表面に、ビッカース圧子を用いて圧痕を形成した際の、クラックの発生率が50%となるビッカース圧子の荷重をCIL値という。CIL値は、175gf以上であることが好ましく、200gf以上であることがより好ましく、300gf以上であることがさらに好ましい。CIL値が150gf未満であると、化学強化処理前の製造工程や輸送の際に傷が入りやすく、また、化学強化処理を行ったとしても所望の強度が得られないことがある。40

なお、化学強化用ガラスを化学強化処理する方法としては、ガラス表面のNa₂Oと溶融塩中のK₂Oとをイオン交換できるものであれば特に限定されないが、典型的には後述する方法が適用可能である。50

【0144】

本発明の化学強化用ガラスは、下記式(I)で定義される a^* の絶対値および下記式(I I)で定義される b^* の絶対値が共に2以下であることが好ましい。これにより、メタメリズム(条件等色)を低くし、室内におけるガラスの反射色調と屋外におけるガラスの反射色調との相違を小さくすることができる。

(i) $L^* a^* b^*$ 表色系のD65光源による反射光の色度 a^* とF2光源による反射光の色度 a^* との差 a^*

$$a^* = a^* \text{ 値(D65光源)} - a^* \text{ 値(F2光源)} \cdots (I)$$

(ii) $L^* a^* b^*$ 表色系のD65光源による反射光の色度 b^* とF2光源による反射光の色度 b^* との差 b^*

$$b^* = b^* \text{ 値(D65光源)} - b^* \text{ 値(F2光源)} \cdots (I\ I)$$

【0145】

メタメリズムとは、外光色による、色調または外観色の色変化の度合いを示す指標で、CIE(国際照明委員会)により規格化された $L^* a^* b^*$ 表色系を用いて定義することができる。このメタメリズムが低い程、外光色による色調または外観色の色変化の度合いが小さいことになる。例えば、ガラスのメタメリズムが高い場合には、外部の光源により色調が大きく異なったものとなり、室内におけるガラスの色調と屋外におけるガラスの色調とが大きく異なることになる。

【0146】

化学強化用ガラスにおける a^* および b^* は、メタメリズムを低くするためには、共に絶対値で1.5以下が好ましく、共に絶対値で1.2以下がより好ましい。

【0147】

また、本発明の化学強化用ガラスは、波長380nm～780nmにおける吸光係数の最小値が1mm⁻¹以上であることが好ましい。電子機器の内部に設けられる表示装置の光源は、発光ダイオード、有機EL、CCFL等の白色光を発するもので構成される。そのため、電子機器の筐体として本発明の化学強化用ガラスを用いる際、これらの白色光がガラスを介して機器の外部に漏れることがないよう、波長380nm～780nmにおける吸光係数の最小値を1mm⁻¹以上とする必要がある。白色光は、蛍光体を用いて可視域の複数の波長の光を複合した上で白色として認識させるものである。そのため、ガラスの可視域の波長の吸光係数の最小値を1mm⁻¹以上とすることで、遮光手段を別途設けることなく白色光をガラス単体で吸収し、ガラスとして十分な遮光性を得る。

【0148】

ガラスの波長380nm～780nmにおける吸光係数の最小値が1mm⁻¹未満である場合、筐体用途として十分な厚みを備えたガラスであっても所望の遮光性が得られず、光がガラスを透過するおそれがある。また、ガラスが凹状、もしくは凸状に成形される際、厚みがもっとも薄い箇所において、光が透過するおそれがある。ガラスの厚みが薄い場合には、波長380nm～780nmにおけるガラスの吸光係数の最小値は2mm⁻¹以上とすることが好ましく、3mm⁻¹以上がより好ましく、4mm⁻¹以上がさらに好ましい。

【0149】

本発明における吸光係数の算出方法は、以下のとおりである。ガラス板の両面を鏡面研磨し、厚さ t を測定する。このガラス板の分光透過率 T を測定する(例えば、日本分光株式会社製、紫外可視近赤外分光光度計V-570を用いる)。そして、吸光係数 A を、 $T = 10^{-A} t$ の関係式を用いて算出する。

【0150】

また、本発明の化学強化用ガラスは、分光透過率曲線から算出される、波長600nmの吸光係数に対する波長550nmの吸光係数の相対値(以下に、この吸光係数の相対値を、「波長550nmの吸光係数/波長600nmの吸光係数」と示すことがある。)、及び、分光透過率曲線から算出される、波長600nmの吸光係数に対する波長450nmの吸光係数の相対値(以下に、この吸光係数の相対値を、「波長450nmの吸光係数

10

20

30

40

50

「波長 600 nm の吸光係数」と示すことがある。) が 0.7 ~ 1.2 の範囲内であることが好ましい。前述のとおり、ガラスの着色成分として上記所定のものを選択することと、黒色を呈するガラスが得られる。しかし、着色成分の種類や配合量によっては、黒色ではあるものの、例えば褐色がかったり、青味がかたりすることがある。他の色に見えない黒色、すなわち漆黒をガラスで表現するには、可視域の光の波長における吸光係数のばらつきが少ないガラス、つまり可視域の光を平均的に吸収するガラスが好ましい。

よって、前記吸光係数の相対値の範囲は、0.7 ~ 1.2 の範囲内とすることが好ましい。この範囲が、0.7 より小さいと、ガラスが青味がかかった黒色となるおそれがある。また、この範囲が、1.2 超であると、褐色や緑色がかかった黒色となるおそれがある。

【0151】

10

なお、吸光係数の相対値は、波長 450 nm の吸光係数 / 波長 600 nm の吸光係数、波長 550 nm の吸光係数 / 波長 600 nm の吸光係数の両方が前述の範囲内となることで、他の色に見えない黒色のガラスが得られることを意味する。

【0152】

また、本発明の化学強化用ガラスは、下記式(1)、(2)で示される吸光係数の相対値の変化量 $T(550/600)$ 、 $T(450/600)$ が絶対値で 5% 以下であることが好ましい。

$$T(550/600) (\%) = [\{ A(550/600) - B(550/600) \} / A(550/600)] \times 100 \quad \dots (1)$$

$$T(450/600) (\%) = [\{ A(450/600) - B(450/600) \} / A(450/600)] \times 100 \quad \dots (2)$$

20

【0153】

上記式(1)において、 $A(550/600)$ は、400W 高圧水銀ランプの光を 100 時間照射した後のガラスの分光透過率曲線から算出される、波長 550 nm における吸光係数と波長 600 nm における吸光係数との相対値であり、 $B(550/600)$ は、光照射前の前記ガラスの分光透過率曲線から算出される、波長 550 nm における吸光係数と波長 600 nm における吸光係数との相対値である。

また、上記式(2)において、 $A(450/600)$ は、400W 高圧水銀ランプの光を 100 時間照射した後のガラスの分光透過率曲線から算出される、波長 450 nm における吸光係数と波長 600 nm における吸光係数の相対値であり、 $B(450/600)$ は、光照射前の前記ガラスの分光透過率曲線から算出される、波長 450 nm における吸光係数と波長 600 nm における吸光係数の相対値である。

30

【0154】

なお、上記式(1)における「 $B(550/600)$ 」と「波長 550 nm の吸光係数 / 波長 600 nm の吸光係数」とは同義であり、上記式(2)における「 $B(450/600)$ 」と「波長 450 nm の吸光係数 / 波長 600 nm の吸光係数」とは同義である。

【0155】

上記した式(1)及び式(2)によって表される、吸光係数の相対値(「波長 550 nm の吸光係数 / 波長 600 nm の吸光係数」及び「波長 450 nm の吸光係数 / 波長 600 nm の吸光係数」)の変化量 $T(550/600)$ 及び $T(450/600)$ が、それぞれ上記範囲にあることで、光照射前後における、可視域の波長の光に対する吸収特性の変動を抑制でき、長期間にわたって、色調の変動の抑制されたガラスとができる。

40

【0156】

具体的には、例えば、上記式(1)において、 $A(550/600)$ は、両面を鏡面光学研磨した肉厚 0.8 mm のガラスの研磨面に、離間距離 15 cm で 400W 高圧水銀ランプの光を 100 時間照射した後のガラスの分光透過率曲線から算出される、波長 550 nm における吸光係数と波長 600 nm における吸光係数との相対値であり、 $B(550/600)$ は、光照射前の前記ガラスの分光透過率曲線から算出される、波長 550 nm における吸光係数と波長 600 nm における吸光係数との相対値である。

50

また、上記式(2)において、A(450/600)は、両面を鏡面光学研磨した肉厚0.8mmのガラスの研磨面に、離間距離15cmで400W高圧水銀ランプの光を100時間照射した後のガラスの分光透過率曲線から算出される、波長450nmにおける吸光係数と波長600nmにおける吸光係数との相対値であり、B(450/600)は、光照射前の前記ガラスの分光透過率曲線から算出される、波長450nmにおける吸光係数と波長600nmにおける吸光係数との相対値である。

【0157】

また、本発明の化学強化用ガラスは、波長380nm～780nmにおける吸光度の最小値が0.7以上とすることが好ましい。

電子機器の内部に設けられる表示装置の光源は、発光ダイオード、有機EL、CCFL等の白色光を発するもので構成される。そのため、電子機器の筐体として本発明の化学強化用ガラスを用いる際、これらの白色光がガラスを介して機器の外部に漏れることがないよう、波長380nm～780nmにおける吸光度の最小値を0.7以上とする必要がある。白色光は、蛍光体を用いて可視域の複数の波長の光を複合した上で白色として認識させるものである。そのため、ガラスの可視域の波長の吸光度を0.7以上とすることで、遮光手段を別途設けることなく白色光をガラス単体で吸収し、ガラスとして十分な遮光性を得る。

【0158】

ガラスの波長380nm～780nmにおける吸光度の最小値が0.7未満である場合、筐体用途として十分な厚みを備えたガラスであっても、所望の遮光性が得られず、光がガラスを透過するおそれがある。また、ガラスが凹状、もしくは凸状に成形される際、厚みがもっとも薄い箇所において、光が透過するおそれがある。波長380nm～780nmにおけるガラスの吸光度の最小値は0.9以上とすることが好ましく、1.2以上がより好ましく、1.5以上がさらに好ましい。

【0159】

本発明における吸光度の算出方法は、以下のとおりである。ガラス板の両面を鏡面研磨し、厚さ t を測定する。このガラス板の分光透過率 T を測定する(例えば、日本分光株式会社製、紫外可視近赤外分光光度計V-570を用いる)。そして、吸光度 A を $A = -\log_{10} T$ の関係式を用いて算出する。

【0160】

また、本発明の化学強化用ガラスは、電波透過性を備えることが好ましい。例えば、通信素子を機器に内蔵し、電波を用いて情報の送信もしくは受信を行う携帯電話等の筐体として化学強化用ガラスを適用する場合、この化学強化用ガラスが電波透過性を備えることで、ガラスの存在に起因する通信感度の低下が抑制される。本発明の化学強化用ガラスにおける電波透過性は、50MHz～3.0GHzの周波数範囲において誘電正接($\tan \delta$)の最大値が0.02以下であることが好ましい。好ましくは0.015以下であり、よりこのましくは0.01以下である。

【0161】

本発明の化学強化用ガラスの製造方法は特に限定されないが、たとえば種々の原料を適量調合し、約1500～1600℃に加熱し溶融した後、脱泡、攪拌などにより均質化し、周知の、ダウンドロー法、プレス法などによって板状等に成形するか、またはキャストしてブロック状に成形する。そして、徐冷後所望のサイズに切断し、必要に応じ研磨加工を施して、下記酸化物基準のモル百分率表示で、 SiO_2 を55～80%、 Al_2O_3 を0.25～1.6%、 B_2O_3 を0～1.2%、 Na_2O を5～20%、 K_2O を0～1.5%、 MgO を0～1.5%、 CaO を0～1.5%、 RO (Rは、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn)を0～2.5%、着色成分(Co、Mn、Fe、Ni、Cu、Cr、V、Biの酸化物からなる群より選択される少なくとも一つの金属酸化物)を0.1～7%含有する化学強化用ガラスを製造する。

【0162】

本発明の化学強化用ガラスの製造方法は、上述した実施形態に係る化学強化用ガラスを

10

20

30

40

50

製造することができる。

具体的には、例えば、本発明の化学強化用ガラスの製造方法により、上述した第1の実施形態に係る化学強化用ガラス、すなわち、下記酸化物基準のモル百分率表示で、 SiO_2 を55～80%、 Al_2O_3 を3～16%、 B_2O_3 を0～12%、 Na_2O を5～20%、 K_2O を0～15%、 MgO を0～15%、 CaO を0～3%、 RO (Rは、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn)を0～18%、着色成分(Co、Mn、Fe、Ni、Cu、Cr、V、Bi)の酸化物からなる群より選択される少なくとも一つの金属酸化物)を0.1～7%含有する化学強化用ガラスを製造することができる。また、本発明の化学強化用ガラスの製造方法により、上述した第2の実施形態に係る化学強化用ガラス、すなわち、下記酸化物基準のモル百分率表示で、 SiO_2 を55～80%、 Al_2O_3 を0.25～5%、 B_2O_3 を0～12%、 Na_2O を5～20%、 K_2O を0～8%、 MgO を0～15%、 CaO を5～15%、 RO (Rは、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn)を0～25%、着色成分(Co、Mn、Fe、Ni、Cu、Cr、V、Bi)の酸化物からなる群より選択される少なくとも一つの金属酸化物)を0.1～7%含有する化学強化用ガラスを製造することができる。
10

【0163】

化学強化処理の方法としては、ガラス表層の Na_2O と溶融塩中の K_2O とをイオン交換できるものであれば、特に限定されない。たとえば、加熱された硝酸カリウム(KNO_3)溶融塩にガラスを浸漬する方法が挙げられる。所望の表面圧縮応力を有する化学強化層(表面圧縮応力層)を、ガラス表面に形成するための条件は、ガラスの厚さによっても異なるが、400～550の KNO_3 溶融塩に、ガラスを2～20時間浸漬させることが典型的である。また、この KNO_3 溶融塩としては、 KNO_3 以外に、例えば NaNO_3 を5%程度以下含有するものであってもよい。
20

【0164】

本発明の化学強化用ガラスは、上記製造方法によって所望の形状に成形されるものである。また、本発明の化学強化用ガラスは、例えば所望の形状に成形された後、上記化学強化処理の方法を適用することにより、化学強化処理されたガラスを製造できる。このとき、化学強化処理によって生じる表面圧縮応力層の深さは、5～70 μm とされる。

【0165】

すなわち、本発明の化学強化ガラスは、上記した実施形態に係る化学強化用ガラスを、上述した化学強化処理の方法により、化学強化処理して得られる化学強化ガラスである。
30

【0166】

本発明の化学強化ガラスは、化学強化処理により化学強化ガラス表面に形成された表面圧縮応力層の深さが5～70 μm である。このような表面圧縮応力層の深さは、6～70 μm とすることがより好ましい。その理由は、以下のとおりである。

【0167】

装飾用途に用いられるガラスの製造においては、ガラス表面を研磨されることがあり、その最終段階の研磨に使用される研磨砥粒の粒径は2～6 μm が典型的である。このような砥粒によって、ガラス表面には、最終的に最大5 μm のマイクロクラックが形成されると考えられる。化学強化処理による強度向上効果を有効なものとするためには、ガラス表面に形成されるマイクロクラックより深い表面圧縮応力層が形成されていることが必要である。このため、化学強化処理によって生じる表面圧縮応力層の深さは6 μm 以上とすることが好ましい。また、使用時に表面圧縮応力層の深さを超える傷がつくと、ガラスの破壊につながるため、表面圧縮応力層は厚い方が好ましい。このため、表面圧縮応力層は、より好ましくは10 μm 以上、さらに好ましくは20 μm 以上、典型的には30 μm 以上である。
40

【0168】

ソーダライムガラスは、上記化学強化処理方法を適用して化学強化処理することにより、ガラス表面に形成される表面圧縮応力層の表面圧縮応力を300MPa以上とすることは可能であるが、表面圧縮応力層の深さを30 μm 以上に形成することは容易でない。
50

本願発明の第1の実施形態に係る化学強化用ガラスは、化学強化処理することで、30 μm以上 の深さを有する表面圧縮応力層を形成することが可能である。

【0169】

一方、表面圧縮応力層が深すぎると、内部引張応力が大きくなり、破壊時の衝撃が大きくなる。すなわち、内部引張応力が大きいと、破壊時に、ガラスが細片となって粉々に飛散する傾向があり、危険性が高まることが知られている。本発明者らによる実験の結果、厚さ2mm以下のガラスでは、表面圧縮応力層の深さが70μmを超えると、破壊時の飛散が顕著となることが判明した。したがって、本発明の化学強化用ガラスにおいては表面圧縮応力層の深さは70μm以下とされる。¹⁰ 装飾用ガラスとして用いる場合、その用途にもよるが、たとえば、AV機器・OA機器等の載置型の機器の操作パネルと比較して、表面に接触傷がつく確率が高い携帯用機器等の用途に適用する場合には、安全をみて表面圧縮応力層の深さを薄くしておくことも考えられる。この場合には、表面圧縮応力層の深さは、より好ましくは60μm以下、さらに好ましくは50μm以下、典型的には40μm以下である。

【0170】

また、本発明の化学強化用ガラスは、上述したように、化学強化処理することで、化学強化されたガラスを得られる。このようにして得られた本発明の化学強化ガラスは、ガラス表面に形成される表面圧縮応力層の表面圧縮応力は、300MPa以上であり、550MPa以上であることがより好ましく、700MPa以上であることがさらに好ましい。²⁰ また、表面圧縮応力層の表面圧縮応力は、1400MPa以下が好ましく、1300MPa以下がより好ましい。典型的には1200MPa以下である。

【0171】

本願発明の化学強化用ガラスは、化学強化処理することで、ガラス表面に、300MPa以上の表面圧縮応力を有する表面圧縮応力層を形成することが可能である。

【0172】

本発明の化学強化ガラスは、化学強化処理をして得られた化学強化ガラスであって、下記式(I)で定義されるa*の絶対値および下記式(II)で定義されるb*の絶対値が共に2以下であることが好ましい。これにより、メタメリズム(条件等色)を低くし、室内におけるガラスの反射色調と屋外におけるガラスの反射色調との相違を小さくすることができる。³⁰

(i) L*a*b*表色系のD65光源による反射光の色度a*とF2光源による反射光の色度a*との差 a*

$$a^* = a^* \text{ 値 (D65光源)} - a^* \text{ 値 (F2光源)} \quad \dots \quad (I)$$

(ii) L*a*b*表色系のD65光源による反射光の色度b*とF2光源による反射光の色度b*との差 b*

$$b^* = b^* \text{ 値 (D65光源)} - b^* \text{ 値 (F2光源)} \quad \dots \quad (II)$$

【0173】

化学強化ガラスにおけるa*およびb*は、メタメリズムを低くするためには、共に絶対値で1.5以下が好ましく、共に絶対値で1.2以下がより好ましい。

【0174】

以上、本発明の化学強化用ガラスについて一例を挙げて説明したが、本発明の趣旨に反しない限度において、また必要に応じて適宜構成を変更することができる。⁴⁰

【実施例】

【0175】

以下、本発明の実施例に基づいて詳細に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0176】

表1～表17の例1～138(例1～88、例91～138は実施例、例89、例90は比較例)について、表中にモル百分率表示で示す組成になるように、酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩等一般に使用されているガラス原料を適宜選択し、ガラスとして100⁵⁰

m 1 となるように秤量した。なお、表に記載の SO₃ は、ガラス原料にボウ硝 (Na₂SO₄) を添加し、ボウ硝分解後にガラス中に残る残存 SO₃ であり、計算値である。

【0177】

ついで、この原料混合物を白金製るつぼに入れ、1500～1600 の抵抗加熱式電気炉に投入し、約0.5時間加熱して原料が溶け落ちた後、1時間溶融し、脱泡した。その後、およそ630 に予熱した、縦約50mm×横約100mm×高さ約20mmの型材に流し込み、約1 / 分の速度で徐冷し、ガラスブロックを得た。このガラスブロックを切断して、サイズが40mm×40mm、表1～17に示す厚みになるようガラスを切り出した後、研削し、最後に両面を鏡面に研磨加工し、板状のガラスを得た。

【0178】

得られた板状のガラスについて、波長380nm～780nmの吸光係数の最小値、吸光係数の相対値（波長550nmの吸光係数 / 波長600nmの吸光係数、波長450nmの吸光係数 / 波長600nmの吸光係数）、波長380nm～780nmにおける吸光度の最小値、ガラスの厚さt、CIL値を表1～17に併記する。表1～17中、「@550nm / @600nm」は、「波長550nmの吸光係数 / 波長600nmの吸光係数」を示し、「@450nm / @600nm」は、「波長450nmの吸光係数 / 波長600nmの吸光係数」を示す。

なお、表1～17中、「-」は、未測定であることを示す。また、表7～17中、ガラスの板厚が「-」で記載されているものについては、鏡面研磨加工後の厚さが0.8mmとなるように、上記したガラスブロックの切り出し、研削、及び鏡面に研磨加工処理を行った。

【0179】

10

20

【表1】

	[mol%]	例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7	例8	例9
SiO ₂	61.8	61.8	61.8	70.1	69.1	66.0	61.8	61.6	61.9	61.9
B ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	6.7	9.2	0
Na ₂ O	12.0	12.0	12.0	13.4	11.5	11.4	13.8	13.1	11.5	11.5
K ₂ O	3.9	3.9	3.9	0	0	2.2	0.5	0.01	0.7	3.8
MgO	10.1	5.3	7.7	5.8	9.6	5.3	0.02	0.01	0.01	10.5
CaO	0	0	0	0	0	0.3	0.07	0.02	0	0
BaO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SrO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Al ₂ O ₃	7.7	12.5	10.1	6.7	5.8	10.2	13.4	12.1	5.8	5.8
TiO ₂	0	0	0	0	0	0.6	0	0	0	0
ZrO ₂	0.5	0.5	0.5	0	0	0	0	0	0	2.4
CeO ₂	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Co ₃ O ₄	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38
Fe ₂ O ₃	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2
Er ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Nd ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SO ₃	0.38	0.38	0.38	0.37	0.37	0.38	0.37	0.37	0.37	0.37
NiO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
MnO ₂	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CuO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Co ₃ O ₄ /Fe ₂ O ₃	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12
(SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +B ₂ O ₃) / (ΣR' ₂ O+CaO+SrO+BaO+F _{e2} O ₃)	3.57	3.81	3.69	4.52	4.97	4.36	4.56	4.96	3.59	3.59
吸光係数 [mm ⁻¹] (波長380-780の最小値)	1.120	4.870	1.280	1.260	1.490	3.050	4.920	4.920	1.140	1.140
吸光係数の相対値 (@550nm/@600nm)	0.76	0.97	0.81	0.78	0.82	1.02	1.00	1.00	3.07	3.07
吸光係数の相対値 (@450nm/@600nm)	0.73	0.99	0.88	0.64	0.80	1.07	1.01	0.99	3.07	3.07
板厚 (mm)	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
吸光度	0.78	3.41	0.90	0.88	1.04	2.14	3.44	3.44	0.80	0.80
CIL値(gf)	320	193	290	406	700	524	277	1000	92	30
カリウムイオン拡散深さ(μm)	35	43	45	27	19	32	44	31	30	30

【 0 1 8 0 】

【表2】

	[mol%]	例10	例11	例12	例13	例14	例15	例16	例17	例18
SiO ₂	62.1	62.1	66.2	70.3	63.9	63.9	68.2	72.4	72.4	63.1
B ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Na ₂ O	12.1	11.6	11.5	13.5	12.4	11.9	11.8	13.9	13.9	12.3
K ₂ O	3.8	3.8	2.2	0	4.0	4.0	2.3	0	0	3.9
MgO	10.1	10.6	5.3	5.8	10.4	10.9	5.5	6.0	6.0	10.3
CaO	0	0	0.3	0	0	0	0.4	0	0	0
BaO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SrO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Al ₂ O ₃	7.7	5.8	10.2	6.7	8.0	6.0	10.5	7.0	7.0	7.9
TiO ₂	0	0	0.6	0	0	0	0.6	0	0	0
ZrO ₂	0.5	2.4	0	0	0.5	2.5	0	0	0	0.5
CeO ₂	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Co ₃ O ₄	0	0	0	0	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.1
Fe ₂ O ₃	3.2	3.2	3.2	0	0	0	0	0	0	1.9
Er ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Nd ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SO ₃	0.38	0.38	0.38	0.38	0.39	0.39	0.39	0.39	0.39	0.1
NiO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
MnO ₂	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CuO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Co ₃ O ₄ /Fe ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.05
(SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +B ₂ O ₃)/(ΣR' ₂ O+CaO+SrO+BaO+Co ₃ O ₄ +Fe ₂ O ₃)	3.65	3.65	4.44	4.61	4.28	4.29	5.30	5.55	5.55	3.90
吸光係数[mm ⁻¹] (波長380-780の最小値)	1.060	1.140	1.830	1.280	0.080	0.090	0.060	0.070	0.070	0.486
吸光係数の相対値 (@550nm/@600nm)	1.15	1.16	1.09	1.12	0.61	0.58	0.50	0.67	0.67	0.637
吸光係数の相対値 (@450nm/@600nm)	2.21	2.19	1.23	1.74	0.17	0.18	0.16	0.15	0.15	0.641
板厚(mm)	0.7	0.7	0.7	0.7	9.1	8.6	12.3	10.6	10.6	1.7
吸光度	0.74	0.80	1.28	0.90	0.73	0.77	0.74	0.74	0.74	0.82
CIL値(gf)	252	100	569	311	722	120	826	763	763	—
カリウムイオン拡散深さ(μm)	35	31	33*	28*	47*	40	43*	38*	38*	—

【表2】

【表3】

	[mol%]	例19	例20	例21	例22	例23	例24	例25	例26	例27
SiO ₂	63.8	64.0	63.4	63.5	63.5	62.6	63.2	63.7	63.8	63.8
B ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Na ₂ O	12.4	12.4	12.3	12.3	12.4	12.2	12.3	12.4	12.4	12.4
K ₂ O	3.9	4.0	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	4.0
MgO	10.4	10.5	10.3	10.4	10.4	10.2	10.3	10.4	10.4	10.4
CaO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
BaO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SrO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Al ₂ O ₃	7.9	8.0	7.9	7.9	7.9	7.8	7.9	7.9	7.9	7.9
TiO ₂	0	0	0	0	0	0	0.24	0.25	0.5	0.25
ZrO ₂	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.4	0.4	0.4	0.5	0.4
CeO ₂	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Co ₃ O ₄	0.07	0.07	0.04	0.04	0.04	0	0	0	0.06	0.05
Fe ₂ O ₃	0.015	0.02	1.13	1.14	1.14	0	0	0	0.01	0.018
Er ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Nd ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SO ₃	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
NiO	0.75	0.5	0.3	0.2	0.1	0.64	0.65	0.5	0.65	
MnO ₂	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CuO	0	0	0	0	0	1.95	0.98	0	0	0
Co ₃ O ₄ /Fe ₂ O ₃	4.67	3.50	0.04	0.04	0.04	0.04	-	-	6.00	2.78
(SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +B ₂ O ₃)/(ΣR' ₂ O+CaO+SrO+BaO+Co ₃ O ₄ +Fe ₂ O ₃)	4.36	4.36	4.09	4.09	4.09	4.36	4.38	4.36	4.36	
吸光係数[mm ⁻¹] (波長380~780の最小値)	0.096	0.076	0.361	0.357	0.337	0.741	0.333	0.083	0.090	
吸光係数の相対値 (@550nm/@600nm)	0.771	0.701	0.757	0.720	0.667	0.996	1.116	0.799	0.817	
吸光係数の相対値 (@450nm/@600nm)	0.857	0.654	0.944	0.824	0.668	1.663	1.887	0.752	0.933	
板厚(mm)	7.3	9.2	2.9	3.1	2.1	1.6	2.9	8.4	7.8	
吸光度	0.70	0.70	1.04	1.11	0.80	1.16	0.97	0.70	0.70	
CLL値(gf)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
カリウムイオン拡散深さ(μm)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	

【0 1 8 2】

【表4】

	[mol%]	例28	例29	例30	例31	例32	例33	例34	例35	例36
SiO ₂	63.2	63.0	63.2	64.8	63.3	63.7	63.5	64.1	64.4	64.4
B ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Na ₂ O	12.3	12.2	12.3	13.8	12.3	12.8	12.3	13.6	13.7	13.7
K ₂ O	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	4.0	3.9	3.9	3.9
MgO	10.3	10.3	10.3	7.4	10.3	9.3	10.4	7.3	7.3	7.3
CaO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
BaO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SrO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Al ₂ O ₃	7.9	7.9	7.9	7.9	7.9	7.9	7.9	7.8	7.8	7.8
TiO ₂	0.25	0.73	0.49	0.25	0.25	0.25	0.25	0.24	0.24	0.24
ZrO ₂	0.5	0.5	0.5	0.4	0.5	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
CeO ₂	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Co ₃ O ₄	0.05	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.04	0.05	0.05	0.05
Fe ₂ O ₃	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	0.025	0.015	0.02	0.01
Er ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Nd ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SO ₃	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
NiO	0.44	0.29	0.25	0.34	0.3	0.61	0.65	0.54	0.54	0.54
MnO ₂	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CuO	0	0	0	0	0	0.98	0.49	1.95	1.47	
Co ₃ O ₄ /Fe ₂ O ₃	0.05	0.06	0.06	0.06	0.06	1.60	3.33	2.50	5.00	
(SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +B ₂ O ₃)/(ΣR' ₂ O+CaO+SrO+BaO+Co ₃ O ₄ +Fe ₂ O ₃)	4.11	4.10	4.11	3.86	4.11	4.27	4.36	4.08	4.09	
吸光係数[mm ⁻¹] (波長380-780の最小値)	0.350	0.342	0.331	0.340	0.322	0.308	0.184	0.492	0.373	
吸光係数の相対値 (@550nm/@600nm)	0.794	0.725	0.702	0.738	0.703	0.791	0.807	0.757	0.769	
吸光係数の相対値 (@450nm/@600nm)	0.966	0.842	0.753	0.634	0.773	0.874	0.956	0.666	0.670	
板厚(mm)	2.4	2.2	2.2	2.4	3.1	2.4	4.0	2.1	2.3	
吸光度	0.84	0.76	0.73	0.80	0.99	0.74	0.73	1.03	0.87	
CIL値(gf)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
カリウムイオン拡散深さ(μm)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	

【表5】

	[mol%]	例37	例38	例39	例40	例41	例42	例43	例44	例45
SiO ₂	65.0	64.8	63.2	64.7	64.1	63.4	63.7	63.1	63.4	
B ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Na ₂ O	13.8	13.8	12.3	13.8	13.6	12.5	12.8	12.3	12.3	
K ₂ O	3.9	3.9	4.0	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	4.0	
MgO	7.4	7.4	10.3	7.4	7.3	9.8	9.3	10.1	10.4	
CaO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
BaO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
SrO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Al ₂ O ₃	7.9	7.9	7.9	7.9	7.8	7.9	7.9	7.8	7.9	
TiO ₂	0.25	0.25	0.25	0.25	0.24	0.25	0.25	0.25	0.25	
ZrO ₂	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.5	0.5
CeO ₂	0	0	0	0	0	0	0	0	0.98	0.49
Co ₃ O ₄	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.04	0.05	0.05
Fe ₂ O ₃	0.025	0.021	0.016	0.015	0.022	0.01	0	0.012	0.012	
Er ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Nd ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
SO ₃	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
NiO	0.55	0.55	0.64	0.64	0.54	0.63	0.62	0.64	0.65	
MnO ₂	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
CuO	0.59	0.79	0.98	0.98	1.95	0.98	0.98	0	0	
Co ₃ O ₄ /Fe ₂ O ₃	2.00	2.38	3.13	3.33	2.27	5.00	—	4.17	4.17	
(SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +B ₂ O ₃)/ (ΣR' ₂ O+CaO+SrO+BaO+Co ₃ O ₄ +Fe ₂ O ₃)	4.08	4.08	4.35	4.09	4.08	4.32	4.27	4.36	4.36	
吸光係数[mm ⁻¹] (波長380~780の最小値)	0.149	0.188	0.349	0.247	0.543	0.325	0.307	0.125	0.121	
吸光係数の相対値 (@550nm/@600nm)	0.784	0.779	0.771	0.797	0.745	0.779	0.801	0.821	0.816	
吸光係数の相対値 (@450nm/@600nm)	0.632	0.626	0.901	0.696	0.649	0.888	0.902	1.046	1.014	
板厚(nm)	5.0	3.8	3.4	3.6	2.1	2.3	3.3	5.7	6.2	
吸光度	0.75	0.72	1.20	0.89	1.14	0.75	1.92	0.71	0.75	
CIL値(g)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
カリウムイオン拡散深さ(μm)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	

【0 1 8 4】

【表6】

	[mol%]	例46	例47	例48	例49	例50	例51	例52	例53	例54
SiO ₂	63.6	63.7	63.0	63.0	63.1	63.2	63.1	63.2	63.3	63.3
B ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Na ₂ O	12.4	12.4	12.3	12.2	12.3	12.3	12.3	12.3	12.3	12.3
K ₂ O	4.0	4.0	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9
MgO	10.4	10.4	10.3	10.3	10.3	10.3	10.3	10.3	10.3	10.3
CaO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
BaO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SrO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Al ₂ O ₃	7.9	7.9	7.8	7.8	7.9	7.9	7.9	7.9	7.9	7.9
TiO ₂	0.25	0.25	0.25	0.24	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
ZrO ₂	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
CeO ₂	0.25	0.1	0	0	0	0	0	0	0	0
Co ₃ O ₄	0.05	0.05	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
Fe ₂ O ₃	0.02	0.014	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03
Er ₂ O ₃	0	0	0.39	0	0	0	0	0	0	0
Nd ₂ O ₃	0	0	0	0.49	0.25	0.12	0	0	0	0
SO ₃	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
NiO	0.65	0.65	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34
MnO ₂	0	0	0	0	0	0	0	0.25	0.1	0.05
CuO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Co ₃ O ₄ /Fe ₂ O ₃	2.50	3.57	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
(SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +B ₂ O ₃)/(ΣR ₂ O+CaO+SrO+BaO+Co ₃ O ₄ +Fe ₂ O ₃)	4.36	4.37	4.11	4.11	4.10	4.11	4.10	4.11	4.11	4.11
吸光係数[mm ⁻¹] (波長380-780の最小値)	0.115	0.120	0.347	0.348	0.346	0.356	0.340	0.339	0.342	
吸光係数の相対値 (@550nm/@600nm)	0.825	0.819	0.735	0.690	0.707	0.716	0.746	0.744	0.722	
吸光係数の相対値 (@450nm/@600nm)	1.005	0.985	0.850	0.810	0.825	0.822	0.849	0.831	0.827	
板厚(mm)	6.3	6.7	2.4	2.3	2.2	2.1	2.7	2.7		
吸光度	0.73	0.80	0.83	0.84	0.78	0.80	0.73	0.90	0.94	
CIL値(sf)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
カリウムイオン拡散深さ(μm)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	

【表7】

	[mol%]	例55	例56	例57	例58	例59	例60	例61	例62	例63
SiO ₂	63.3	63.0	63.1	63.7	63.3	63.2	63.3	63.3	63.3	63.3
B ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Na ₂ O	12.3	12.3	12.3	12.4	13.8	14.8	14.3	10.3	8.3	8.3
K ₂ O	3.9	3.9	3.9	4.0	3.9	3.9	3.9	5.7	7.8	7.8
MgO	10.3	10.3	10.3	10.4	8.9	7.9	8.4	10.3	10.3	10.3
CaO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
BaO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SrO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Al ₂ O ₃	7.9	7.8	7.9	7.9	7.9	7.9	7.9	7.8	7.8	7.8
TiO ₂	0.25	0	0	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.24	0.24
ZrO ₂	0.5	0.5	0.5	0.5	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
CeO ₂	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Co ₃ O ₄	0.06	0.07	0.07	0.04	0.05	0.05	0.06	0.05	0.05	0.05
Fe ₂ O ₃	1.03	1.67	1.67	0.25	0.98	0.98	0.98	0.01	0.021	0.021
Er ₂ O ₃	0	0.39	0.2	0	0	0	0	0	0	0
Nd ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SO ₃	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
NiO	0.34	0	0	0.46	0.46	0.46	0.54	0.64	0.64	0.64
MnO ₂	0.01	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CuO	0	0	0	0	0	0	0	0.98	0.98	0.98
Co ₃ O ₄ /Fe ₂ O ₃	0.06	0.04	0.04	0.16	0.05	0.05	0.06	5.00	5.00	5.00
(SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +B ₂ O ₃) / (ΣR' ₂ O+CaO+SrO+BaO+Co ₃ O ₄ +Fe ₂ O ₃)	4.11	3.95	3.96	4.31	3.80	3.61	3.70	4.39	4.39	4.39
吸光係数 [mm ⁻¹] (波長:380~780の最小値)	0.349	0.419	0.420	0.164	0.329	0.335	0.339	0.346	0.342	0.342
吸光係数の相対値 (@550nm/@600nm)	0.734	0.638	0.635	0.791	0.790	0.799	0.804	0.783	0.792	0.792
吸光係数の相対値 (@450nm/@600nm)	0.830	0.632	0.620	0.920	0.862	0.774	0.873	0.916	0.894	0.894
板厚 (mm)	2.3	2.0	2.4	4.5	—	—	—	—	—	—
吸光度	0.82	0.84	0.99	0.74	—	—	—	—	—	—
CIL値(gf)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
カリウムイオン拡散深さ(μm)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

【0 1 8 6】

【表8】

	[mol%]	例64	例65	例66	例67	例68	例69	例70	例71	例72
SiO ₂	63.3	63.4	66.9	66.8	62.9	58.9	62.9	64.8	70.7	70.7
B ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Na ₂ O	6.4	5.4	14.8	13.8	15.7	17.7	14.8	14.7	12.4	12.4
K ₂ O	9.8	11.3	0.01	0	0	0	1.0	2.0	0.2	0.2
MgO	10.3	10.3	5.7	7.9	7.9	7.9	8.8	7.9	5.4	5.4
CaO	0	0	0.1	0	0	0	0	0	0	8.5
BaO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SrO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Al ₂ O ₃	7.8	7.8	10.7	9.8	11.8	13.8	10.8	8.8	1.1	1.1
TiO ₂	0.24	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ZrO ₂	0.4	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CeO ₂	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Co ₃ O ₄	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Fe ₂ O ₃	0.015	0.022	0.011	0.013	0.02	0.02	0.014	0.01	0.01	0.01
Er ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Nd ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SO ₃	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
NiO	0.64	0.64	0.64	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65
MnO ₂	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CuO	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98
Co ₃ O ₄ /Fe ₂ O ₃	3.33	2.27	4.55	3.85	2.50	2.50	3.57	5.00	5.00	5.00
(SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +B ₂ O ₃)/(ΣR ₂ O+CaO+SrO+BaO+Co ₃ O ₄ +Fe ₂ O ₃)	4.39	4.24	5.18	5.55	4.73	4.10	4.66	4.40	3.39	3.39
吸光係数 [mm ⁻¹] (波長380~780の最小値)	0.347	0.258	0.402	-	-	-	-	-	-	-
吸光係数の相対値 (@550nm/@600nm)	0.806	0.780	0.776	-	-	-	-	-	-	-
吸光係数の相対値 (@450nm/@600nm)	0.856	0.787	0.962	-	-	-	-	-	-	-
板厚 (mm)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
吸光度	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CIL値(gf)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
カリウムイオン拡散深さ(μm)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

【0 1 8 7】

【表9】

	[mol%]	例73	例74	例75	例76	例77	例78	例79	例80	例81
SiO ₂	70.7	70.7	70.6	70.6	70.6	70.6	67.0	71.7	71.7	71.7
B ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Na ₂ O	14.3	12.4	12.4	12.4	12.4	12.4	15.3	12.5	12.5	12.5
K ₂ O	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0	0.2	0.2	0.2
MgO	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.1	5.5	5.5	5.5
CaO	2.6	8.4	8.4	8.4	8.1	8.1	0.1	8.6	8.6	8.6
BaO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SrO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Al ₂ O ₃	5	1.1	1.1	1.1	1.4	1.4	10.7	1.1	1.1	1.1
TiO ₂	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ZrO ₂	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CeO ₂	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Co ₃ O ₄	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.021	0.021
Fe ₂ O ₃	0.016	0.025	0.012	0.02	0.01	0.015	0.010	0.12	0.001	
Er ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Nd ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
SO ₃	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
NiO	0.62	0.72	0.8	0.87	0.8	0.79	0.64	0.22	0.34	
MnO ₂	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
CuO	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0	0	
Co ₃ O ₄ /Fe ₂ O ₃	3.13	2.00	4.17	2.50	5.00	3.33	5.00	0.175	21	
(SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +B ₂ O ₃)/(ΣR ₂ O+CaO+SrO+BaO+Co ₃ O ₄ +Fe ₂ O ₃)	4.41	3.41	3.41	3.41	3.47	3.47	5.03	3.40	3.41	
吸光係数[mm ⁻¹] (波長380-780の最小値)	-	-	-	-	-	-	-	0.090	0.066	
吸光係数の相対値 (@550nm/@600nm)	-	-	-	-	-	-	-	0.785	0.863	
吸光係数の相対値 (@450nm/@600nm)	-	-	-	-	-	-	-	0.787	0.987	
板厚(mm)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
吸光度	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
GII値(g)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
カリウムイオン拡散深さ(μm)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	

【0 1 8 8】

【表 10】

	[mol%]	例82	例83	例84	例85	例86	例87	例88	例89	例90
SiO ₂	71.3	71.3	70.6	70.6	65.6	65.5	57.8	72.0	64.3	
B ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Na ₂ O	12.5	12.5	14.3	14.3	14.5	13.5	17.3	12.6	12.0	
K ₂ O	0.2	0.2	0.2	0.2	0	0	0	0.2	4.0	
MgO	5.5	5.4	5.9	5.9	5.6	7.7	7.7	5.5	11.0	
CaO	8.5	8.2	6.2	6.2	0	0	0	8.6	0.1	
BaO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
SrO	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1	
Al ₂ O ₃	1.1	1.1	1.4	1.4	10.5	9.6	13.5	1.1	6.0	
TiO ₂	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
ZrO ₂	0	0	0	0	0	0	0	0	2.5	
CeO ₂	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Co ₃ O ₄	0.021	0.03	0	0	0.38	0.38	0.38	0	0	
Fe ₂ O ₃	0.001	0.001	0.83	0.83	3.27	3.27	3.27	0	0.01	
Er ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Nd ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
SO ₃	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0	0.09	
NiO	0.34	0.40	0	0	0	0	0	0	0	
MnO ₂	0	0	0.49	0	0	0	0	0	0	
Cr ₂ O ₃	0	0	0	0.49	0	0	0	0	0	
CuO	0.5	0.49	0	0	0	0	0	0	0	
Co ₃ O ₄ /Fe ₂ O ₃	21	30	-	-	0.116	0.116	0.116	-	-	
(SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +B ₂ O ₃)/(ΣR ₂ O+CaO+SrO+BaO+Co ₃ O ₄ +Fe ₂ O ₃)	3.41	3.46	3.34	3.34	4.19	4.38	3.40	3.42	4.34	
吸光係数[mm ⁻¹] (波長380~780の最小値)	0.101	0.098	-	-	-	-	-	-	0	
吸光係数の相対値 (@550nm/@600nm)	0.797	0.802	-	-	-	-	-	-	0	
吸光係数の相対値 (@450nm/@600nm)	0.884	0.888	-	-	-	-	-	-	0	
板厚(mm)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
吸光度	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
CIL値(ε _f)	-	-	-	-	-	-	-	-	300	
カリウムイオン拡散深さ(μm)	-	-	-	-	-	-	-	-	45	

【0189】

【表 1 1】

	[mol%]	例91	例92	例93	例94	例95	例96	例97
SiO ₂	66.8	65.2	66.6	69.3	64.2	63.3	68.3	68.3
B ₂ O ₃	3.6	5.2	2.6	1.0	5.1	5.0	1.0	1.0
Na ₂ O	13.7	13.8	14.2	12.5	13.6	13.4	11.5	11.5
K ₂ O	0.1	0	0	0	0	0	0	0
MgO	4.3	2.3	2.4	5.8	2.3	2.3	9.6	9.6
CaO	0	0	0	0	0	0	0	0
BaO	0	0	0	0	0	0	0	0
SrO	0	0	0	0	0	0	0	0
Al ₂ O ₃	7.7	9.6	11.4	7.7	11.0	14.1	5.8	5.8
Co ₃ O ₄	0.40	0.40	0.41	0.38	0.40	0.39	0.38	0.38
Fe ₂ O ₃	3.39	3.43	2.43	3.27	3.38	1.37	3.27	3.27
SO ₃	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Co ₃ O ₄ /Fe ₂ O ₃	0.12	0.12	0.17	0.12	0.12	0.29	0.12	0.12
(SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +B ₂ O ₃)/ (ΣR' ₂ O+CaO+SrO+BaO+Co ₃ O ₄ +Fe ₂ O ₃)	4.45	4.52	4.74	4.82	4.61	5.42	4.94	4.94
吸光係数[mm ⁻¹] (波長380~780の最小値)	1.753	2.538	1.382	1.633	4.239	0.655	—	—
吸光係数の相対値 (@550nm/@600nm)	0.952	1.027	0.924	0.960	1.000	0.709	—	—
吸光係数の相対値 (@450nm/@600nm)	0.966	1.174	0.901	1.017	1.143	0.560	—	—
板厚(mm)	—	—	—	—	—	—	—	—
吸光度	—	—	—	—	—	—	—	—
CIL値(gf)	—	—	—	—	900	1491	800	475
カリウムイオン拡散深さ(μm)	—	—	—	—	—	—	—	—

【0 1 9 0】

【表 1 2】

	[mol%]	例98	例99	例100	例101	例102	例103
SiO ₂		72.3	70.3	69.5	70.3	70.3	69.3
B ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0
Na ₂ O	11.5	13.5	11.6	12.5	13.5	11.5	
K ₂ O	0	0	0	0	0	0	
MgO	2.9	1.9	9.7	5.8	3.8	9.6	
CaO	0	0	0	0	0	0	
BaO	0	0	0	0	0	0	
SrO	0	0	0	0	0	0	
Al ₂ O ₃	9.7	10.7	5.8	7.7	8.7	5.8	
Co ₃ O ₄	0.38	0.38	0.39	0.38	0.38	0.38	
Fe ₂ O ₃	3.27	3.27	2.95	3.27	3.27	3.27	
SO ₃	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
Co ₃ O ₄ /Fe ₂ O ₃	0.12	0.12	0.13	0.12	0.12	0.12	
(SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +B ₂ O ₃)/(\sum R ₂ O+CaO+SrO+BaO+Co ₃ O ₄ +Fe ₂ O ₃)	5.42	4.72	5.05	4.82	4.61	4.94	
吸光係数[mm ⁻¹] (波長380~780の最小値)	4.209	4.214	1.300	1.660	1.546	1.665	
吸光係数の相対値 (@550nm/@600nm)	1.000	1.000	0.841	0.898	0.974	0.924	
吸光係数の相対値 (@450nm/@600nm)	1.104	1.103	0.781	0.920	0.989	1.022	
板厚(mm)	—	—	—	—	—	—	
吸光度	—	—	—	—	—	—	
CIL値(gf)	744	482	488	499	683	544	
カリウムイオン拡散深さ(μm)	—	—	—	—	—	—	

【0 1 9 1】

【表 1 3】

	[mol%]	例104	例105	例106	例107	例108	例109	例110
SiO ₂		71.3	71.2	70.1	63.3	70.2	70.9	70.2
B ₂ O ₃	0	0	0	5.0	0	0	0	0
Na ₂ O	15.7	16.6	14.6	14.7	13.6	14.6	13.6	
K ₂ O	0.2	0.2	0.2	0	0.2	0.2	0.2	0.2
MgO	8.5	8.5	5.5	1.5	8.2	8.5	8.2	
Al ₂ O ₃	4.1	3.1	8.1	13.7	6	5.1	6	
Co ₃ O ₄	0.002	0.0008	0.006	0.056	0.065	0.003	0.064	
Fe ₂ O ₃	0.01	0.005	0.15	0.015	0.99	0.02	0.99	
SO ₃	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
NiO	0.07	0.14	0.13	0.69	0.575	0.275	0.58	
CuO	0.04	0.13	0.3	0.98	0	0.37	0	
Co ₃ O ₄ /Fe ₂ O ₃	0.20	0.16	0.04	3.73	0.07	0.15	0.06	
(SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +B ₂ O ₃)/ (ΣR' ₂ O+CaO+SrO+BaO+Co ₃ O ₄ +Fe ₂ O ₃)	4.74	4.42	5.23	5.55	5.13	5.13	5.13	
吸光係数 [mm ⁻¹] (波長380-780nmの最小値)	0.035	-	-	-	0.354	-	-	
吸光係数の相対値 (@550nm/@600nm)	0.945	-	-	-	0.758	-	-	
吸光係数の相対値 (@450nm/@600nm)	1.027	-	-	-	0.874	-	-	
板厚 (mm)	-	-	-	-	-	-	-	
吸光度	-	-	-	-	-	-	-	
CLL値(gf)	-	-	-	-	-	-	-	
カリウムイオン拡散深さ(μm)	-	-	-	-	-	-	-	

【0 1 9 2】

【表14】

	[mol%]	例111	例112	例113	例114	例115	例116
SiO ₂	63.3	71.2	71.4	69.4	70.4	64.1	64.1
B ₂ O ₃	5.0	0	0	0	0	5.1	5.1
Na ₂ O	16.7	16.6	14.5	16.5	16.5	13.9	13.9
K ₂ O	0	0.2	0.2	0.2	0.2	0	0
MgO	0	8.5	9.4	9.4	8.4	2.3	2.3
Al ₂ O ₃	13.2	3.1	3.1	3.1	3.1	14.3	14.3
Co ₃ O ₄	0.062	0.0018	0.01	0.007	0.007	0.007	0.007
Fe ₂ O ₃	0.012	0.01	0.005	0.02	0	0	0
SO ₃	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
NiO	0.69	0.14	0.55	0.55	0.6	0.14	0.14
CuO	0.98	0.13	0.74	0.74	0.7	0.13	0.13
Co ₃ O ₄ /Fe ₂ O ₃	5.17	0.18	2.00	0.35	-	-	-
(SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +B ₂ O ₃)/(\sum R' ₂ O+CaO+SrO+BaO+Co ₃ O ₄ +Fe ₂ O ₃)	4.86	4.42	5.06	4.33	4.40	6.00	
吸光係数[mm ⁻¹] (波長380-780nmの最小値)	-	0.040	-	0.472	-	-	-
吸光係数の相対値 (@550nm/@600nm)	-	0.991	-	0.797	-	-	-
吸光係数の相対値 (@450nm/@600nm)	-	1.203	-	0.912	-	-	-
板厚(mm)	-	-	-	-	-	-	-
吸光度	-	-	-	-	-	-	-
CIL値(gf)	-	-	-	-	-	-	-
カリウムイオン拡散深さ(μm)	-	-	-	-	-	-	-

【0193】

【表 15】

	[mol%]	例117	例118	例119	例120	例121	例122	例123	例124	例125	例126
SiO ₂	71.28	71.27	71.22	70.93	70.90	70.62	70.62	71.58	71.58	71.61	71.61
B ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Na ₂ O	12.5	14.5	14.4	14.4	14.4	14.3	14.3	12.5	12.5	12.5	16.5
K ₂ O	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
MgO	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.9	5.9	5.5	5.5	5.5	5.5
CaO	8.2	6.2	6.2	6.2	6.2	6.2	6.2	8.5	8.5	8.5	0.6
BaO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SrO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Al ₂ O ₃	1.4	1.4	1.4	1.9	1.4	1.4	1.4	1.1	1.1	1.1	5.1
V ₂ O ₅	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.25	0
Co ₃ O ₄	0.06	0.05	0.05	0.05	0.10	0	0	0.02	0.02	0.02	0.02
Fe ₂ O ₃	0.84	0.86	0.84	0.84	0.84	1.32	0.83	0.25	0	0	0
SO ₃	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
NiO	0	0	0	0	0	0	0	0.49	0.22	0.22	0.22
MnO ₂	0	0	0.1	0	0	0	0	0	0	0	0
CuO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.2
Co ₃ O ₄ /Fe ₂ O ₃	0.07	0.06	0.06	0.06	0.12	-	-	0.08	-	-	-
(SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +B ₂ O ₃)/(ΣR ₂ O+CaO+SrO+BaO+Co ₃ O ₄ +Fe ₂ O ₃)	3.33	3.33	3.34	3.36	3.33	3.27	3.34	3.37	3.41	4.43	
吸光係数 [mm ⁻¹] (波長380-780の最小値)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
吸光係数の相対値 (@550nm/@600nm)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
吸光係数の相対値 (@450nm/@600nm)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
板厚 (mm)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
吸光度	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CIL値 (gf)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
カリウムイオン拡散深さ (μm)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

【0 1 9 4】

10

20

30

40

【表 16】

	[mol%]	例127	例128	例129	例130	例131	例132
SiO ₂	71.5	71.5	71.1	71.2	69.4	70.8	
B ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	
Na ₂ O	12.5	12.5	15.4	17.4	13.5	14.6	
K ₂ O	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
MgO	5.5	5.5	5.4	4.4	11.4	8.5	
CaO	8.5	8.5	2.6	0.6	0	0	
BaO	0	0	0	0	0	0	
SrO	0	0	0	0	0	0	
Al ₂ O ₃	1.1	1.1	4.1	5.0	4.1	5.1	
V ₂ O ₅	0	0	0	0	0	0	
Co ₃ O ₄	0.021	0.021	0.021	0.008	0.012	0.003	
Fe ₂ O ₃	0	0	0	0.49	0	0.20	
Er ₂ O ₃	0	0.2	0	0	0	0	
SO ₃	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
NiO	0.22	0.22	0.35	0.54	0.55	0.17	
MnO ₂	0.1	0	0	0	0	0	
CuO	0.20	0.20	0.74	0	0.74	0.37	
Co ₃ O ₄ /Fe ₂ O ₃	-	-	-	0.02	-	0.02	
(SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +B ₂ O ₃)/(ΣR' ₂ O+CaO+SrO+BaO+Co ₃ O ₄ +Fe ₂ O ₃)	3.41	3.41	4.13	4.08	5.36	5.07	
吸光係数[mm ⁻¹] (波長380-780の最小値)	0.070	0.086	0.119	0.170	0.186	0.115	
吸光係数の相対値 (@550nm/@600nm)	0.751	0.753	0.779	1.037	0.925	0.993	
吸光係数の相対値 (@450nm/@600nm)	0.747	0.762	0.735	1.233	1.403	1.358	
板厚(mm)	-	-	-	-	-	-	
吸光度	-	-	-	-	-	-	
CIL値(gf)	-	-	-	-	-	-	
カリウムイオン拡散深さ(μm)	-	-	-	-	-	-	

【0195】

【表17】

	[mol%]	例133	例134	例135	例136	例137	例138
SiO ₂	70.9	64.0	71.3	71.0	68.8	68.3	
B ₂ O ₃	0	5.1	0	0	0	0	
Na ₂ O	14.6	13.9	15.7	11.5	11.46	11.38	
K ₂ O	0.2	0	0.2	0	0	0	
MgO	8.5	2.3	8.5	7.67	9.55	9.46	
CaO	0	0	0	0	0	0	
BaO	0	0	0	0	0	0	
SrO	0	0	0	0	0	0	
Al ₂ O ₃	5.1	14.3	4.1	5.8	5.7	5.7	
V ₂ O ₅	0	0	0	0	0	0	
Co ₃ O ₄	0.003	0.002	0.003	0.39	0.39	0.41	
Fe ₂ O ₃	0.15	0	0	3.64	4.01	4.68	
Er ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	
SO ₃	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
NiO	0.07	0.14	0.07	0	0	0	
MnO ₂	0	0	0	0	0	0	
CuO	0.35	0.13	0.04	0	0	0	
Co ₃ O ₄ /Fe ₂ O ₃	0.02	-	-	0.11	0.10	0.09	
(SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +B ₂ O ₃)/(ΣR' ₂ O+CaO+SrO+BaO+Co ₃ O ₄ +Fe ₂ O ₃)	5.09	5.99	4.75	4.94	4.70	4.49	
吸光係数[mm ⁻¹](波長380-780の最小値)	0.097	-	0.049	-	2.240	3.048	
吸光係数の相対値(@550nm/@600nm)	0.841	-	0.918	-	0.948	1.035	
吸光係数の相対値(@450nm/@600nm)	0.973	-	0.960	-	0.987	1.144	
板厚(mm)	-	-	-	-	-	-	
吸光度	-	-	-	-	-	-	
CIL値(gf)	-	-	-	-	-	-	
カリウムイオン拡散深さ(μm)	-	-	-	-	-	-	

【0196】

表1~17中、R'₂Oは、「Na₂O + K₂O + Li₂O」を示す。

吸光係数は、以下の方法で求めた。両面を鏡面研磨した板状のガラスの厚さtを、ノギスで測定した。このガラスの分光透過率Tを、紫外可視近赤外分光光度計（日本分光株式会社製、V-570）を用いて測定した。そして、吸光係数を、 $T = 10^{-\frac{A}{t}}$ の関係式を用いて算出した。そして、波長380nm~780nmの吸光係数の最小値を求めた。また、求めた吸光係数から、吸光係数の相対値（波長550nmの吸光係数 / 波長600nmの吸光係数、波長450nmの吸光係数 / 波長600nmの吸光係数）を算出した。また、吸光度Aは、 $A = -\log_{10} T$ の関係式を用いて算出した。

【0197】

CIL（クラック・インシエーション・ロード）値は、以下の方法で求めた。両面を鏡面研磨した、厚さ1mmの板状のガラスを用意した。ビックカース硬度試験機にて、ビックカース圧子を15秒押し込んだ後にビックカース圧子をはずし、15秒後に圧痕付近を観測した。観測では、圧痕のコーナーからクラックが何本発生しているかを調査した。測定は、50gf、100gf、200gf、300gf、500gf、1kgfのビックカース圧子の押し込み荷重別に、10枚のガラスに対して行った。発生したクラック本数の平均値を荷重ごとに算出した。荷重とクラック本数との関係を、シグモイド関数を用いて回帰計算した。

10

20

30

40

50

なお、ピッカース圧子は4個のコーナーを有しており、圧痕から発生するクラックは最大4本である。このため、上記した回帰計算結果から、クラック本数が2本となる荷重を、クラックの発生率が50%となるピッカース圧子の荷重、すなわちガラスのCIL値(g_f)とした。

【0198】

上記吸光係数の評価結果から、実施例である例1～58、例91～95、例98～103、例137～138のガラスは、波長380nm～780nmにおける吸光係数の最小値が 1 mm^{-1} 以上、もしくは吸光度の最小値が0.7以上であり、可視域の波長の光を一定以上吸収することがわかる。これらガラスを電子機器の筐体に用いることで高い遮光性が得られる。

10

【0199】

また、上記吸光係数の評価結果から、着色成分として、 Co_3O_4 、 Fe_2O_3 、 NiO 、 MnO_2 、 Cr_2O_3 、 Cu_2O 、 CuO を、合計で0.1～7%含有する例1～88、例91～138のうちの一部のガラスでは、吸光係数の相対値(波長450nmの吸光係数/波長600nmの吸光係数、波長550nmの吸光係数/波長600nmの吸光係数)が、それぞれ0.7～1.2の範囲にあり、可視域の光を平均的に吸収するガラスであることがわかる。そのため、例えば、褐色がかかった黒色や、青味がかかった黒色とは異なる、漆黒の色調の黒色ガラスを得ることができる。

【0200】

上記CIL値の評価結果から、例1～17のガラスは、傷の入りにくい強度の高いガラスであることがわかる。化学強化処理前のガラスは、製造工程や輸送において傷が入り、それが化学強化後においても破壊起点となりガラスの強度を低下させる要因となる。

20

一般的なソーダライムガラスのCIL値が、一例として150g f 程度に対し、実施例である例1～8、例10、例12～14、例16～17、例94～103の各ガラスのCIL値はソーダライムガラスのそれよりも大きく、化学強化処理後においても高い強度を備えたガラスが得られることが推測される。

【0201】

また、表1～表17に示す例1～138の一部のガラスについて、CIEにより規格化された $L^* a^* b^*$ 表色系のD65光源による反射光の色度 a^* とF2光源による反射光の色度 a^* との差(a^*)、及び前記 $L^* a^* b^*$ 表色系のD65光源による反射光の色度 b^* とF2光源による反射光の色度 b^* との差(b^*)を測定した。また、例1～138の一部のガラスの化学強化処理後のガラスについても、上記と同様にして、 a^* 、 b^* を測定した。結果を表18～34に示す。なお、表18～34中、「-」で記載されているもの及びデータの記載のないものについては、未測定であることを示す。

30

【0202】

【表 1 8】

		例18	例24	例25	例26	例27	例28
D65光源を用いた 反射測定…①	L*	26.28	32.42	36.28	28.30	27.04	27.53
	a*	-0.63	-3.57	1.23	3.11	2.39	-1.56
	b*	-4.23	9.53	12.38	-9.14	-4.62	0.89
	L*	26.12	33.04	27.34	28.18	27.05	27.62
	a*	-1.09	-2.53	0.72	0.55	0.33	-2.06
	b*	-4.63	10.82	14.53	-9.71	-4.55	1.06
F2光源を用いた 反射測定…②	ΔL*	0.16	-0.61	-1.06	0.12	0.00	-0.09
	Δa*	0.47	-1.03	0.51	2.56	2.06	0.50
	①-②	Δb*	0.40	-1.29	-2.15	0.57	-0.07
							-0.17

【0 2 0 3】

【表 1 9】

		例29	例30	例31	例32	例33	例34
D65光源を用いた 反射測定…①	L*	29.52	30.01	26.54	28.87	26.14	26.47
	a*	-2.95	-2.81	1.43	-2.00	0.52	0.92
	b*	-0.21	-2.73	-7.24	-2.59	-3.58	-3.02
	L*	29.56	29.95	26.31	28.82	26.11	26.51
	a*	-3.42	-3.46	0.36	-2.68	-0.34	-0.40
	b*	-0.20	-3.00	-8.18	-2.88	-3.60	-2.81
F2光源を用いた 反射測定…②	ΔL*	-0.04	0.06	0.23	0.05	0.03	-0.04
	Δa*	0.47	0.65	1.07	0.69	0.86	1.32
	Δb*	-0.02	0.27	0.93	0.28	0.02	-0.21
	(1)-(2)						

【 0 2 0 4 】

【表20】

		例35	例36	例39	例40	例41	例42
D65光源を用いた 反射測定…①	L*	25.21	25.62	25.98	25.42	25.12	26.25
	a*	1.32	2.21	-0.23	3.39	1.05	0.27
	b*	-5.92	-7.81	-2.16	-8.09	-5.16	-3.05
	L*	25.04	25.43	25.97	25.30	24.97	26.65
	a*	0.59	1.06	-0.82	1.72	0.47	-0.58
	b*	-6.53	-8.54	-0.29	-8.54	-5.71	-3.03
F2光源を用いた 反射測定…②	ΔL*	0.17	0.19	0.01	0.12	0.15	0.00
	Δa*	0.73	1.15	0.59	1.67	0.58	0.84
	Δb*	0.61	0.72	-0.07	0.45	0.55	-0.02
	(1)-(2)						

【0205】

【表21】

		例43	例44	例45	例46	例47	例48
化学強化処理前	D65光源を用いた反射測定…①	L*	26.53	29.03	27.72	26.66	26.76
		a*	0.54	-0.01	1.12	1.59	1.78
		b*	-3.47	0.18	-1.91	-2.70	-3.20
	F2光源を用いた反射測定…②	L*	26.53	29.17	27.80	26.69	26.79
		a*	-0.41	-1.51	-0.63	-0.14	-0.05
		b*	-3.47	0.50	-1.66	-2.48	-3.00
	①-②	ΔL*	0.00	-0.14	-0.08	-0.03	-0.03
		Δa*	0.95	1.50	1.75	1.73	1.83
		Δb*	0.00	-0.32	-0.25	-0.22	-0.20

【0206】

【表22】

			例49	例50	例51	例52	例53	例54
化学強化処理前	D65光源を用いた反射測定…①	L*	28.79	28.80	28.83	28.96	28.68	27.99
		a*	-2.42	-2.31	-2.14	-2.35	-2.01	-1.80
		b*	-1.39	-1.35	-1.57	-0.18	-0.83	-1.15
		L*	28.65	28.72	28.79	29.02	28.72	28.00
	F2光源を用いた反射測定…②	a*	-0.39	-2.95	-2.78	-2.88	2.63	-2.39
		b*	-1.68	-1.58	-1.78	-0.14	-0.88	-1.25
		ΔL*	0.14	0.08	0.05	-0.05	-0.04	-0.01
		Δa*	0.67	0.63	0.64	0.53	0.61	0.59
	①-②	Δb*	0.28	0.23	0.21	-0.05	0.05	0.10

【0207】

【表23】

			例55	例58	例59	例60	例61	例62
化学強化処理前	D65光源を用いた反射測定…①	L*	28.04	29.65	-	-	-	-
		a*	-1.85	0.92	-0.20	0.63	0.36	0.32
		b*	-1.11	-4.00	-2.29	-3.59	-2.17	-2.71
	F2光源を用いた反射測定…②	L*	28.05	29.71	27.17	26.25	26.33	26.45
		a*	-2.46	-0.98	-0.90	-0.11	-0.37	-0.49
		b*	-1.19	-4.07	-2.47	-3.99	-2.33	-2.62
	①-②	ΔL*	-0.01	-0.06	-	-	-	-
		Δa*	0.61	1.90	0.70	0.74	0.73	0.81
		Δb*	0.08	0.07	0.18	0.40	0.16	-0.09
化学強化処理後	D65光源を用いた反射測定…①	L*	-	-	-	-	-	-
		a*	-	-	-0.02	1.6	0.24	0.5
		b*	-	-	-2.41	-5.46	-2	-3.02
	F2光源を用いた反射測定…②	L*	-	-	26.85	25.64	26.55	26.4
		a*	-	-	-0.8	0.43	-0.49	-0.3
		b*	-	-	-2.59	-6.06	-2.15	-3.02
	①-②	ΔL*	-	-	-	-	-	-
		Δa*	-	-	0.78	1.17	0.73	0.80
		Δb*	-	-	0.18	0.60	0.15	0.00

10

20

【0208】

【表24】

			例63	例64	例65	例66	例67	例68
化学強化処理前	D65光源を用いた反射測定…①	L*	-	-	-	-	-	-
		a*	0.77	1.47	1.73	-0.25	-1.76	-1.66
		b*	-3.31	-4.32	-5.55	-1.81	0.74	0.71
	F2光源を用いた反射測定…②	L*	26.29	26.04	25.75	26.74	27.79	27.58
		a*	-0.14	0.38	0.61	-1.05	-2.28	-2.07
		b*	-3.27	-4.35	-5.69	-1.68	1.08	1.01
	①-②	ΔL*	-	-	-	-	-	-
		Δa*	0.91	1.09	1.12	0.80	0.52	0.41
		Δb*	-0.04	0.03	0.14	-0.13	-0.34	-0.30
化学強化処理後	D65光源を用いた反射測定…①	L*	-	-	-	-	-	-
		a*	0.91	1.56	-	-0.15	-1.67	-1.39
		b*	-3.61	-4.48	-	-2.12	0.40	1.91
	F2光源を用いた反射測定…②	L*	26.25	25.93	-	27.03	28.23	26.64
		a*	0.01	0.49	-	-0.97	-2.19	-1.95
		b*	-3.63	-4.58	-	-2.06	0.69	2.43
	①-②	ΔL*	-	-	-	-	-	-
		Δa*	0.90	1.07	-	0.82	0.52	0.56
		Δb*	0.02	0.10	-	-0.06	-0.29	-0.52

30

40

【0209】

【表 25】

			例69	例70	例71	例72	例73	例74
化学強化処理前	D65光源を用いた反射測定…①	L*	-	-	-	-	-	-
		a*	-1.65	-1.39	1.52	-0.08	2.23	0.04
		b*	0.19	-0.10	-5.09	-4.70	-7.19	-3.28
	F2光源を用いた反射測定…②	L*	28.06	27.35	25.72	26.20	25.22	25.88
		a*	-0.25	-1.85	0.42	-0.49	0.99	-0.47
		b*	0.46	0.13	-5.23	-4.50	-7.52	-3.28
	①-②	ΔL*	-	-	-	-	-	-
		Δa*	0.40	0.46	1.10	0.41	1.24	0.51
		Δb*	-0.27	-0.23	0.14	-0.20	0.33	0.00
化学強化処理後	D65光源を用いた反射測定…①	L*	-	-	-	-	-	-
		a*	-1.31	-0.96	1.57	0.17	2.30	0.14
		b*	-0.27	1.35	-5.52	-4.69	-7.45	-3.64
	F2光源を用いた反射測定…②	L*	28.48	23.39	25.96	27.12	25.66	26.14
		a*	-1.84	-1.79	0.43	-0.38	1.09	-0.36
		b*	-0.07	1.93	-5.73	-4.86	-7.85	-3.71
	①-②	ΔL*	-	-	-	-	-	-
		Δa*	0.53	0.83	1.14	0.55	1.21	0.50
		Δb*	-0.20	-0.58	0.21	0.17	0.40	0.07

10

20

【0210】

【表 2 6】

		例75	例76	例77	例78	例79	例80	例85
化学強化処理前	D65光源を用いた反射測定…①	L*	-	-	-	25.10	50.27	59.08
	a*	-0.08	-0.01	-0.20	-0.19	-0.39	-1.80	-27.98
	b*	-2.08	-1.69	-2.08	-2.15	-0.35	-9.04	49.38
	F2光源を用いた反射測定…②	L*	25.46	25.32	25.44	25.67	25.09	49.80
	a*	-0.44	-0.31	-0.53	-0.54	-0.47	-3.20	-23.46
	b*	-2.04	-1.65	-2.03	-2.09	-0.41	-10.26	53.74
①-②	ΔL^*	-	-	-	-	0.01	0.47	-1.90
	Δa^*	0.36	0.30	0.33	0.35	0.08	1.40	-4.52
	Δb^*	-0.04	-0.04	-0.05	-0.06	0.06	1.22	-4.36
化学強化処理後	D65光源を用いた反射測定…①	L*	-	-	-	-	-	58.55
	a*	0.10	0.14	0.00	1.6	-	-	-27.59
	b*	-2.34	-1.84	-2.28	-5.46	-	-	48.95
	F2光源を用いた反射測定…②	L*	25.87	25.64	25.88	25.64	-	-
	a*	-0.31	-0.20	-0.38	0.43	-	-	-23.22
	b*	-2.30	-1.81	-2.55	-6.06	-	-	53.31
①-②	ΔL^*	-	-	-	-	-	-	-1.93
	Δa^*	0.41	0.34	0.38	1.17	-	-	-4.37
	Δb^*	-0.04	-0.03	0.27	0.60	-	-	-4.36

【0 2 1 1】

【表 27】

		例81	例82	例83	例84	例86	例87	例88
D65光源を用いた 反射測定…①	L*	43.23	41.71	37.04	85.64	25.03	25.25	25.61
	a*	-0.47	-5.44	-3.81	-6.13	0.06	0.12	0.09
	b*	-2.56	-4.79	-4.77	12.52	-0.63	-0.62	-0.60
	L*	43.14	41.35	36.75	85.93	24.99	25.23	25.58
	a*	-2.30	-5.26	-4.12	-4.12	0.06	0.11	0.07
	b*	-2.75	-5.37	-5.14	14.14	-0.72	-0.72	-0.67
F2光源を用いた 反射測定…②	ΔL*	0.09	0.36	0.29	-0.29	0.04	0.02	0.03
	Δa*	1.83	-0.18	0.31	-2.01	0.00	0.01	0.02
	Δb*	0.19	0.58	0.37	-1.62	0.09	0.10	0.07
	(1)-(2)							

【0 2 1 2】

10

20

30

【表28】

		例91	例92	例93	例94	例95	例96	例97	例98
D65光源を用いた反射測定…①	L*	25	25.1	24.68	25.01	25.51	24.48	27.24	24.91
	a*	0.01	0.01	0.03	-0.03	0.01	0.05	0.56	0.07
	b*	-0.69	-0.78	-0.63	-0.67	-0.71	-0.42	0.00	-0.51
	L*	24.96	25.05	24.64	24.98	25.47	24.46	27.25	24.88
	a*	0	0.02	0.03	-0.01	0.00	0.04	0.39	0.07
	b*	-0.81	-0.92	-0.74	-0.78	-0.82	-0.51	-0.01	-0.61
F2光源を用いた反射測定…②	ΔL*	0.04	0.05	0.04	0.03	0.04	0.02	-0.01	0.03
	Δa*	0.01	-0.01	0.00	-0.02	0.01	0.01	0.17	0.00
	①-②	0.12	0.14	0.11	0.11	0.11	0.09	0.01	0.10
	Δb*	0.04	0.05	0.04	0.03	0.04	0.02	-0.01	0.03

【0 2 1 3】

10

20

30

【表29】

			例99	例100	例101	例102	例103
化学強化処理前	D65光源を用いた反射測定…①	L*	24.86	25.05	25.01	24.9	25.13
		a*	0.13	0.01	0.04	0.06	0.08
		b*	-0.51	-0.56	-0.50	-0.59	-0.58
	F2光源を用いた反射測定…②	L*	24.84	25.01	24.99	24.88	25.10
		a*	0.11	0.02	0.03	0.05	0.07
		b*	-0.59	-0.66	-0.59	-0.69	-0.66
	①-②	L*	0.02	0.04	0.02	0.02	0.03
		Δa*	0.02	-0.01	0.01	0.01	0.01
		Δb*	0.08	0.10	0.09	0.10	0.08

【0214】

【表30】

			例104	例105	例106	例107	例108	例109	例110
化学強化処理前	D65光源を用いた反射測定…①	L*	73.34	62.23	56.57	26.60	25.83	41.77	25.82
		a*	0.10	0.63	1.49	-0.15	0.29	0.63	0.33
		b*	-4.00	2.70	-2.21	-1.19	-1.86	1.40	-1.82
	F2光源を用いた反射測定…②	L*	73.29	61.72	56.87	26.66	25.83	42.33	25.82
		a*	0.72	1.38	-0.17	-0.87	-0.51	-0.34	-0.51
		b*	-2.78	2.97	-3.14	-1.14	-1.90	1.73	-1.84
	①-②	ΔL*	0.05	0.51	-0.30	-0.06	0.00	-0.56	0.00
		Δa*	-0.62	-0.75	1.66	0.72	0.80	0.97	0.84
		Δb*	-1.22	-0.27	0.93	-0.05	0.04	-0.33	0.02
化学強化処理後	D65光源を用いた反射測定…①	L*	-	-	56.32	28.47	26.16	41.65	26.04
		a*	-	-	1.42	-0.64	0.40	0.82	0.31
		b*	-	-	-2.73	-1.87	-2.02	0.73	-1.94
	F2光源を用いた反射測定…②	L*	-	-	56.60	28.44	26.15	42.18	26.05
		a*	-	-	-0.20	-1.04	-0.41	-0.18	-0.49
		b*	-	-	-3.72	-2.00	-2.10	0.98	-1.98
	①-②	ΔL*	-	-	-0.28	0.03	0.01	-0.53	-0.01
		Δa*	-	-	1.62	0.40	0.81	1.00	0.80
		Δb*	-	-	0.99	0.13	0.08	-0.25	0.04

【0215】

【表 3 1】

		例111	例112	例113	例114	例115	例116	例117
化学強化処理前	D65光源を用いた反射測定…①	L* 24.95 a* 5.52 b* -10.67	60.39 1.13 1.06	32.30 0.34 -0.98	33.21 0.14 -0.34	32.65 0.82 -1.82	65.75 -0.43 9.37	32.33 20.74 -45.82
	F2光源を用いた反射測定…②	L* 24.79 a* 3.32 b* -11.57	60.79 0.35 0.54	32.58 -0.67 -0.51	33.51 -0.68 0.20	32.90 -0.23 -1.43	66.42 -1.38 10.25	30.46 15.14 -51.40
	①-②	ΔL* 0.16 Δa* 2.20 Δb* 0.90	-0.40 0.78 0.52	-0.28 1.01 -0.47	-0.30 0.82 -0.54	-0.25 1.05 -0.39	-0.67 0.95 -0.88	1.87 5.60 5.58
	D65光源を用いた反射測定…①	L* 25.61 a* 5.20 b* -10.11	60.37 1.05 0.98	32.07 1.01 -2.23	32.88 0.53 -1.38	-	-	-
	F2光源を用いた反射測定…②	L* 25.47 a* 3.10 b* -10.97	60.76 0.30 0.50	32.32 -0.13 -1.92	33.13 -0.35 -0.97	-	-	-
	①-②	ΔL* 0.14 Δa* 2.10 Δb* 0.86	-0.39 0.75 0.48	-0.25 1.14 -0.31	-0.25 0.88 -0.41	-	-	-

【0 2 1 6】

【表 3 2】

		例118	例119	例120	例121	例122	例123	例124
D65光源を用いた 反射測定...①	L*	42.01	42.07	42.74	31.82	77.04	46.34	48.85
	a*	13.13	12.72	12.64	30.23	-7.14	5.80	-2.41
	b*	-48.63	-48.19	-48.42	-55.22	15.33	22.98	-8.52
	L*	39.31	39.38	40.06	29.63	77.44	47.71	48.38
	a*	8.86	8.51	8.39	23.18	-4.85	3.66	-3.60
	b*	-55.04	-54.51	-54.82	-62.16	17.43	26.01	-9.64
(1)-②	ΔL*	2.70	2.69	2.68	2.19	-0.40	-1.37	0.47
	Δa*	4.27	4.21	4.25	7.05	-2.29	2.14	1.19
	Δb*	6.41	6.32	6.40	6.94	-2.10	-3.03	1.12
D65光源を用いた 反射測定...①	L*	-	-	-	-	-	45.49	-
	a*	-	-	-	-	-	5.99	-
	b*	-	-	-	-	-	21.15	-
F2光源を用いた 反射測定...②	L*	-	-	-	-	-	46.79	-
	a*	-	-	-	-	-	3.81	-
	b*	-	-	-	-	-	23.99	-
	ΔL*	-	-	-	-	-	-1.30	-
	Δa*	-	-	-	-	-	2.18	-
	Δb*	-	-	-	-	-	-2.84	-

【0217】

【表33】

		例125	例126	例127	例128	例129	例130	例131
化学強化処理前	D65光源を用いた反射測定...①	L*	48.29	43.11	48.10	48.21	38.98	33.78
	a*	-2.80	4.28	-3.39	-2.73	-2.39	5.20	-2.20
	b*	-6.54	-23.94	-11.36	-11.17	-13.36	-2.00	6.06
	F2光源を用いた反射測定...②	L*	47.88	42.09	47.48	47.73	38.30	34.07
	a*	-3.94	1.82	-4.16	-3.85	-2.80	2.43	-2.51
	b*	-7.48	-27.65	-12.93	-12.47	-15.34	-1.74	7.32
①-②	ΔL*	0.41	1.02	0.62	0.48	0.68	-0.29	-0.56
	Δa*	1.14	2.46	0.77	1.12	0.41	2.77	0.31
	Δb*	0.94	3.71	1.57	1.30	1.98	-0.26	-1.26
化学強化処理後	D65光源を用いた反射測定...①	L*	-	-	-	-	-	-
	a*	-	-	-	-	-	-	-
	b*	-	-	-	-	-	-	-
	F2光源を用いた反射測定...②	L*	-	-	-	-	-	-
	a*	-	-	-	-	-	-	-
	b*	-	-	-	-	-	-	-
①-②	ΔL*	-	-	-	-	-	-	-
	Δa*	-	-	-	-	-	-	-
	Δb*	-	-	-	-	-	-	-

【0218】

【表34】

		例132	例133	例134	例135	例136	例137	例138
D65光源を用いた反射測定…①	L*	53.09	67.02	70.84	82.54	25.05	25.22	25.53
	a*	0.54	-4.69	2.18	-0.16	-0.04	-0.01	-0.12
	b*	7.91	-0.70	16.72	-2.36	-0.79	0.86	-0.80
	L*	53.83	66.99	71.87	82.48	25.02	25.20	25.49
	a*	-0.42	-3.90	1.03	-0.26	-0.04	-0.01	-0.08
	b*	8.54	-1.56	18.56	-3.49	-0.91	-1.01	-0.97
F2光源を用いた反射測定…②	ΔL*	-0.74	0.03	-1.03	0.06	0.03	0.02	0.04
	Δa*	0.96	-0.79	1.15	0.10	0.00	0.00	-0.04
	Δb*	-0.63	0.86	-1.84	1.13	0.12	1.87	0.17
	L*	-	-	-	-	-	-	-
	a*	-	-	-	-	-	-	-
	b*	-	-	-	-	-	-	-
D65光源を用いた反射測定…①	L*	-	-	-	-	-	-	-
	a*	-	-	-	-	-	-	-
	b*	-	-	-	-	-	-	-
	ΔL*	-	-	-	-	-	-	-
	Δa*	-	-	-	-	-	-	-
	Δb*	-	-	-	-	-	-	-
F2光源を用いた反射測定…②	L*	-	-	-	-	-	-	-
	a*	-	-	-	-	-	-	-
	b*	-	-	-	-	-	-	-
	ΔL*	-	-	-	-	-	-	-
	Δa*	-	-	-	-	-	-	-
	Δb*	-	-	-	-	-	-	-
化学強化処理前		10	20	30				
化学強化処理後								

【0219】

a* および b* は以下の方法で求めた。分光色測計（エックスライト社製、Color 7）を用いて、各ガラスの D 6 5 光源及び F 2 光源の反射色度をそれぞれ測定し、測定結果を用いて a* および b* を算出した。なお、ガラスの裏面側（光源からの光が照射される面の裏面）には、白色の樹脂板を置いて測定を行った。

【0220】

本発明の化学強化用ガラスを化学強化処理するときはたとえば次のようにする。すなわち、これらのガラスを 4 2 5 程度の KNO₃ (99%) と NaNO₃ (1%) とからなる溶融塩に 6 時間浸漬し、化学強化処理する。各ガラスについて、深さ方向のカリウム濃度分析を行うと、表面から 5 ~ 1 0 0 μm の深さでイオン交換が起こり、圧縮応力層が生じていることがわかる。

【0221】

具体的には、化学強化処理は以下のようにして行った。

すなわち、例 1 ~ 1 3 8 の一部のガラスを 4 mm × 4 mm × 0.8 mm の形状で、4 mm × 4 mm の面を鏡面仕上げに加工し、その他の面を # 1 0 0 0 仕上げに加工したガラスを用意した。これらガラスを 4 2 5 の KNO₃ (99%) と NaNO₃ (1%) からな

る溶融塩に6時間浸漬し、化学強化処理した。

ただし、例111のガラスについては、400のKNO₃(99%)とNaNO₃(1%)からなる溶融塩に6時間浸漬して化学強化処理を行い、例123のガラスについては、450のKNO₃(100%)からなる溶融塩に2時間浸漬して化学強化処理を行った。

【0222】

表18~34に示すとおり、CuOもしくはFe₂O₃を含有する例18、24、28~36、39~55、58~83、86~88、91~110、112~116、124、127~129、131~138のガラスは、a*およびb*が共に絶対値で2未満であり、メタメリズムが低いガラスが得られることがわかる。

10

これに対し、CuOもしくはFe₂O₃の含有量が比較的少ない例25、26、27、例111、例117~123、例126、例130のガラスでは、a*の絶対値が2を超えており、メタメリズム抑制の効果を十分に得られないものであった。

また、表18~34に示すとおり、CuOもしくはFe₂O₃を含有する例59~64、例66~78、例106~110、例112~114のガラスは、化学強化処理後のガラスのa*およびb*が共に絶対値で2未満であり、メタメリズムが低い化学強化ガラスが得られることがわかる。

【0223】

泡個数について、Fe₂O₃、Co₃O₄の効果を確認するため、Fe₂O₃、Co₃O₄の以外のガラス成分・含有量を同一とし、Fe₂O₃、Co₃O₄の両方を含むもの、Fe₂O₃のみ含むもの、Co₃O₄のみ含むもののそれについて泡個数を確認した。

20

【0224】

泡個数は、前記の板状のガラスを高輝度光源(林時計工業社製、LA-100T)下で、0.6cm³の領域の泡個数を4箇所測定し、その測定値の平均値を単位体積(cm³)当たりに換算した値を示した。

【0225】

泡個数は、ガラスの母組成や溶融温度の影響を大きく受けるため、前述のとおり、Fe₂O₃、Co₃O₄以外の成分・含有量を同一とし、溶融温度同一のもので対比を行った。結果を表35に示す。

30

【0226】

【表35】

	Fe ₂ O ₃ 、Co ₃ O ₄ 含む	Fe ₂ O ₃ のみ含む	Co ₃ O ₄ のみ含む
泡個数[個/cm ³] 溶融温度:1500°C	例1 42	例10 65	例14 59
泡個数[個/cm ³] 溶融温度:1500°C	例9 5	例11 22	例15 8
泡個数[個/cm ³] 溶融温度:1550°C	例6 26	例12 40	例16 78
泡個数[個/cm ³] 溶融温度:1550°C	例4 27	例13 32	例17 70

40

【0227】

この結果より、いずれのガラス組成においても、Fe₂O₃、Co₃O₄の両方を含むものが、Fe₂O₃のみ含むもの、Co₃O₄のみ含むものに対して、泡個数が少なかつた。これは、Co₃O₄とFe₂O₃を共存させることにより、ガラス溶融時の脱泡効果

50

を奏することを裏付けている。すなわち、高温状態で、3価の鉄が2価の鉄となる際に放出されるO₂泡を、コバルトが酸化される際に吸収するため、結果としてO₂泡が削減され、脱泡効果が得られると考えられる。

【0228】

ガラスのプレス成形性を評価するため、ガラス中に着色成分（ここでは、Fe₂O₃、Co₃O₄）を含有するガラス、着色成分を含有しないガラスを用意し、ガラスのTg（ガラス転移点温度）を測定した。ガラスのTgは、例9（実施例）は597であったのに対し、例90（比較例、例9からFe₂O₃、Co₃O₄を省いたガラス）は620であった。また、例1（実施例）では、596であったのに対し、例139（比較例、例1からFe₂O₃、Co₃O₄を省いたガラス）は604であった。また、例4（実施例）では、606であったのに対し、例140（比較例、例4からFe₂O₃、Co₃O₄を省いたガラス）は617であった。10

以下より、実施例のガラスは、ガラス中に着色成分を所定量含有することで、ガラスのTgを下げ、プレス成形時のガラスの成形温度を低温化することが可能である。よって、例えば筐体用ガラスのような、凹状もしくは凸状等の適宜の形状にプレス成形される用途のガラスに好ましい、プレス成形性に優れたガラスとすることができます。

【0229】

例1～90の一部のガラスについて次のようにして化学強化処理を行った。すなわち、これらガラスを4mm×4mm×0.8mmの形状で、4mm×4mmの面を鏡面仕上げに加工し、その他の面を#1000仕上げに加工したガラスを用意した。これらガラスを425のKNO₃溶融塩（100%）に6時間浸漬し、化学強化処理した。20
化学強化処理後の各ガラスについて、EPMAを用い、深さ方向のカリウム濃度分析を行った。評価結果をカリウムイオン拡散深さ（単位：μm）として表1～2及び表10に示す。なお、*を付した例12～14、例16、17については推定値を示す。

【0230】

表中に示すとおり、例1～17のガラスでは、前記化学強化処理条件において、十分なカリウムイオン拡散深さが得られており、これにより、表面圧縮応力層の表面圧縮応力層深さも相応な深さであることが推測される。この結果、実施例のガラスは、化学強化処理により必要十分な強度向上効果が得られると考えられる。

【0231】

例1、例27、例33、例39～43、例62～64、例66～77、例79、例94、例96、例100～103のガラスについて、上記のD65光源及びF2光源の反射色度の測定に用いたガラスに対して行ったのと同様にして化学強化処理を行った。化学強化処理後の各ガラスについて、表面応力測定装置を用い、表面圧縮応力（CS）および表面圧縮応力層の深さ（DOL）を測定した。評価結果を表36～38に示す。なお、表面応力測定装置は、ガラス表面に形成された表面圧縮応力層が、表面圧縮応力層が存在しない他のガラス部分と屈折率が相違することで光導波路効果を示すことを利用した装置である。また、表面応力測定装置では、光源として、中心波長が795nmのLEDを用いて行った。

【0232】

30

30

40

【表 3 6】

	例1	例27	例33	例39	例40	例41	例42	例43	例62	例63	例64	例66
表面圧縮応力 CS[MPa]	885	794	784	853	817	797	767	774	692	535	396	1115
表面圧縮応力層の深さ DOI[μm]	28	42	36	33	41	34	36	39	46	54	44	34.5

【0 2 3 3】

10

20

30

40

【表 3 7】

	例67	例68	例69	例70	例71	例72	例73	例74	例75	例76	例77	例79
表面圧縮応力 CS[MPa]	1085	1202	1293	1107	940	720	700	745	757	742	772	1113
表面圧縮応力層の深さ DOL[μm]	28.7	29	31	30.5	36.9	7.8	23.5	8	7.4	7	7.3	35

【 0 2 3 4 】

10

20

30

40

【表38】

	例94	例96	例100	例101	例102	例103
表面圧縮応力 CS[MPa]	982	1075	901	1003	1084	900
表面圧縮応力層の深さ DOL[μm]	21.1	32	15	22	26	16.4

【0235】

表36～38に示すとおり、例1、例27、例33、例39～43、例66～71、例77、例79、例94、例96、例100～103のガラスでは、前記化学強化処理条件において、767 MPa以上と高い表面圧縮応力が得られていた。この結果、実施例のガラスは、化学強化処理により必要十分な強度向上効果が得られると考えられる。また、表36～38に示すとおり、実施例である例66～71、例79、例94、例96、例101～102のガラスでは、940 MPa以上と高い表面圧縮応力が得られていた。また、例27、例33、例39～43、例62～64、例66～71、例79、例96の各ガラスの表面圧縮応力層の深さは、28.7 μm以上と、化学強化処理によって高い強度を備えたガラスが得られることが推測される。

【0236】

ガラスの長期の使用による色変化特性を確認するため、次の評価試験を行った。例1及び例58のガラスサンプルを、一辺を30mm角の板状にカットし、所定の厚さとなるよう両面光学研磨加工した試料を、水銀ランプ(H-400P)から15cmの位置に配置して100時間紫外線照射を行った。この光照射前後の各試料の分光透過率を、紫外可視近赤外分光光度計(日本分光株式会社製、V-570)を用いて測定し、上記の関係式を用いて吸光係数を算出した。

そして、光照射前後の各試料の吸光係数から、下記式(1)、(2)で示される吸光係数の相対値の変化量 $T(550/600)$ 、 $T(450/600)$ を算出した。評価結果を表39に示す。

$$T(550/600)(\%) = [\{ A(550/600) - B(550/600) \} / A(550/600)] \times 100 \quad \dots (1)$$

$$T(450/600)(\%) = [\{ A(450/600) - B(450/600) \} / A(450/600)] \times 100 \quad \dots (2)$$

(上記式(1)において、 $A(550/600)$ は、400W高圧水銀ランプの光を100時間照射した後のガラスの分光透過率曲線から算出される、波長550nmにおける吸光係数と波長600nmにおける吸光係数との相対値であり、 $B(550/600)$ は、光照射前の前記ガラスの分光透過率曲線から算出される、波長550nmにおける吸光係数と波長600nmにおける吸光係数との相対値である。上記式(2)において、 $A(450/600)$ は、400W高圧水銀ランプの光を100時間照射した後のガラスの分光透過率曲線から算出される、波長450nmにおける吸光係数と波長600nmにおける吸光係数の相対値であり、 $B(450/600)$ は、光照射前の前記ガラスの分光透過率曲線から算出される、波長450nmにおける吸光係数と波長600nmにおける吸光係数の相対値である。)

【0237】

10

20

30

40

【表39】

	例1		例58	
	板厚:0.714mm		板厚:0.780mm	
	光照射前	光照射後	光照射前	光照射後
①:波長600nmの吸光係数	5.347	5.375	1.100	1.108
②:波長550nmの吸光係数	4.208	4.243	0.873	0.877
③:波長450nmの吸光係数	4.138	4.117	1.007	1.014
吸光係数の相対値 (@550nm/@600nm) * 1	0.787	0.789	0.793	0.791
吸光係数の相対値 (@450nm/@600nm) * 2	0.774	0.766	0.916	0.915
△T(550/600) [%]	0.30		-0.30	
△T(450/600) [%]	-1.04		-0.07	

* 1:各波長の吸光係数に基づいて、②／①の計算式により算出

* 2:各波長の吸光係数に基づいて、③／①の計算式により算出

【0238】

表39に示すとおり、例1、例58のガラスでは、紫外線照射前後の吸光係数の相対値の変化量 $T(550/600)$ 、 $T(450/600)$ が共に絶対値で5%以下であり、長期の使用によるガラスの色変化がなく、当初の外観色を長期間維持できることがわかる。

【0239】

また、前記化学強化処理後のガラスに対しても、上記と同様にして波長380nm～780nmにおける吸光係数を求めたが、いずれも化学強化処理前の値と変化ないことを確認した。また、目視による色調に変化がないことも確認した。したがって、本発明の化学強化用ガラスは、所望の色調を損なうことなく、化学強化処理により強度を求められる用途にも使用できる。したがって、装飾機能が要求される用途への適用範囲を拡大することができる。

【0240】

ガラスの電波透過性を確認するため、次の評価試験を行った。まず、例1及び例27のガラスを切り出して50mm×50mm×0.8mmに加工し、主表面を鏡面状態に研磨した。そして、それぞれのガラスについて、50MHz、500MHz、900MHz、1.0GHzの周波数における誘電正接を、LCRメーター及び電極をもちいて容量法（平行平板法）にて測定した。測定結果を表40に示す。

なお、50MHzの周波数におけるガラスの誘電率（）は7.6であった。

【0241】

【表40】

周波数	例1	例27
	$\tan \delta$	$\tan \delta$
50MHz	0.007	0.006
500MHz	0.007	0.006
900MHz	0.007	0.005
1.0GHz	0.007	0.004

【0242】

表40に示すとおり、これらのガラスは、50MHz～1.0GHzの範囲の周波数における誘電正接が0.01未満であり、良好な電波透過性を備えていることがわかる。

10

20

30

40

50

【産業上の利用可能性】**【0243】**

A V 機器・O A 機器等の操作パネル、同製品の開閉扉、操作ボタン・つまみ、またはデジタル・フォト・フレームやT Vなどの画像表示パネルの矩形状の表示面の周囲に配置される装飾パネル等の装飾品や電子機器用のガラス筐体などに利用できる。また、自動車用内装部材、家具等の部材、屋外や屋内で用いられる建材等にも利用できる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 3 C 3/093 (2006.01) C 0 3 C 3/093
C 0 3 C 3/095 (2006.01) C 0 3 C 3/095

(56)参考文献 特開2011-084456 (JP, A)
特開2012-148955 (JP, A)
特開2011-213576 (JP, A)
米国特許第3169217 (US, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 3 C 1 / 0 0 - 1 4 / 0 0
I N T E R G L A D