

(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2005-320234

(P2005-320234A)

(43) 公開日 平成17年11月17日(2005.11.17)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C03C 3/083	C03C 3/083	4G015
C03B 27/04	C03B 27/04	4G059
C03C 3/085	C03C 3/085	4G062
C03C 3/087	C03C 3/087	5D006
C03C 3/091	C03C 3/091	

審査請求 未請求 請求項の数 28 O L (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2005-134188 (P2005-134188)	(71) 出願人	504258594 ショット アーゲー Schott AG ドイツ 55122 マインツ、ハッテン ブルクシュトラーセ 10
(22) 出願日	平成17年5月2日 (2005.5.2)	(74) 代理人	100073818 弁理士 浜本 忠
(31) 優先権主張番号	102004022629.6	(74) 代理人	100096448 弁理士 佐藤 嘉明
(32) 優先日	平成16年5月7日 (2004.5.7)	(72) 発明者	フリードリッヒ ジーバース ドイツ 55283 ニールシュタイン、 ヴィンツァーシュトラーセ 7
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(72) 発明者	ゲルハルト ラウテンシュレーガー ドイツ 07743 イエナ、ザッハゼネ ックヴェーク 2ペー

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化学的に及び熱的に焼戻し可能な高熱安定性アルミノケイ酸リチウム平板フロートガラス

(57) 【要約】

【課題】 化学的及び熱的に焼戻し可能で経済的かつ環境にやさしい製造に適した高耐熱性アルミノケイ酸リチウム平板フロートガラスを提供する。

【解決手段】 化学的及び熱による焼戻しが可能であり、標準的清澄剤である酸化砒素及び/または酸化アンチモンを使用することなく清澄される熱安定性に優れるアルミノケイ酸リチウム平板フロートガラスを、全組成物に対する重量%で示した下記主成分を含むように構成する：

Li ₂ O	2.5 ~ 6.0
Na ₂ O + K ₂ O	< 4
B ₂ O ₃	0 ~ < 4
Al ₂ O ₃	15 ~ 30
SiO ₂	55 ~ 75
TiO ₂ + ZrO ₂	< 2 (望ましくない 石英及び/またはキーライ

ト固溶体の結晶化を防止する)。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

全組成物に対する重量%で示した下記主成分を含むことを特徴とする、化学的及び熱的に焼炭しが可能であり、標準的清澄剤である酸化砒素及び/または酸化アンチモンを使用することなく清澄される高熱安定性アルミノケイ酸リチウム平板フロートガラス：

Li_2O 2.5 ~ 6.0

$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ < 4

B_2O_3 0 ~ < 4

Al_2O_3 15 ~ 30

SiO_2 55 ~ 75

$\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$ < 2 (望ましくない 石英及び/またはキーライ

ト固溶体の結晶化を防止する)。

【請求項 2】

化学清澄剤として SnO_2 を 0.1 ~ 2.0 重量% 含むことを特徴とする請求項 1 項記載の平板フロートガラス。

【請求項 3】

ガラス表面にあるリチウムがより大きなイオン半径をもつイオン、好ましくはナトリウムイオン及び/またはカリウムイオンへ交換されるイオン交換によって化学的に焼炭しされ、その結果前記表面のリチウム濃度がガラス全体のリチウム濃度より低くなることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の平板フロートガラス。

【請求項 4】

前記イオン交換が好ましくはナトリウムイオンへの交換によって遂行されることを特徴とする請求項 3 項記載の平板フロートガラス。

【請求項 5】

前記イオン交換がナトリウムイオン及びカリウムイオンを組合せて共通の焼炭し処理によりあるいは連続的に遂行され、及び焼炭しされた平板ガラスが応力強度の異なる複数の部分をもつ圧縮応力プロファイルを有することを特徴とする請求項 3 項記載の平板フロートガラス。

【請求項 6】

イオン交換によって生成された圧縮応力層の厚さが少なくとも $20\ \mu\text{m}$ 、好ましくは $200\ \mu\text{m}$ 以上であることを特徴とする請求項 3 ~ 5 のいずれか 1 項記載の平板フロートガラス。

【請求項 7】

表面圧縮応力が $80\ \text{MPa}$ 、好ましくは $200\ \text{MPa}$ より大きいことを特徴とする請求項 3 ~ 6 のいずれか 1 項記載の平板フロートガラス。

【請求項 8】

化学的焼炭しが 15 分 ~ 100 時間、好ましくは 50 時間未満に亘って、前記ガラスの転移温度 T_g より低い $300 \sim 650$ の温度範囲内で実施されることを特徴とする請求項 3 ~ 7 のいずれか 1 項記載の平板フロートガラス。

【請求項 9】

引張曲げ強度が $300\ \text{MPa}$ 、好ましくは $600\ \text{MPa}$ より大きいことを特徴とする請求項 3 ~ 8 のいずれか 1 項記載の平板フロートガラス。

【請求項 10】

前記平板ガラスが熱によって焼炭しされることを特徴とする請求項 1 ~ 2 のいずれか 1 項記載の平板フロートガラス。

【請求項 11】

熱による焼炭しが前記ガラスの転移温度 T_g よりおよそ $50 \sim 120$ 高い温度まで加熱し、前記ガラス上へ空気を吹き付けることによって実施されることを特徴とする請求項 10 項記載の平板フロートガラス。

【請求項 12】

10

20

30

40

50

表面圧縮応力が40MPa、好ましくは120MPaより大きく、前記圧縮応力層の厚さが200 μ m、好ましくは500 μ mより大きいことを特徴とする請求項10又は11項記載の平板フロートガラス。

【請求項13】

3.5~5.0 $\cdot 10^{-6}$ /Kの熱膨張係数_{20/300}、580~720の転移温度 T_g 、及び1240~1340の加工点をもつことを特徴とする請求項1~12のいずれか1項記載の平板フロートガラス。

【請求項14】

ヌーブ硬度が500、好ましくは550より大きい優れた引っ掻き傷耐久性をもつことを特徴とする請求項1~13のいずれか1項記載の平板フロートガラス。

10

【請求項15】

2.5g/cm³未満、好ましくは2.42g/cm³未満の密度をもつことを特徴とする請求項1~14のいずれか1項記載の平板フロートガラス。

【請求項16】

70GPa、好ましくは80GPaより大きい弾性率をもつことを特徴とする請求項1~15のいずれか1項記載の平板フロートガラス。

【請求項17】

耐加水分解性がクラス1であり、耐酸性が少なくともクラス3であり、耐アルカリ性が少なくともクラス2である、水、酸、及びアルカリに対して良好な耐薬品性をもつことを特徴とする請求項1~16のいずれか1項記載の平板フロートガラス。

20

【請求項18】

全組成物に対する重量%で示された下記主要成分を含む組成をもつことを特徴とする請求項1~17のいずれか1項記載の平板フロートガラス:

Li₂O 3.0~6.0

Na₂O + K₂O < 2

MgO + CaO + SrO + BaO < 4

ZnO 0~1.5

B₂O₃ 0~< 4

Al₂O₃ 18~28

SiO₂ 60~72

TiO₂ + ZrO₂ < 2 (望ましくない 石英及び/またはキ-

30

ライト固溶体の結晶化を防止する)

SnO₂ 0.1~1.5 (清澄剤として)

F 0~2

P₂O₅ 0~3。

【請求項19】

3.8~4.5 $\cdot 10^{-6}$ /Kの熱膨張係数_{20/300}、600~680の転移温度 T_g 、及び1280~1320の加工点をもち、及び全組成物に対する重量%で示された下記主要成分を含む組成をもつことを特徴とする請求項1~18のいずれか1項記載の平板フロートガラス:

40

Li₂O 3.5~5.0

Na₂O + K₂O < 1.5

MgO + CaO + SrO + BaO < 3

ZnO 0~1.0

B₂O₃ 0~< 3

Al₂O₃ 19~26

SiO₂ 62~70

TiO₂ + ZrO₂ < 1.5 (望ましくない 石英及び/または

キ-ライト固溶体の結晶化を防止する)

SnO₂ 0.1~1.0 (清澄剤として)

50

F 0 ~ 1 . 8
 P_2O_5 0 ~ 2 .

【請求項 2 0】

フッ素含量 F が 0 . 1 ~ 1 . 2 重量%の範囲内であることを特徴とする請求項 1 ~ 1 9 のいずれか 1 項記載の平板フロートガラス。

【請求項 2 1】

前記ガラス組成が技術的に Ba を無くしていることを特徴とする請求項 1 ~ 2 0 のいずれか 1 項記載の平板フロートガラス。

【請求項 2 2】

気泡数を少なくするため、用いられる SnO_2 に加えて、例えば酸化セリウム、硫酸塩化合物、塩化物化合物、フッ素化合物等のフロート処理へ影響を与えない少なくとも化学清澄剤 1 種がガラス溶融物へさらに添加されることを特徴とする請求項 1 ~ 2 1 のいずれか 1 項記載の平板フロートガラス。

10

【請求項 2 3】

気泡数を少なくするため、前記ガラス溶融物が、例えば減圧、あるいは 1 6 8 0 、好ましくは 1 7 3 0 より高い高温を用いて物理的に清澄されることを特徴とする請求項 1 ~ 2 2 のいずれか 1 項記載の平板フロートガラス。

【請求項 2 4】

Fe_2O_3 含量が 2 5 0 p p m 未満であり、 TiO_2 含量が 1 重量%未満であり、及び厚さ 4 m m における光透過率が 9 0 %、好ましくは 9 1 % より高いことを特徴とする請求項 1 ~ 2 3 のいずれか 1 項記載の平板フロートガラス。

20

【請求項 2 5】

紫外及び/または赤外域における吸収が、例えば酸化鉄、酸化セレン、酸化ニッケル、酸化コバルト、酸化セリウム、酸化銅、酸化チタン等の全量で 1 重量%未満の添加によって設定されることを特徴とする請求項 1 ~ 2 4 のいずれか 1 項記載の平板フロートガラス。

【請求項 2 6】

混入物、あるいは紫外線及び/または赤外線吸収性物質が存在する結果発現される色合いが、例えば酸化マンガンまたは酸化セレン等の脱色剤、あるいは酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化クロム、または希土類酸化物等の色変化剤の添加によって除去され、及びその色位置が無色点へ向かって移されることを特徴とする請求項 1 ~ 2 5 のいずれか 1 項記載の平板フロートガラス。

30

【請求項 2 7】

前記ガラスが、例えばバナジウム、クロム、コバルト、鉄、クロム、銅、ニッケルそれぞれの化合物等の着色剤を用いて着色され、及び厚さ 4 m m における光透過率が 8 0 % 未満であることを特徴とする請求項 1 ~ 2 6 のいずれか 1 項記載の平板フロートガラス。

【請求項 2 8】

宇宙船及び/または航空機へのガラス取付及び交通工学技術における安全ガラス、またボイラー検視窓、遠心機ガラス、時計ガラス、またスキャナー機器中のカバー、さらにハードディスクメモリ基板、室内外での温度勾配が大きい所での室内窓ガラスのような強度及び/または引っ掻き傷耐久性に対して高度な要求が課される適用分野、及び例えば照明セクター、耐火窓ガラス、あるいはオープンまたは暖炉の除き窓等の熱安定性に対して高度な要求が課される適用分野への請求項 1 ~ 2 7 のいずれか 1 項記載の平板フロートガラスの使用。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は化学的に及び熱的に焼戻し (t e m p e r) が可能な高熱安定性アルミノケイ酸リチウム平板フロートガラスに関する。

50

【背景技術】

【0002】

多くの特殊ガラス用途において、例えばディスプレイ目的の受像ガラス及びハードディスクメモリ基板としてのガラス板の形態でのフロートガラスが必要とされている。この種の平板ガラスは、例えば圧延、圧伸成形、注入成形、あるいはフロート処理等の公知の方法を用いて溶融ガラスから製造される。前記フロート処理は、経済性及びフロートガラスの高表面品質の観点から広く用いられている。

【0003】

フロート処理によるソーダ石灰ガラス、及び硼珪酸ガラスあるいはアルミノ珪酸ガラス等の特殊ガラスの製造は公知である。

【0004】

この製造技術においては、ガラス強度を高めるため、これらガラスは化学的あるいは熱的に焼戻しされる。

【0005】

耐火等級G (DIN 4102 第13部、ISO 834) の条件を満たす(熱により焼戻しされた)耐火ガラスは既に開発されている。前記耐火等級に従った耐火窓ガラスは、フレーム及び保持手段も含めてDIN 4102 (あるいはISO 834) に従った単位温度時間曲線に基づく30~180分間の熱負荷に耐えると共に、火炎及び煙の通過を防止できなければならない。

【0006】

類似の規定では、等級F30、F60、F90及びF120のガラスに対して、火炎から遠く離れた側のガラス面が発火温度より平均で140 以上高い熱で加熱されてはならない規制がさらに適用されている。

【0007】

さらに、建物に使用される窓ガラスパネルに対してさらなる要求がしばしば為される。例えば、ドアに使用されるガラス板は耐火性であるだけでなく使用者にとって安全であることが確保されなければならない。この目的のため、窓ガラスは、耐火基準に関する必要条件だけでなく関連の安全ガラス基準(例えば単一安全ガラス、DIN 1249 第12部、またはDIN EN 12150)もまた満たさなければならない。

【0008】

例えば、DIN 1249 に従えば、極端に強い負荷が加わった際に鋭いかけらを全く生ずることなく多数の破片に崩壊する安全ガラスの製造が可能である。

【0009】

熱による焼戻し処理工程中、例えば一定のサイズに切断された窓ガラス形状を呈した適当なガラスを転移温度より高い温度まで加熱し、次いで冷気流を用いて急速に冷却する。この加熱及び急速な冷却処理によってガラス面中に圧縮応力及びガラス内部に引張応力が生じる。これにより、ガラスの引張曲げ強度がかなり増大し、温度変動による影響を受けにくくなり、また弾性が向上する。

【0010】

例えば、適当な厚さの焼戻しされたソーダ石灰ガラスを使用した耐火窓ガラスパネルが公知である。これらの窓ガラスパネルは、例えば厚さが6~15mmの場合、耐火時間が30~60分であることが知られている。しかしながら、これら焼戻しされたソーダ石灰ガラスには、前記単位温度時間曲線に従った火炎負荷の場合に生ずる熱負荷中、比較的初期段階(30分以前)に軟化点を越え、元は丈夫で弾性のあったガラスが粘性の低いプラスチック状態へ変化する欠点がある。

【0011】

しかしながら、高レベルな耐火時間の達成は主としてガラスの軟化点に依存している(軟化点log = 7.6)。他の影響要因としては、窓ガラスのサイズ、窓ガラスの厚さ、エッジカバーの幅、また窓ガラスの保持力、及びフレーム(材料)の状態がある。

【0012】

10

20

30

40

50

例えば、窓ガラスのエッジ被覆が広ければ広い程、火炎負荷中にガラスがその軟化点へ達した時にガラスがそのエッジ部分から滑り落ちることを防止できる時間が長くなる。

【0013】

しかしながら、被覆されたエッジ部分の幅は、ガラスの直線的熱膨張係数との関連から、火炎負荷下において、窓ガラスのホット（支持されていない）センターと窓ガラスのコールド（被覆されている）部分間に生ずる応力レベルの決定要因となる。

【0014】

火災の場合に生ずる応力がガラスの強度を超過すると、ガラス板は不可避免的に破砕され、耐火窓ガラスの保護効果は完全になくなる。それゆえ、可能な限り長い耐火時間を得るべく、所望通りの大きな窓ガラス被覆を選択することは容易に可能なことではない。

10

【0015】

従って、熱膨張係数が高く、また軟化点の低いソーダ石灰ガラスは耐火用途には不向きである。

【0016】

化学的焼戻しにおいては、イオン交換によってガラス面中に圧縮応力が得られる。この処理においては、外部からガラス中へと通過する半径の大きなイオンはより小さなイオンに取って代わる。通過イオンによって塞がれた大量の空間によってガラス面中に圧縮応力が生成され、ガラス強度は5～8倍増強される。

【0017】

前記イオン交換は、一般的には溶融塩状態あるいは酸溶液またはペースト状のアルカリ金属原子を用いて実施する。一般的手法としては、カリウム原子を処理してガラス中のナトリウム原子と交換する。前記処理は、ガラス中における応力除去によって前記圧縮応力が熱的に減少されてしまうため、ガラス転移温度以下の温度で行うことが重要である。イオン交換の実施に有利な温度はガラスの転移温度より約100 低い温度であることが確認されている。それ以下の温度では、前記処理により長時間を要することになる。

20

【0018】

熱的及び化学的焼戻しのいずれの場合においても、ガラス面へ圧縮応力を加えることによって所望の強度を高める効果が得られる。

【0019】

前記2通りの処理方法は経済的及び技術的観点において異なるため、異なる用途がそれぞれに開かれている。熱的焼戻しは処理時間が短いことから極めて経済性に優れる。化学的焼戻しによれば極めて高強度が得られる。

30

【0020】

そのため、フロート処理及び熱的焼戻しによって製造されたソーダ石灰ガラスは、建物用窓ガラスあるいは自動車の湾曲フロントガラス等、広範な用途に使用される。製造に際して、これらのガラスは、気泡数に関する要求を達成するため、通常硫酸塩清澄処理される。

【0021】

組成上、フロート処理及び熱的焼戻しによって製造された硼珪酸ガラスは、ソーダ石灰ガラスよりも熱安定性及び耐薬品性が高い。硼珪酸ガラスは融点が高く、NaClを用いて清澄される。従って、硼珪酸フロートガラスは高耐薬品性及び高熱安定性を達成することが重要な場面で使用される。

40

【0022】

硼珪酸ガラスはAl₂O₃ 含量が低く、また一般的にLi₂O 含量も低いため、化学的焼戻しに適し、また異なるタイプのガラスを構成する。

【0023】

アルミノ珪酸リチウムガラスの化学的焼戻しが極めて良好に行われることは公知である。リチウム原子は拡散性がよいため、Li₂Oフリーのガラス中で活性成分としてNa₂Oを用いてナトリウム原子をカリ原子で交換する場合よりも、ナトリウム原子の交換の場合には許容交換時間内で厚い圧縮応力層を得ることが可能である。

50

【0024】

例えば、US 4,156,755には、重量%でSiO₂が59~63、Na₂Oが10~13、Li₂Oが4~5.5、Al₂O₃が15~23、及びZrO₂が2~5を含む組成をもつ化学的焼成しが可能なガラスに関する記載がある。これはアルカリ金属含量が高いため溶融温度が低下している。しかしながら、これらのガラスは、粘性が低くまた熱膨張係数がかなり高いため、耐熱性及び温度勾配強度に関する高度な要求を満たすことができない。

【0025】

US 3,615,320には、同様に高アルカリ金属含量で、組成が重量%でSiO₂ 59~62、Al₂O₃ 18~23、Li₂O 4~5.5、Na₂O 7~9、及びB₂O₃ 3~5である化学的焼成された平板ガラスに関する記載があるが、このガラスは上述した欠点をもつ。この特許には清澄剤としてAs₂O₃、NaCl、Sb₂O₃、及びAl₂(SO₄)₃が記載されている。

10

【0026】

DE 4206268C2には、組成が重量%で、SiO₂ 62~75、Al₂O₃ 5~15、Li₂O 4~10、Na₂O 4~12、及びZrO₂ 5.5~15である化学的焼成し可能なガラス組成物が開示されている。この場合においても、高アルカリ金属含量は耐熱性及び温度勾配強度に関して不利である。この開示における清澄剤はAs₂O₃、Sb₂O₃、F及びClである。本特許にはフロート処理を用いた平板ガラス製造に関する示唆はないため、例えばフロート処理に適する清澄剤に関する示唆もない。高ZrO₂含量はフロート処理条件における耐失透性に関しては不利である。

20

【0027】

フロート処理で製造でき、かつ耐火ガラスとして使用できる高耐熱ガラスがJP 2002047030A1に開示されている。このガラスは熱焼成し可能であり、安全ガラスの製造を可能とする。Li₂O含量が0.5~2重量%と低い点は化学的焼成しに関しては欠点である。

【0028】

DE 10017701C2には 石英固溶体あるいはキータイト固溶体を用いてガラスセラミックへ焼成しあるいは変換可能な平板フロートガラスに関する記載がある。開示された組成には、核剤としてTiO₂またはZrO₂が含まれることが必要である。フロート処理条件下において、これらのガラスセラミック組成物は、上記ガラスセラミックへの変換が不可であるTiO₂及びZrO₂低含量ガラスよりも、耐失透性に関して不安定である。

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0029】

本発明は、化学的及び熱的に焼成し可能で経済的かつ環境的にやさしい製造に適した高耐熱性アルミノケイ酸リチウム平板フロートガラス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】

【0030】

上記目的は、下記主成分を全組成物に対する重量%で含む組成から成るアルミノケイ酸リチウム平板フロートガラスによって達成される。

40

Li ₂ O	2.5~6.0
Al ₂ O ₃	15~30
SiO ₂	55~75

上記組成において、粘性低下成分に関しては以下のように制限される。

Na ₂ O + K ₂ O	4重量%未満
B ₂ O ₃	0~4重量%未満

また、ガラスセラミックの製造に一般的な核剤の添加は以下の通りとする。

TiO₂ + ZrO₂ : 望ましくない 石英及び/またはキータイト固溶体の結

50

晶化を回避するため総計で2重量%未満とする。

【0031】

本発明に従った平板フロートガラスは、

- 気泡に関する品質が良好であり、清澄剤として他の方法では一般的である酸化砒素及び/または酸化アンチモンを用いずに清澄を行うので環境にやさしい、
- 耐熱性及び温度勾配強度に優れる、
- 化学的及び熱的に焼戻しできるので、強度及び/または引っかけ傷耐久性が高度に要求される広範な用途に使用可能である、
- 高剛性であり、かつ高光透過性である、
- 低密度であり、かつ水、酸、及びアルカリに対する耐薬品性に優れる、等の特徴を有する。

10

【0032】

前記本発明に係るガラスは、清澄剤として高融点ガラスに一般的に使用される酸化砒素及び/または酸化アンチモンを用いずに清澄され、そして化学的清澄剤として SnO_2 を0.1~2.0重量%含有する。本平板ガラスは減圧下で液状金属上へ注入して、すなわち標準的なフロート法を用いて形状化される。

【0033】

通常フロートガラス製造装置は、ガラスが内部で溶融・清澄される溶融タンク、前記溶融タンク中の酸化性雰囲気から該装置の下流部分の還元性雰囲気への移行を遂行する界面部、及びガラスが中で成形ガスから成る還元性雰囲気中において液状金属、一般的には Sn 、上へ注入されて形状化されるフロート部が含まれる。ガラスは Sn 溶液上を滑らかに流れ、ガラス面上へ作用力を働かせるトップローラーとして知られる部材によって形状化される。前記金属溶液上へガラスが送られている間にガラスは冷え、フロート部の端部において持ち上げられ、冷却炉中へ移される。

20

【0034】

ガラス面が形成され及びガラスがフロート溶液中へ送られている間に、ガラス溶融物、フロート雰囲気、及び Sn 溶液間の相互作用によって破裂によるガラス面の欠陥が生ずる可能性がある。ガラスに TiO_2 及び ZrO_2 が総和で2重量%以上含まれていると、 Sn 溶液と接触しているガラス面に核が形成され、また数100 μm に及ぶサイズの石英固溶体がこれら核に結晶化して破裂性の表面結晶化が起こる可能性がある。化学的及び熱的焼戻しが可能な本発明に従った平板フロートガラスでは、フロート処理中のこれら望ましくない表面結晶の生成は、核剤を、ガラスセラミックの製造において一般的である TiO_2 及び ZrO_2 の総和として2重量%未満に制限することによって防止される。それゆえ、本発明に従った平板フロートガラスは失透を生じにくい、さらにガラスセラミックへと変換することはできない。

30

【0035】

本発明に係るガラスに用いる清澄剤としての Sn は2重量%未満に制限される。これはフロート部中の成形ガスの作用によってガラス面中の SnO_2 の一部が減少するためである。 SnO_2 含量が高い場合、大きさが約100nmの金属 Sn の小さなボールがガラス表面中に直接形成される。これらのボールは冷却あるいは清澄処理中に除去できるが、ガラス面に使用を不能にする球状の穴が残る。また、 SnO_2 含量が高いと、 Pt 及び Pt/Rh で作られた貴金属製取付部品との破壊的合金化作用を生ずる可能性がある。これらの貴金属材料は溶融装置、特に電極、ライニング、攪拌手段、移送管、スライド等に使用されている。

40

【0036】

Li_2O は平板ガラス上で化学的焼戻し処理を実施するための重要成分の構成要素となる。化学的焼戻しの実施中に、この成分はガラス表面イオン層中で半径の大きい、主としてナトリウム及び/またはカリウムイオンと交換される。この成分は極めて拡散性がよいため、この成分によって高圧縮応力及び比較的厚い圧縮応力層の生成が可能となる。これによって高強度が得られる。前記イオン交換は、ガラス中におけるナトリウムのカリウム

50

への交換に比べて比較的低温でも実施可能である。含量が2.5重量%より低いとイオン交換特性にとって不利である。 Li_2O 含量が6重量%を超えると、ガラスの耐薬品性は低下する。粘性の低下に伴って転移温度 T_g が下降するため、耐熱性が低下する。ガラスの熱膨張係数の増加は温度勾配強度にとって不利である。

【0037】

前記 Al_2O_3 含量は15~30重量%の範囲内でなければならない。 Al_2O_3 はガラス骨格の形成に関与している。 Al_2O_3 は前記イオン交換中のアルカリ金属イオンの拡散を促進するので、イオン交換特性の促進、従って化学的焼戻し処理中に高強度を得るための重要な要因である。 Al_2O_3 の構成割合は30重量%未満でなければならない。さもなければ、耐失透性が低下し、フロート処理中の熔融温度及び形状化温度が上昇する。

10

【0038】

SiO_2 はガラス骨格を形成する主要成分である。 SiO_2 が55重量%を占めると、ガラスの熱膨張が増大した転移温度 T_g が下降するため耐薬品性及び耐熱性が低下する。 SiO_2 含量が75重量%以上と過剰に高いと、製造中の融点及び形状化温度が上昇する。このように温度が上昇すると、装置部品に対してより高度な要求が課されるため、熔融及びフロート処理にとって技術的にも経済的にも不利である。

【0039】

フロートガラスには、粘性を低下させて熔融温度及び形状化温度を下げるため、しばしばアルカリ金属である Na_2O 、 K_2O 及び B_2O_3 が添加される。かかる添加は、高耐熱性を要しない多くの用途にとって経済的に有利であり、また十分である。しかしながら、本発明においては、高耐熱性及び温度勾配強度が重要である用途に用いられることがさらに望ましいことから、これら金属の含量は Na_2O 及び K_2O の総和として4重量%未満に制限される。かかる制限により、転移温度 T_g を上昇させ、また熱膨張係数を低レベルに保持することができる。

20

【0040】

B_2O_3 含量は4重量%を超えてはならない。これは、4重量%を超えると転移温度が低くなり過ぎるためである。高 B_2O_3 含量も本発明に従った平板ガラスが高 Al_2O_3 含量であることと和合しない。何故なら、両成分とも熔融特性及び耐失透性に好ましくない影響を与えるからである。

30

【0041】

本発明に従ったガラスの水分含量は、バッチごとの原料の選択及び処理条件によって異なるが、その熔融物中において通常0.01~0.06モル/lの範囲内である。

【0042】

本発明に従ったアルミノケイ酸リチウム平板ガラスは、高耐熱性を必要とし、かつソーダ石灰ガラスあるいは硼珪酸ガラスでは容易に適用できなかった適用分野を開くものである。表記された組成範囲は、高耐熱性と熔融物を經由した経済的製造、及びフロート処理による形状化のすべてを実現するための妥協的範囲である。本発明に係るガラスは許容可能な生産高を約1600~1650の熔融温度で熔融することができ、フロート装置に僅かな変更を加えるだけで工業的規模において製造可能である。失透及び他の表面欠陥は技術的手段によって制御可能であり、また清澄は標準的な硫酸塩あるいは塩化物を使用する清澄によってではなく、 SnO_2 を主清澄剤とする高温清澄剤を用いて遂行される。

40

【0043】

前記ガラス組成範囲の著しい経済的利点は、本発明に従って同一組成を用いて熱的にも化学的にも焼戻しが可能な平板ガラスを製造できることである。かかる特性により、組成が異なるごとに行う困難で時間を要する熔融の切り替えを回避することができる。また、例えばバッチごとに使用される原料及び在庫管理を必要とする装填カレット等の製造業務を簡略化することができる。市場要求に従って加工を行うことにより貯蔵ガラスから種々のガラスを製造することができる。この意味において、熱的及び化学的焼戻しはそれらの特性プロフィールに関して相互補完し合って種々要求を最適に満たすことができる。

50

【0044】

技術的により複雑な化学的焼戻しによれば、ガラス面においてより大きな圧縮応力、従ってより大きな強度を得ることが可能である。この場合、ガラス面における圧縮応力層の厚さは数100 μm までであり、一般的に熱的焼戻しの場合より少ない。そのため、熱的焼戻しの場合とは異なり、厚さが約3mm未満の平板ガラスの焼戻しを行うことも可能である。

【0045】

より優れた強度及び引っかけ傷耐久性ゆえに、化学的焼戻しが為された平板ガラスは、例えば宇宙船あるいは航空機の窓ガラス、時計ガラス、ボイラー検視窓、遠心機用ガラス、照明分野における安全ガラス等の用途に特に高い需要がある。化学的に焼戻しされたガラスの内部における引張応力は熱的に焼戻しされたガラスの場合よりも小さい。基本的に、ガラス内部の引張応力は平板ガラスの厚さに伴って減少する。引張応力が強度限界以下に留まるならば、化学的に強化された平板ガラスであっても機械加工を施すことは可能である。

10

【0046】

熱的焼戻しは処理時間が短いため極めて経済的である。得られる強度の増加は多くの用途、例えば熱強化された耐火安全ガラス等にとっては充分である。かかるガラス表面の圧縮応力層の厚さは、原則として化学的焼戻しの場合よりも大きい。

【0047】

好ましい一実施態様では、アルミノケイ酸リチウム平板フロートガラスはイオン交換処理によって半径の大きなイオンを用いて化学的に焼戻しされる。その結果、平板ガラスのリチウム濃度はより低くなり、またガラス表面においてLiへ交換されたカチオン濃度は増加する。表面にナトリウム及び/またはカリウムイオンが多いと、ナトリウム及び/またはカリウムイオンはより大きな空間を占めて圧縮応力層を生成するので、リチウムは好ましくはナトリウム及び/またはカリウムイオンへ交換される。

20

【0048】

前記イオン交換がガラス中におけるナトリウムイオンのリチウムイオンへの交換であるならば、カリウムイオンを用いるよりも、同一交換温度及び時間でより大きな圧縮応力層を生成することができる。この理由はナトリウムイオンの拡散能がカリウムイオンに比べて高いためである。カリウムイオンによるイオン交換では圧縮応力層が薄くなり、同一処理条件下でガラス面における圧縮応力がより高くなる。

30

【0049】

前記イオン交換が通常の焼戻し処理においてナトリウム及びカリウムイオンの組み合わせあるいは連続処理で実施されるならば、複数の層域から成る圧縮応力プロファイルを生成することも可能である。例を挙げれば、圧縮応力が高く厚さが10~40 μm である層域の内側へ、厚さが数100 μm で圧縮応力の低い第二層域が近接された圧縮応力プロファイルを具現化することが可能である。この種の圧縮応力プロファイルはヌープ硬度及び強度にとって有利であり、ガラス内部の引張応力域に関する限り破砕に繋がる比較的大きな切欠き傷が中まで達することができないため、焼戻しされた平板ガラスは損傷を受けにくくなる。

40

【0050】

特定の需要のため、圧縮応力プロファイルを、イオン交換されるカチオンの適切な選択により、及び処理条件により最適化することができる。化学的に焼戻しされた平板ガラスは機械加工(切削、ドリリング、エッジ加工)することができ、もしくはDIN1249によって要求される平板ガラスの厚さとの相関での破砕外観、及びガラス内部の引張応力と同様に設定される圧縮応力プロファイルを備える安全ガラス特性を有する。

【0051】

これにより、化学的焼戻しガラスにとっての適用分野が、それまで熱焼戻しガラスだけに占められていた適用分野へまでさらに広げられる。

【0052】

50

加工処理に関し、イオン交換は溶融塩を含む処理溶液中で実施でき、また別法として溶液あるいはペーストをガラス面へ処理することによっても実施できる。イオン交換に適する化合物は、硝酸塩、硫酸塩、硫酸水素塩、炭酸塩、炭酸水素塩、及びハロゲン化物であり、また複塩も適する。上記列記した化合物の混合物を用いることも可能である。イオン交換用の化合物は、イオン交換温度及び時間、所望される圧縮応力プロファイル、必要とされる強度増加等の加工処理パラメータとの相関において、さらにイオン交換処理がガラス面へ破壊作用を及ぼさないこと、また付着化合物残渣を容易に除去できるように選択される。

【0053】

イオン交換が硝酸塩を含む溶融塩を用いて行われるならば、該硝酸塩の分解温度を考慮する必要がある。分解が起こればガラスの表面品質に不利な影響が及び、また健康に有害なガスの放出も起こる。それゆえ、硝酸塩/窒化物処理溶液は約430以下で技術的に適切な方法によって使用可能である。溶融硝酸塩溶液へ対応硫酸塩化合物を混合することにより、許容交換温度を高めることが可能である。

10

【0054】

交換媒質中に塩化物塩が用いられると、これらの塩は高濃度及び高温でガラス面へ破壊作用を与える可能性がある。

【0055】

前記イオン交換は公知方法であるイオン交換処理中に電界を与えることにより促進可能である。

20

【0056】

従来技術のように、溶融塩の代わりに、イオン交換に適する化合物を溶液またはペーストの形態で公知のコーティング方法を用いてガラス面へ処理することも可能である。粉状化合物に加えて、前記ペーストには例えば鉄、チタンあるいはシリコンの酸化物等の不活性媒質の粉状物が含まれていてもよい。例えば長石のような鉱物性化合物を混合することも可能である。前記イオン交換は固相反応として起こる。上記処理及び処理パラメータの利点についてはDE3840071C2及び例示的实施態様に記載がある。

【0057】

既に記載したように、本発明に係る化学的焼戻し可能な平板ガラスは、表記された前記組成範囲内において、優れたイオン交換特性を有する。好ましい実施態様においては、ガラス面でのイオン交換によって生成される圧縮応力層の厚さは少なくとも20 μm 、好ましくは200 μm 以上であるため、化学的に焼戻しされた平板ガラスは高強度である。

30

【0058】

化学的に焼戻しされた平板ガラス表面中の圧縮応力は80MPa以上、好ましくは200MPa以上であると有利である。圧縮応力が高ければ望ましい高強度さらに高ヌープ硬度となり、従って引っ掻き傷耐久性も向上する。

【0059】

特に適用特性に優れる化学的焼戻しされた平板ガラスのイオン交換時間は15分~100時間、好ましくは50時間未満であり、300~650の温度において処理されるが、ガラスの転移温度 T_g 未満でなければならない。イオン交換が転移温度 T_g 付近あるいはそれより高い温度において行われたならば、加えられていた圧縮応力は直ぐに緩み始め、そのため強度増加効果は減じられる。この応力の緩みは T_g より約100低い時点からすでに発現する。

40

【0060】

ガラス面中の圧縮応力プロファイルはイオン交換の温度及び時間を選択することにより設定される。例えば、同一温度において交換時間を延長すると圧縮応力層が厚くなり、ガラス面における圧縮応力レベルが直ちに減少する。

【0061】

本発明に従った化学的に焼戻しされた平板フロートガラスは好ましくは300MPa以上、さらに好ましくは600MPa以上の引張曲げ強度をもち、その結果として優れた耐

50

破壊性を有する。

【0062】

本発明の第二の実施態様においては、前記平板フロートガラスは熱によって焼戻しされる。

【0063】

この熱による焼戻しは、種々の媒質、例えばオイルで覆われた水中へ浸漬することによって実施できる。しかしながら、この方法は技術的により複雑であり、さらに従来の空気焼戻し装置において空気中で急冷する方法よりもかなり費用を要する。それゆえ、本発明に従った平板ガラスは、好ましくは T_g より高い温度まで加熱し、次いで該ガラス上へ冷却空気を吹き付けることにより熱的に焼戻しされる。ガラス上へ空気を吹き付ける熱焼戻し方法は、例えば耐火用途あるいはボイラーの検視窓等の透視用途の安全ガラスの製造には特に経済的な方法である。前記熱焼戻し方法は、好ましくは平板ガラス40MPaより大きな、さらに好ましくは120MPaより大きな表面圧縮応力をもち、また圧縮応力層の厚さが200 μ m以上、好ましくは500 μ m以上になるように実施される。この方法によって、DIN1249に規定された破壊形態に関する要求を満たす安全ガラスが製造される。

10

【0064】

本発明に係る平板フロートガラスは、好ましくは $3.5 \sim 5.0 \cdot 10^{-6} / K$ の熱膨張係数 $\alpha_{20/300}$ 、580~720の転移温度 T_g 、及び1240~1340の加工点 V_A をもつ。前記熱膨張係数が $3.5 \cdot 10^{-6} / K$ より小さいと、従来の空気焼戻し装置を用いてDIN1249に規定された破壊破砕を十分に満たす圧縮予応力を得ることが難しい。高温度勾配強度を得るためには、前記熱膨張係数 $\alpha_{20/300}$ は $5.0 \cdot 10^{-6} / K$ を超えてはならない。前記平板フロートガラスの転移温度 T_g は580~720の範囲でなければならない。標準のソーダ石灰ガラスあるいは硼珪酸ガラスと比較して高いこのような転移温度は、高い熱安定性及び高い圧縮予応力、すなわち強度を得るために積極的に影響する。前記転移温度は720を超えてはならない。何故なら、この温度を超えると技術的にかなり複雑な焼戻し装置が必要とされるからである。溶融を容易とし、またフロート槽に対する温度負荷を制限するため、前記加工点 V_A は1340より低くされる。望ましい高い熱安定性を得るための前記加工点は1240度より高い温度である。このことは、例えば燃焼抑制用途に関して、ガラスが火炎で過度に流れ出ないように、あるいは膨出しないように確保するために有利である。

20

30

【0065】

熱あるいは化学的焼戻しによって生成されたガラス表面の圧縮応力は、まず第一に、圧縮応力はガラス表面に損傷が起こる前に減じられなければならないため、外部作用力の結果として生ずる引っ掻き傷またはひび割れの形成を妨げる。そのため、焼戻しされたガラスの引っ掻き傷耐久性が向上される。この場合、化学的焼戻しは特に高い圧縮応力をガラス表面中に生成することができるため特に効果的である。好ましい実施態様に従ったフロートガラスは、ヌーブ硬度として > 500 、好ましくは > 550 の引っ掻き傷耐久性をもつ。

【0066】

例えば宇宙船または航空機の窓ガラス及び交通工学におけるような軽量のガラス成分が望まれる適用分野では、使用される平板ガラスが低密度であると有利である。かかる要求を満たすためには、前記ガラスの密度は 2.5 g/cm^3 未満、好ましくは 2.42 g/cm^3 未満でなければならない。

40

【0067】

窓ガラスあるいは例えばハードディスク等の基板としての多くの適用に関しては、前記ガラスは高剛性であると有利である。かかる要求を満たすためには、前記ガラスの弾性率Eは、70GPaより大きく、好ましくは80GPaより大きくななければならない。

【0068】

本発明に従った平板フロートガラスは、その水、酸、及びアルカリに対する優れた耐薬

50

品性から、この観点において高度な要求が課される適用分野、例えば化学反応性の強い溶液あるいは雰囲気的作用下における使用、においても使用可能である。D I N 7 1 9 に従った耐加水分解性はクラス1、D I N I S O 6 9 5 に従った耐アルカリ性は少なくともクラス2、またD I N 1 2 1 1 6 に従った耐酸性は少なくともクラス3でなければならない。

【0069】

本発明の好ましい実施態様においては、平板フロートガラスは、下記主要成分を含む組成を有する。尚、各成分の含量は全組成物に対する重量%で示す。

Li_2O	3.0 ~ 6.0	
$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	< 2	10
$\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$	< 4	
ZnO	0 ~ 1.5	
B_2O_3	0 ~ < 4	
Al_2O_3	18 ~ 28	
SiO_2	60 ~ 72	
$\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$	< 2	
SnO_2	0.1 ~ 2.0 (清澄剤として)	
F	0 ~ 2	
P_2O_5	0 ~ 3	

【0070】

この組成によれば、優れた焼戻し特性が得られると同時に特に優れた熱安定性を得ることができる。

【0071】

本発明の好ましい目的、すなわちフロート製造加工用として、及び広範囲な適用分野の双方にとって特に好ましい特性を有する平板ガラスを提供する目的を達成するためには、前記熱膨張係数 $\alpha_{20/300}$ は $3.8 \sim 4.5 \cdot 10^{-6} / \text{K}$ の範囲内、前記転移温度 T_g は $600 \sim 680$ の範囲内、また V_A は $1280 \sim 1320$ の範囲内でなければならない。このような好ましい実施態様によれば、本発明に係る平板ガラスは下記主要成分を含む組成を有する。尚、各成分の含量は全組成物に対する重量%で示す。

Li_2O	3.5 ~ 5.0	30
$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	< 1.5	
$\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$	< 3	
ZnO	0 ~ 1.0	
B_2O_3	0 ~ < 3	
Al_2O_3	19 ~ 26	
SiO_2	62 ~ 70	
$\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$	< 1.5 μm (望ましくない 石英及び/またはキーライト固溶体の結晶化を回避するため)	
SnO_2	0.1 ~ 1.0 (清澄剤として)	
F	0 ~ 1.8	40
P_2O_5	0 ~ 2	

【0072】

上記組成範囲内から成る平板ガラス中の加工点 V_A を低下させ及び過剰に高い転移温度 T_g を下降させるためにフッ素を添加することは特に技術的に有利であることが確認された。これに関連して、フッ素の添加によって熱膨張係数が若干低下すれば特に有利である。この作用は、例えばアルカリ金属酸化物あるいはアルカリ土金属酸化物等の殆どの粘性低下性添加物の効果を打ち消すように働く。その作用が強いので、比較的少量のみのフッ素の添加が必要であることを意味する。好ましい実施態様においては、フッ素含量が1.2重量%より高いとガラスの耐薬品性に対して不利な影響があるため、及び、熱により焼戻しされたガラス中の圧縮応力は低温で緩むため不利である。

【0073】

化学清澄剤である酸化砒素及び/または酸化アンチモンへ適用される環境問題は、程度はより小さいが酸化バリウムに対してもあてはまる。塩化バリウム及び硝酸バリウム等の特に水溶性バリウム含有原料は有毒であり、使用に際しては特別な予防処置を採ることが要求される。本発明に従った平板ガラスは、技術的に不可避な微量のバリウムは別として、BaOの添加なしに製造できるので有利である。

【0074】

特に良好な気泡品質を得るため、清澄剤であるSnO₂に加えて、フロート処理に影響を与えない少なくとも1種の化学清澄補助剤、例えば酸化セリウム、硫酸塩化合物、塩化物化合物、あるいはフッ素化合物を添加すると有利である。あるいは、気泡数を少なくするため、ガラス溶融物を物理的手段、例えば減圧清澄、あるいは1680より高温、好ましくは1730より高温での高温清澄によって清澄して平板ガラスを製造することも可能である。気泡品質が特に高度に要求される場合は、化学清澄処理と物理的清澄処理を組み合わせることが必要とされよう。

【0075】

Al₂O₃の一部、最大で4重量%を、化学的に関連する3価の酸化物、特にLa₂O₃及びY₂O₃と置き換えることができる。かかる置き換えにより、原料コストを高めることなく、溶融及び失透特性、及び弾性率を向上させることができる。

【0076】

ガラス、例えば窓ガラスの例として耐火安全ガラスへ適用する場合、一般的には光透過性が要求される。このようなガラスにはガラス本来の色が可能な限り無いこと、すなわち色位置が無色点付近にあることが要求される。建築分野における耐火安全ガラスの使用に関する基準では、厚さ4mmの場合で90%より大きな光透過性が要求される。厚さ4mmでの90%より大きい、好ましくは91%より大きい光透過性に関する要求は、本発明の一構成に従って250ppm未満のFe₂O₃含量及び1重量%未満のTiO₂含量を用いることによって満たすことができる。

【0077】

本発明に係る平板フロートガラスがUV及び赤外線に対する保護を与えることが望まれる状況下では、前記平板ガラスへ典型的にはUVあるいはIR吸収性添加物を1重量%未満量添加すると有利であると考えられる。かかる添加は、例えば平板ガラスが屋外で使用される場合には、太陽からの紫外線に対する保護を与えることが必要とされるからである。同様に、照明分野では光源から紫外線あるいは赤外線が放射される可能性がある。紫外線は健康上有害であり、またプラスチックシールが用いられる構造物中の該シールを脆化させる。使用されるUVあるいはIR吸収性添加物の例として、酸化鉄、酸化セレン、酸化セリウム、酸化ニッケル、酸化コバルト、酸化銅、酸化チタンを上げることができる。

【0078】

存在する可能性があるいずれの色味も減じ及びその色位置を無色点へ近づくように移動させるため、例えば酸化マンガン及び/または酸化セレン等の脱色剤を平板ガラスへ有利に添加することができる。

【0079】

また、例えば酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化クロムあるいは希土類酸化物等の色変化剤を添加することも同様に可能である。脱色剤の作用の方は、例えば還元されている原料中へのFe₂O₃の混入によって生じた色味に基づいて発現されるが、色変化剤の作用の方はこれら色変化剤が、可視スペクトル域において、例えばFe₂O₃が吸収しない光を吸収する事実に基づいている。その結果、前記色変化方法では全体の光透過性が減少されるが、平板ガラスは見る者に自然な色を呈し、またガラスには僅かであらうじて知覚可能なグレイの色合いがつく。UV吸収物質及び/またはIR吸収物質の添加によっても脱色剤あるいは色変化剤によって減じることができる色味を生成することができる。

【0080】

例えば照明技術におけるフィルターガラス等の特殊窓ガラスにとって、あるいは一定の

10

20

30

40

50

デザイン効果を得るため、場合によってはカラーガラスも望まれる。このような要求に対して適用するため、本発明に従った平板フロートガラスを、例えばバナジウム、クロム、鉄、銅、及びニッケル化合物等の標準的着色剤用いて厚さ4mmでの光透過率が80%未満となるように着色することも可能である。

【0081】

平板ガラスのコーティングが望ましければ、フロート処理から得られるガラスの残存熱を用いてフロート部において及び/またはガラスの冷却前にコーティングを行うと経済的に有利である。このようにして、例えばSiO₂の1層または2層以上に、TiO₂、SnO₂、Al₂O₃、WO₃、VO₂あるいは伝導性インジウム/SnO層をコーティング処理することが可能である。

10

【発明の効果】

【0082】

前記フロート処理による高表面品質によって平板ガラスに美的利点が得られる。またガラスを見た時の星状形状及び光の反射、及びガラスを通して見た時の歪みが防止される。本発明に係るガラスは費用を要する表面研磨を行うことなく使用することができる。これらのガラスが、例えば暖炉の覗き窓、オープンの覗き窓、あるいは照明分野、また窓ガラスに使用されるのであれば、フロート面は汚濁物の付着を極めて受けにくく、また荒さが微細であるために例えばローラー形状化によって生ずる表面よりも手入れがずっと容易である。

【0083】

本発明に従った平板フロートガラスは、熱あるいは化学的焼戻し後、好ましくは強度及び/または引っ掻き傷耐久性に関して高度な要求が課される例えば宇宙船あるいは航空機の窓ガラス及び交通工学における安全ガラス、ボイラー検視窓、遠心機ガラス、時計ガラス、スキャナー機器カバー、ハードディスクメモリ基板、及び室内外間の温度勾配が大きい所での室内窓ガラス等の適用分野に使用される。その優れた熱安定性ゆえに、本発明に係るガラスは照明セクター、耐火窓ガラス、あるいはオープン、暖炉覗き窓としての有利な使用にも適する。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0084】

以下に記載の実施例を用いて本発明についてさらに説明する。

30

【0085】

表1には多数の例示的实施態様における平板フロートガラスの組成及び特性が列挙されている。実施例1~10は本発明に従ったガラスであり、実施例11及び12は本発明の範囲外となる比較例である。表2は化学的焼戻しにおいて用いられた処理パラメータとそれらパラメータに付随して得られたガラス特性を比較した表である。

【0086】

ガラス組成及び特性

実施例 ガラス番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
組成												
SiO ₂ (重量%)	66.5	67.0	66.3	67.0	66.3	66.3	65.5	67.3	67.5	67.4	68.00	62.6
Al ₂ O ₃ (重量%)	23.4	24.0	23.4	23.5	23.35	23.4	23.2	23.6	23.4	23.4	13.00	16.55
Li ₂ O (重量%)	4.25	4.2	4.2	4.25	4.2	4.2	4.2	4.3	4.25	4.2	8.00	
Na ₂ O (重量%)	0.5	1.0	0.8	0.6	0.5	0.8	0.8	0.6	0.5	0.55	5.00	12.9
K ₂ O (重量%)	0.15	-	-	0.25	0.15	-	-	0.1	0.15	0.1		3.5
MgO (重量%)	1.6	1.0	0.8	1.3	1.6	1.3	1.3	1.7	1.6	1.7		3.3
CaO (重量%)	-	1.0	0.5	-	-	0.5	0.5	-	-	0.2		0.3
ZnO (重量%)	0.6	0.6	-	0.6	0.6	-	-	-	0.6	0.4		
TiO ₂ (重量%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		0.8
ZrO ₂ (重量%)	1.0	0.7	0.5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	-	-	6.00	
P ₂ O ₅ (重量%)	0.8	-	-	-	0.8	-	-	-	0.8	0.7		
SnO ₂ (重量%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.6	0.5	0.5		0.05
B ₂ O ₃ (重量%)	-	-	3.0	-	-	2.0	2.0	-	-	-		
SrO (重量%)	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-	-		
F (重量%)	0.7	-	-	-	1.0	-	0.8	0.8	0.7	0.85		
ガラス特性												
密度 (g/cm ³)	2.406	2.420	2.379	2.424	2.409	2.382	2.391	2.424	2.392	2.2956	2.455	2.431
T _g (°C)	645	708	680	706	633	682	621	674	646	660	504	623
V _A (°C)	1307	1323	1305	1332	1298	1325	1298	1301	1312	1324	1078	1310
$\alpha_{20/300}$ (10 ⁻⁶ /K)	4.16	4.46	4.28	4.41	4.13	4.34	4.30	4.02	4.25	4.17	7.36	8.33
厚さ 4mm 光透過率, τ (%)	90.1	91.3	91.4	89.7	91.5	91.5	91.6	91.4	91.3	91.0	n.d.	n.d.
弾性率 (GPa)	85	86	82	87	85	84	82	n.d.	85	85	86	72
耐薬品性												
耐加水分解性	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	n.d.	n.d.
耐酸性	3	3	3	2	2	4	3	3	2	2-3	n.d.	n.d.
耐アルカリ性	1	1-2	2	1	1	1	2	1	2	2	n.d.	n.d.

【表 1】

【 0 0 8 7 】

焼戻し処理条件及び焼戻しされたガラスの特性

実施例	13	14	15	16	17	18	19	20
ガラス番号	1	1	1	1	1	10	10	10
焼戻し条件								
化学的焼戻し液	硝酸Na塩溶液	硫酸Na29.5重量%、硝酸Na70.5重量%塩溶液	硫酸Na29.5重量%、硝酸Na70.5重量%塩溶液	硫酸Na29.5重量%、硝酸Na70.5重量%塩溶液	硝酸K87.75重量%、硫酸K12.25重量%塩溶液	硝酸Na塩溶液	硝酸Na塩溶液	硝酸K87.75重量%、硫酸K12.25重量%塩溶液
温度T	405℃	520℃	520℃	500℃	520℃	405℃	405℃	520℃
交換時間t	16時間	4時間	8時間	4時間	16時間	16時間	40時間	16時間
焼戻しされたガラスの特性								
ヌーゾ硬度HK 0.1/20	610	580	570	580	615	610	610	810
引張曲げ強度σB(MPa)	754	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	890
表面圧縮応力(MPa)	286	229	161	284	533	251	194	600
圧縮応力厚さ(μm)	300	550	770	400	30	340	470	30

【表 2 (a)】

10

20

30

40

50

実施例	21	22	23	24	25	26	27	28
ガラス番号	2	3	4	5	6	7	8	9
焼戻し条件								
化学的焼戻し	硝酸Na塩溶液	硝酸Na塩溶液	硝酸Na塩溶液	硝酸Na塩溶液	硝酸Na塩溶液	硝酸Na塩溶液	硝酸Na塩溶液	硝酸Na塩溶液
温度T	405°C	405°C	405°C	405°C	405°C	379°C	405°C	405°C
交換時間t	64時間	16時間	64時間	16時間	40時間	40時間	16時間	40時間
焼戻しされたガラスの特性								
ヌーゾ硬度 HK 0.1/20	n. d.	620	600	520	560	570	650	590
引張曲げ強度 σ_B (MPa)	n. d.	700	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	654	624
表面圧縮応力 (MPa)	151	263	177	355	165	258	310	215
圧縮応力厚さ (μm)	770	340	740	310	540	390	330	600

【 表 2 (b) 】

【 0 0 8 9 】

【表 2 (c)】

実施例	29	30	31	32
ガラス番号	9	9	9	9
焼戻し条件				
化学的焼戻し	Kペー	硝酸K87.75重	K/Na混合ペー	硝酸Na21重量%
温度T	405℃	520℃	460℃	405℃
交換時間t	40時間	16時間	16時間	16時間
焼戻しされたガラスの特性				
ヤング硬度 HK 0.1/20	605	n. d.	605	580
引張曲げ強度 σ_B (MPa)		n. d.	n. d.	n. d.
表面圧縮応力 (MPa)	74	604	n. d.	368 (表面第一層域中、厚さ12 μm)
圧縮応力厚さ (μm)	30	30	n. d.	12 μm (表面第一層域) 502 μm (全厚)

10

20

30

【0090】

ガラス産業界において標準として採用されている原料を用いて、表1に示した出発ガラスを溶融し、次いで温度1620で清澄した。焼結石英ガラスから成るつぼ中で溶融した後、その溶融物を白金るつぼ中へ移し、1550で30分間攪拌を行って均一化した。1640に2時間保持した後、およそ140×100×30mmのサイズの注入成形型を型取り、熱によってひき起こされた応力を減じるため冷却炉中でおよそ670の出発温度から室温まで冷却した。試験用サンプル、例えば熱膨張係数及び転移温度 T_g 。測定のための棒状品及び焼戻し試験用の板状品を、上記成形型を用いて作成準備した。

40

【0091】

分析によって、フッ素のおよそ10～30%が使用バッチから蒸発していることが示された。従って、表1に示した数値はガラス中の残存フッ素含量である。ガラスの水分含量は赤外測定を用いて測定し、結果は0.015～0.040モル/lの範囲内であった。用いたバッチ原料から生ずる鉄含量は、実施例においては100～150ppmの範囲内である。

【0092】

これら溶融ガラスについて、密度、転移温度 T_g 、下降点 V_A 、20～300の温度範囲における熱膨張係数、厚さ4mmについての可視光域における光透過率、及び弾性率を測定した。

50

【0093】

また、本発明に係るガラスの耐薬品性（D I N I S O 7 1 9 に従った耐加水分解性、D I N I S O 6 9 5 に従った耐アルカリ性、及びD I N 1 2 1 1 6 に従った耐酸性）を測定した。

【0094】

表1から分かるように、本発明に従ったガラス1～10は平板フロートガラスに課される要求を満たしている。

【0095】

それとは対照的に、本発明に従ったガラスとの比較のための特許D E 4 2 0 6 2 6 8 C 2の実施例4から引用した比較例11では、その組成物の粘性が比較的低位のため、転移温度 T_g が低く、また熱膨張係数も増加していた。このことより、このガラスは優れた熱安定性が要求される用途には相対的に適さないことを意味している。比較例12のガラス組成物は市販されている化学的に焼戻しされたガラス組成物に対応しているが、その $N a_2 O$ 及び $K_2 O$ 含量が高いため、高い熱膨張係数に付随して熱安定性が低い同様の欠点がある。

10

【0096】

表1に示したガラスは、表2に示した実施例に従って化学的に焼戻しされている。表2に、塩槽中でのイオン交換及びペースト処理による焼戻しにおいて用いられた処理パラメータを示す。実施例29では、粉状硫酸カリ及び正長石を同量含むペーストを用いて化学的焼戻しを実施している。前記粉状成分を攪拌し、燃尽くし可能なペースト生成オイル及び液化剤としてエタノールを用いて噴霧可能なペースト状に調製した。実施例31において前記ペーストは、硫酸カリ、硫酸ナトリウム及び正長石を粉状で同含量含む。この粉状物混合物をペースト生成オイル及びエタノールとともに攪拌した。前記ペーストをガラス板上へ塗布した後、イオン交換を実施するため、該ガラス板を表記された温度及び時間について処理した。

20

【0097】

焼戻しされたサンプルについてD I N I S O 9 3 8 5 に従ってヌープ硬度を測定した。

【0098】

前記圧縮応力層の厚さを、焼戻し前に研磨した厚さ1mmのガラス板について光弾性試験によって測定した。測定した表面圧縮応力を、光弾性定数を用いて変換した。例えば実施例13では、光弾性定数は $3 \cdot 0 \cdot 10^{-6} / N$ 、そして表面圧縮応力は8610nm/cmであり、また前記変換によって286MPaの圧縮応力が得られた。前記ガラス内部における変換後の引張応力は26MPaである。

30

【0099】

ガラスを選択して焼戻しされた寸法50mm×50mm×5mmのガラス板についてD I N E N 1 2 8 8 - 5 に規定された二重リング法によって平均引張曲げ強度を測定した。これらガラス板は極めて優れた引張曲げ強度をもつことが分かった。

【0100】

実施例32では、本発明において特定の列挙された圧縮応力プロファイルをもつガラスが、ナトリウム塩及びカリウム塩から成る塩溶液中での化学的焼戻しによって生成されている。本発明に係るガラスサンプル表面にある第一の広さ12 μm の部分における圧縮応力は368MPaであり、またガラス内部へ向かう第二の広さ490 μm の部分における圧縮応力は225MPaである。

40

【0101】

実施例33

表2には列挙されていないこの実施例では、寸法が250mm×250mm×5mmの4個のガラス板を表1に記載したガラスNo.9から調製し、それらの両面を研磨した。これらガラス板を焼戻し炉中で700℃まで加熱して熱焼戻しを行い、次いで冷気をこれら板上へ吹き付けた。

50

【0102】

次に、同様に熱焼戻しされた同一寸法のアルカリ金属硼珪酸ガラスと比較して、120分間の火災試験によって耐火時間を調べた。試験条件は兩種ガラスについて同一条件とした。

【0103】

予測した通り、両ガラスに初期破損は起こらず、ガラスの流れと後続して起こるガラス板の膨らみによって生ずる変形においてのみ主たる相違を認めることができた。アルカリ金属硼珪酸ガラスの場合における最大変形は24～28mmの範囲内であり、他方実施例31によるガラスの最大変形は僅か6mmであった。かかる低変形値により、極めて長時間にわたる耐火性を達成することが可能となる。

10

【0104】

さらに、同様な寸法250mm×250mm×5mmの例示的ガラスの化学的焼戻しサンプルをDIN1249に従った破壊試験に供し、この試験において、一定の計数マスク中の破片数、最大破片表面積及び最大破片の長さを記録した。標準的試験条件では100cm²当り少なくとも破片30個についての測定が要求される。

【0105】

5cm×5cmの計数部分には破片28個があったので、これを標準面積当りに推定すると112個の破片があることを意味する。従って本発明に従ったガラス組成物はDIN1249に規定された要求を遥かに超えている。

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
C 0 3 C 3/093	C 0 3 C 3/093	
C 0 3 C 3/097	C 0 3 C 3/097	
C 0 3 C 3/112	C 0 3 C 3/112	
C 0 3 C 3/118	C 0 3 C 3/118	
C 0 3 C 21/00	C 0 3 C 21/00	1 0 1
G 1 1 B 5/73	G 1 1 B 5/73	

(72)発明者 クラウス シュナイダー

ドイツ 9 9 5 1 0 アポルダ、 ロベルト - ビルクナー - ヴェーク 1 6 1

(72)発明者 アンドレアス シュプレnger

ドイツ 0 7 7 5 1 ロゼンシュタイン、 フェルゼンシュトラッセ 1 7

Fターム(参考) 4G015 CA04 CB01

4G059 AA08 AA09 AC16 HB03 HB05 HB13 HB14 HB15 HB23 HB24
HB25

4G062 AA01 BB01 BB06 CC04 DA06 DA07 DB04 DC01 DC02 DC03
DD01 DD02 DD03 DE01 DE02 DE03 DF01 EA03 EB01 EB02
EB03 EC01 EC02 EC03 ED01 ED02 ED03 EE01 EE02 EE03
EF01 EF02 EF03 EG01 EG02 EG03 FA01 FB01 FB02 FB03
FC01 FC02 FC03 FD01 FE01 FE02 FE03 FF01 FF02 FG01
FH01 FJ01 FK01 FL01 FL02 GA01 GB01 GC01 GC02 GD01
GE01 GE02 GE03 HH01 HH04 HH05 HH07 HH08 HH09 HH11
HH12 HH13 HH15 HH17 JJ01 JJ03 JJ05 JJ07 JJ10 KK01
KK03 KK05 KK07 KK10 MM01 MM02 MM27 MM40 NN05 NN30
NN31 NN33 NN34

5D006 CB01