

(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2017-114718

(P2017-114718A)

(43) 公開日 平成29年6月29日(2017.6.29)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C03C 3/085 (2006.01)	C03C 3/085	4G059
C03C 3/087 (2006.01)	C03C 3/087	4G062
C03C 21/00 (2006.01)	C03C 21/00 101	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2015-250883 (P2015-250883)	(71) 出願人	000002200 セントラル硝子株式会社
(22) 出願日	平成27年12月24日 (2015.12.24)		山口県宇部市大字沖宇部5253番地
		(74) 代理人	100108671 弁理士 西 義之
		(72) 発明者	中村 洋貴 三重県松阪市大町1510 セントラル 硝子株式会社 硝子研究所内
		(72) 発明者	三田村 直樹 三重県松阪市大町1510 セントラル 硝子株式会社 硝子研究所内
		(72) 発明者	都築 達也 三重県松阪市大町1510 セントラル 硝子株式会社 硝子研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化学強化用ガラス板及び化学強化ガラスの製造方法

(57) 【要約】

【課題】汎用フロートガラスと同等の溶融性を有しながら、高強度な化学強化ガラスとしやすく、さらにはクラックレジスタンスが大きいガラス板を提供することを課題とする。

【解決手段】ガラス組成が、mol%で、SiO₂ 66~71、Al₂O₃ 2~3、Na₂O 13~17、MgO 9~14.5、CaO 0~1.5であり、かつ、MgO+CaOが9~16であり、CaOと、MgOとCaOの合計とのモル比において、CaO/(MgO+CaO)が0~0.09であり、粘度が10² dPa・sとなる温度が1560以下であることを特徴とする化学強化用ガラス板。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

ガラス組成が、mol%で、

SiO_2 66~71、

Al_2O_3 2~3、

Na_2O 13~17、

MgO 9~14.5、

CaO 0~1.5であり、かつ、

$\text{MgO} + \text{CaO}$ が9~16であり、

CaO と、 MgO と CaO の合計とのモル比において、 $\text{CaO} / (\text{MgO} + \text{CaO})$ が0~0.09であり、

粘度が 10^2 dPa・sとなる温度が1560以下であることを特徴とする化学強化用ガラス板。

【請求項2】

ガラス組成が、mol%で、

SiO_2 66~69、

Al_2O_3 2~3、

Na_2O 13~16、

MgO 12~14.5、

CaO 0.5~1.5であり、かつ、

$\text{MgO} + \text{CaO}$ が13~15であり、

CaO と、 MgO と CaO の合計とのモル比において、 $\text{CaO} / (\text{MgO} + \text{CaO})$ が0.05~0.09であり、

粘度が 10^2 dPa・sとなる温度が1550以下であることを特徴とする化学強化用ガラス板。

【請求項3】

ガラス清澄剤としての Na_2SO_4 由来の SO_3 、 Sb_2O_3 、 SnO_2 、ガラスの着色を目的とした Fe_2O_3 、 TiO_2 、 CoO 、 NiO などの遷移金属化合物の合計含有量が、0.5mol%以下であることを特徴とする請求項1又は2記載の化学強化用ガラス板。

【請求項4】

ガラス原料から不可避免的に混入される不純物であるフッ素、 ZnO 、 B_2O_3 、 Li_2O 、 P_2O_5 の合計含有量が、0.1mol%以下であることを特徴とする請求項1又は2記載の化学強化用ガラス板。

【請求項5】

請求項1に記載の化学強化用ガラス板を、 Na イオンのイオン半径よりも大きいイオン半径を有する一価の陽イオンを含む溶融塩に浸漬することにより、前記ガラス板に含まれる Na イオンと前記一価の陽イオンとをイオン交換して得ることを特徴とする、化学強化ガラスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フロート法で製造しやすく、かつ、高強度な化学強化ガラスを得やすいガラス板に関する。

【背景技術】

【0002】

高強度の化学強化ガラスを得るためには、素板となるガラス板（以下、化学強化用ガラス板とも言う）のガラスは、組成的に、フロートガラス板として汎用的に流通しているソーダ石灰ケイ酸塩ガラス（当該ガラスの組成は、ISO16293-1:2008で規定されている。本明細書では、当該ガラスを以降「汎用フロートガラス」と表記する。）と

10

20

30

40

50

比較して、 Al_2O_3 と、 ZrO_2 を多く含有している必要がある(このようなガラスとしては、例えば、特許文献1、2等を参照されたい。)。しかしながら、 ZrO_2 を多く含有するガラスは、溶融温度が高くなり、フロート法による製造が難しくなるため、 ZrO_2 の含有量は少ないほうが好ましい。

【0003】

他方、特許文献3には、フロート法による製造に適した溶融温度を有し、 ZrO_2 を含有していない、化学強化用のガラス組成物に関する発明が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2005-015328号公報

【特許文献2】特開平10-182182号公報

【特許文献3】国際公開WO2014-148020号(特許第5779296号)公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

汎用フロートガラス並みの溶融性を有し、汎用フロートガラスよりも高強度な化学強化ガラスとしやすい化学強化用ガラス板としては、クラックレジスタンスが大きいものが求められている。これは、化学強化用ガラス板のクラックレジスタンスが大きいと、該化学強化用ガラス板を化学強化した化学強化ガラスもクラックレジスタンスが大きくなり、化学強化ガラス表面に傷や割れ(クラック)を生じにくくすることが出来るためである。

【0006】

しかし、特許文献3に記載の化学強化用のガラス組成物は、クラックレジスタンスを向上させる余地があった(後述の比較例6、7参照)。

【0007】

そこで、本発明は、以上を鑑み、汎用フロートガラスと同等の溶融性を有し、汎用フロートガラスよりも高強度な化学強化ガラスとしやすい化学強化用ガラス板のうち、クラックレジスタンスが大きい化学強化用ガラス板を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の化学強化用ガラス板は、ガラス組成が、mol%で、 SiO_2 66~71、 Al_2O_3 2~3、 Na_2O 13~17、 MgO 9~14.5、 CaO 0~1.5であり、かつ、 $MgO+CaO$ が9~16であり、 CaO と、 MgO と CaO の合計とのモル比において、 $CaO/(MgO+CaO)$ が0~0.09であり、粘度が 10^2 dPa·sとなる温度が1560以下であることを特徴とする。

【0009】

また、本発明の化学強化用ガラス板は、ガラス組成が、mol%で、 SiO_2 66~69、 Al_2O_3 2~3、 Na_2O 13~16、 MgO 12~14.5、 CaO 0.5~1.5であり、かつ、 $MgO+CaO$ が13~15であり、 CaO と、 MgO と CaO の合計とのモル比において、 $CaO/(MgO+CaO)$ が0.05~0.09であり、粘度が 10^2 dPa·sとなる温度が1550以下であることを特徴とする。

【0010】

また、本発明の化学強化用ガラス板は、ガラス清澄剤としての Na_2SO_4 由来の SO_3 、 Sb_2O_3 、 SnO_2 、ガラスの着色を目的とした Fe_2O_3 、 TiO_2 、 CoO 、 NiO などの遷移金属化合物の合計含有量が、0.5mol%以下であることを特徴とする。

【0011】

また、本発明の化学強化用ガラス板は、ガラス原料から不可避免的に混入される不純物であるフッ素、 ZnO 、 B_2O_3 、 Li_2O 、 P_2O_5 の合計含有量が、0.1mol%以下であることを特徴とする。

10

20

30

40

50

【0012】

また、本発明の化学強化ガラスの製造方法は、上述の化学強化用ガラス板を、Naイオンのイオン半径よりも大きいイオン半径を有する一価の陽イオンを含む熔融塩に浸漬することにより、前記ガラス板に含まれるNaイオンと前記一価の陽イオンとをイオン交換して得ることを特徴とする。

【0013】

なお、本発明では、数値範囲や、mol比を規定する数値範囲は、特別に記載がない限り、表記されている数値を有効桁として考え、表記外の桁（小さい側桁）においては、表記外の桁のうち最大の桁を四捨五入して本発明の数値範囲内かどうかを決める。例えば、 SiO_2 65～70にあつては、最小側は、64.5、最大側は、70.4がその射程内と定義できる。

10

【0014】

前記ガラス組成を有するガラス板とすることで、フロート法で製造しやすく、化学強化前のクラックレジスタンスが大きいガラス板とすることができる。尚、本発明でクラックレジスタンスが大きいとは、クラックレジスタンスが9.8N以上、好ましくは19.6N以上であることを意味する。化学強化用ガラス板のクラックレジスタンスが大きいと、該化学強化用ガラス板を化学強化した化学強化ガラスのクラックレジスタンスはさらに大きくなり、化学強化ガラス表面に傷や割れ（クラック）が生じにくくなるため、化学強化ガラスの機械的強度が低下しにくくなり、また機械的強度がばらつきにくくなる。また、粘度が 10^2 dPa・sとなる温度は、熔融温度と称されており、ガラス原料やガラスを溶解してガラス融液化を可能とする温度を示し、この値が1560以下であれば、汎用フロートガラスと同等のエネルギー量によりガラス原料やガラスを容易に溶かすことができ、脱泡や清澄が促進される。粘度が 10^2 dPa・sとなる温度は、好ましくは、1530以下、より好ましくは、1520以下である。この温度については、下限は特にはないが、1400未満だと得られるガラス板の化学的耐久性が低下するという傾向があるので、この下限は1400としてもよい。

20

【0015】

また、本発明は、上記化学強化用ガラス板を、Naイオンのイオン半径よりも大きいイオン半径を有する一価の陽イオンを含む熔融塩に浸漬することにより、前記ガラス板に含まれるNaイオンと前記一価の陽イオンとをイオン交換して得られた化学強化ガラス板である。本発明の化学強化ガラスでは、表面圧縮応力(CS)が500～1300MPa、圧縮層深さ(DOL)が5～50 μm と比較的、高強度なものとすることができる。

30

【発明の効果】

【0016】

本発明の化学強化用ガラス板は、汎用フロートガラスと同等の溶解性を有しながら、高強度な化学強化ガラスとでき、さらにはクラックレジスタンスを大きくすることに奏功する。

【発明を実施するための形態】

【0017】

本発明の化学強化用ガラス板を化学強化したガラス板は、クラックレジスタンスが大きいため、例えば、落下の危険性のある携帯電話やタブレットPC等のモバイル機器のカバーガラスとして好適に用いることが出来る。また、モバイル機器は軽量・薄型化が要求されていることから、本発明のガラス板は、平面状で厚さ0.1mm～4mm、好ましくは0.2～3.5mm、より好ましくは0.3～3.0mmであり、フロート法で製造されたものとするのが好ましい。以下、本発明のガラス板を形成するガラス組成の各成分と、その導入範囲について説明する。

40

【0018】

1. ガラス組成の各成分について

< SiO_2 >

SiO_2 はガラスの主成分となるもので、ガラスの網目構造の形成上必須不可欠の成分で

50

あり、その含有量は、66～71mol%とされる。66mol%未満だと、ガラス構造が不安定となり、71mol%超だと熔融温度が高くなり熔融し難くなる。好ましくは、67～69mol%、さらには、67～68mol%とすることが好ましい。

【0019】

<Al₂O₃>

Al₂O₃はガラス板の化学強化を容易にする成分で、その含有量は2～3mol%とされる。その含有量において、2mol%未満だと、ガラス板は化学強化により得られる性能を発揮できなくなる傾向があり、3mol%超だと、熔融温度が高くなり熔融し難くなる傾向がある。これらを考慮すると、Al₂O₃の含有量は、好ましくは、2.3～3mol%、さらには、2.4～2.9mol%とすることが好ましい。

10

【0020】

<Na₂O、K₂O>

Na₂Oは、ガラスの溶解性を向上させる成分でガラスの熔融温度の低減に効果を有する。また、ガラス板を熔融塩に浸漬した際に、熔融塩中のKイオンなどのNaイオンのイオン半径よりも大きいイオン半径を有する一価の陽イオンとイオン交換されることにより、ガラス板の表面圧縮応力を向上させる成分でもある。本発明において、Na₂Oの含有量は、13～17mol%とされる。その含有量において、13mol%未満だと、化学強化で得られる表面圧縮応力が低くなる傾向があり、17mol%超だと、化学的耐久性が悪化する傾向がある。これらを考慮すると、Na₂Oの含有量は、好ましくは、13～16mol%、さらには、14～15.6mol%とすることが好ましい。

20

【0021】

K₂Oは、Na₂Oと同じくガラスの溶解性を向上させる成分であり、ガラスの熔融温度の低減に効果を有する。また、ガラス板を熔融塩に浸漬した際に、熔融塩中のKイオンなどのNaイオンのイオン半径よりも大きいイオン半径を有する一価の陽イオンとイオン交換されることにより、ガラス板の圧縮層深さを深くさせる成分でもある。K₂Oは必ずしも必須となるわけではないが、0～1.5mol%の範囲内でガラス板に含有させることができる。K₂Oの含有量が1.5mol%超だと、Na₂Oとの混合アルカリ効果によりNaイオンの移動を抑制してイオン交換し難くなる傾向がある。これを考慮すると、K₂Oの含有量は、1.4mol%以下、さらには、1mol%以下とすることが好ましい。一方、ガラス板中にNa₂OとK₂Oが共存すると混合アルカリ効果により、ガラス板の耐水性などが向上するので、K₂Oの含有量の下限は0.2mol%、さらには0.5mol%と設定してもよい。

30

【0022】

また、Na₂O含有量とK₂O含有量の合計は14～17mol%とされる。これら成分の合計量は、ガラスの熔融性と、ガラス板の化学的耐久性に影響が大きいものである。その含有量において、14mol%未満だと、化学強化性能を発揮できなく、ガラス粘性を高くなり生産性が悪くなる傾向があり、17mol%超となると、化学的耐久性が悪くなる傾向がある。これらを考慮すると、Na₂O含有量とK₂O含有量の合計は、好ましくは、15～17mol%、さらには、15～16mol%とすることが好ましい。

【0023】

<CaO、MgO>

CaOは、ガラス熔融時の熔融ガラスの粘性を下げる作用を有する成分であり、生産性を向上させる効果を有する。0～1.5mol%の範囲内でガラス板に含有させることができる。CaOの含有量が1.5mol%超だと、イオン交換を抑制し、所望の化学強化性能が得られなくなる傾向がある。これを考慮すると、CaOの含有量は、0.1～1.3mol%、さらには0.5～1.2mol%とすることが好ましい。

40

【0024】

MgOは、CaOと比較して、化学強化におけるイオン交換を妨げないという利点を有するが、ガラス熔融時の熔融ガラスの粘性を下げる作用はCaOと比較して小さい。そのため、9～14.5mol%の範囲で調整される。14.5mol%超だと、ガラス粘性

50

が高くなってしまい、生産性を悪化させる傾向がある。これらを考慮すると、MgOの含有量は、好ましくは、12～14.5mol%、さらには、13.0～14.0mol%とすることが好ましい。

【0025】

また、MgO含有量とCaO含有量の合計は、9～16mol%とされる。これら成分の合計量は、ガラスの溶融性と、ガラス板の化学的耐久性に影響が大きいものである。その含有量において、9mol%未満だと、ガラス粘性が高くなる傾向があり、16mol%超となると、化学的耐久性が悪化する傾向がある。これらを考慮すると、MgO含有量とCaO含有量の合計は、好ましくは、13～15mol%、さらには、13.8～15.3mol%とすることが好ましい。

10

【0026】

<CaOと、MgOとCaOの合計とのモル比>

$CaO / (MgO + CaO)$ は、ガラス板のクラックレジスタンスに影響する数値であり、その範囲は、0～0.09とされる。0.09超だと、クラックレジスタンスが小さくなる傾向がある。当該数値範囲は、好ましくは、0～0.08、より好ましくは、0.01～0.08、さらに好ましくは0.05～0.08と設定しても良い。

【0027】

<その他の成分>

なお、本発明のガラス板において、ガラス組成には、上記の成分以外に、例えば、溶解時の脱泡を目的としたガラス清澄剤としての Na_2SO_4 由来の SO_3 、 Sb_2O_3 、 SnO_2 、ガラスの着色を目的とした Fe_2O_3 、 TiO_2 、 CoO 、 NiO などの遷移金属化合物、工業ガラス原料起源の不純物などの各種成分を、本発明のガラス板の特性の本質を変えない程度に、例えば、それらの合計量が、0.5mol%を超えない程度に含んでいてもよい。また、フッ素、 ZnO 、 B_2O_3 、 Li_2O 、 P_2O_5 等については、ガラス原料からの不可避免的に混入される不純物量として、0.1mol%を超えない程度に含有してもよい。

20

【0028】

2. 化学強化用ガラス板の製造について

本発明のガラス板は、好適には、フロート法で製造される。また、フロート法以外にも、フュージョン法（オーバーフローダウンドロー法を含む）、ダウンドロー法、リドロー法、ロールアウト法、プレス法等の様々な成形方法を採用することができる。なお、ガラス板の表面は、上記の成形方法により成形されたままの状態でもよいし、弗酸などにより化学的に荒らす、もしくは、研磨やブラストなどにより物理的に荒らす、もしくは、その掛け合わせにより表面を荒らし、防眩性等の機能性を付与しても良い。また、ガラスの形状は特に限定されないが、板状体であることが好ましい。また、ガラスの形状が板状である場合、ガラス面に穴あけ加工等されたもの、又は、平板での曲げ板でもよく、種々の形状を包含する。また、平板状において、短形や円盤状なども本発明の範疇である。

30

【0029】

3. 化学強化ガラスの製造について

本発明の化学強化ガラスは、従来に開示された技術を適用でき、化学強化用ガラス板の表面層で、ガラス板中に最も多く含まれるアルカリ金属イオンAを、上記アルカリ金属イオンAよりもイオン半径の大きいアルカリ金属イオンBに置換するイオン交換により製造される。

40

【0030】

例えば、アルカリ金属イオンAがナトリウムイオン（Naイオン）である場合には、アルカリ金属イオンBとして、カリウムイオン（Kイオン）、ルビジウム（Rbイオン）及びセシウムイオン（Csイオン）の少なくとも1つを用いることができる。アルカリ金属イオンAがナトリウムイオンである場合、アルカリ金属イオンBとして、カリウムイオンを用いることが好ましい。

【0031】

50

また、イオン交換には、少なくともアルカリ金属イオンBを含む硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩、水酸化物塩及びリン酸塩のうち1種又は2種以上を用いることができる。そして、アルカリ金属イオンAがナトリウムイオンである場合、少なくともカリウムイオンを含む硝酸塩を用いることが好ましい。

【0032】

前記アルカリ金属イオンBを含む塩に化学強化用ガラス板を接触させる工程により、化学強化ガラスが製造される。「塩に化学強化用ガラス板を接触させる」とは、化学強化ガラス板を塩浴に接触又は浸漬させることをいう。このように、本明細書において、「接触」とは「浸漬」も含む概念とする。

【0033】

また、塩の接触形態としては、ペースト状の塩を直接接触させるような形態、又は、融点以上に加熱した熔融塩に浸漬させるような形態なども可能であるが、これらの中では、熔融塩に浸漬させるのが望ましい。

【0034】

(予熱工程)

塩に接触させる化学強化用ガラス板の温度は、特に限定しない。即ち、室温でも良く、予め加熱しても良いが、好ましくは加熱された状態が良い。ただし、予熱温度は、ガラス板のガラス転移点以下であることが好ましい。ガラス転移点以上であると、該ガラス板の形状が変形し、化学強化後の所望の形状、又は、寸法が得られない。なお、予熱温度は、後述する接触させる塩の温度以上、もしくは、同じ温度、もしくは、それ以下でも構わない。

【0035】

(イオン交換工程)

接触させる塩の温度は特に限定されないが、該ガラス板を熔融塩に浸漬させる場合は、該ガラス板の歪点温度以下から接触させる塩の融点以上であることが好ましい。歪点以上だと、イオン交換により生じる圧縮応力が緩和されやすく、所望の表面圧縮応力が得られない。接触させる塩がアルカリ金属イオンBとしてカリウムイオンを用いる場合、硝酸カリウムの融点が333であるため、333から該ガラス板の歪点温度以下の温度で浸漬する。この場合、好ましくは、350～(歪点温度-10)、より好ましくは、370～(歪点温度-20)である。

【0036】

該ガラス板を塩に接触させる時間は特に限定されないが、該ガラス板を熔融塩に浸漬させる場合は、0.5～8時間であることが好ましい。0.5時間未満だとアルカリ金属イオンAとアルカリ金属イオンBのイオン交換が十分に進まず、所望の表面圧縮応力、及び、圧縮層深さが得られない。一方、8時間以上だと、イオン交換により生じる表面圧縮応力が緩和されやすくなる。好ましくは、0.5～6時間、より好ましくは、1～5時間である。

【0037】

(冷却工程)

所定時間塩に接触させたガラス板は、冷却工程を介して、室温まで冷まされる。冷却工程とは、予め温度で保持された炉に塩に接触させたガラス板を入れて、冷却速度を制御する(徐冷)場合と、室温下に直接曝す急冷(放冷)のいずれの場合を含む。但し、急冷によりガラス板が割れることもあるため、徐冷工程を用いることが好ましい。冷却速度は、ガラス板寸法により、適宜調整する。なお、冷却工程時にガラス板に塩が付着した状態でも構わず、徐冷工程の雰囲気も特に限定しない。冷却後のガラス板は、温水、冷水などにより付着した塩を除去することにより、化学強化ガラスが得られる。

【0038】

前記、予熱工程、イオン交換工程、冷却工程により、化学強化ガラスが製造されるが、1工程である必要もない。即ち、前記化学強化ガラスの製造工程を1回以上行ってもよく、その際の予熱工程、イオン交換工程、冷却工程の温度や時間は必ずしも等しくする必要

10

20

30

40

50

もない。また、イオン交換工程における塩の構成も必ずしも同じとする必要も無い。更に、2回以上製造工程を用いる際には、イオン交換工程間の予熱工程、及び、徐冷工程のいずれか、もしくは、両方を省略しても良い。

【0039】

前記製造工程を介して製造された化学強化ガラスは、光導波路効果を観測原理とする表面応力計を用いて、表面圧縮応力(CS)と圧縮層深さ(DOL)を計測でき、表面圧縮応力は500~1300MPa、圧縮層深さ(DOL)は5~50μmの範囲内で調整することが可能である。汎用のフロートガラスを用いて製造された化学強化ガラスの表面圧縮応力は、通常500MPa未満である。表面圧縮応力が500MPa未満であると、高硬度部材との接触衝撃により、あるいは落下による衝撃などにより割れてしまうという懸念が生じる。一方、表面圧縮応力が1300MPa以上であると、圧縮応力層における圧縮応力の積算値との均衡を保つために必要な内部引っ張り応力(CT)が高くなり、例えば、該化学強化ガラスを切断する際に、チップングと呼ばれるカケが生じやすくなり、歩留まりが低下する懸念が考えられる。従って、表面圧縮応力は550~1200MPaがより好ましく、600~1000MPaであるのがさらに好ましい。圧縮層深さは5μm未満であると、高硬度部材との接触により圧縮応力層を超える傷が付き、強度低下の懸念が考えられる。一方、50μm以上であると、内部引っ張り応力が高くなり、また、切断等に加工が難しくなる。従って、圧縮層深さは7~40μmが好ましく、10~30μmであるのはさらに好ましい。

10

【0040】

坩堝で溶融したガラス板は、フロート成形されたガラス板に比べて、表面圧縮応力(CS)の値が一般的に100MPa以上大きい値となる。これは、坩堝で溶融したガラスの方が冷却速度が遅く、仮想温度が低くなり、同じ組成であっても密度が高くなっているため、表面圧縮応力(CS)が大きくなると考えられる。

20

【実施例】

【0041】

<ガラス板の調製>

原料として、珪砂、酸化アルミニウム、ソーダ灰、硫酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸カルシウム、酸化マグネシウムなどの原料を用いて表1に示す実施例1~7、比較例1~7に示すガラス成分の割合となるように調合された600gのガラスに相当するバッチを白金坩堝にバッチを充填し、1450~1600で約8時間溶融し、清澄なガラス融液とした。その後、ガラス融液を耐熱、不活性なカーボン板上に流出、流延させて板ガラス状とし、次いで電気炉内でガラス転移点を越える温度に保持後徐冷し、冷却後にガラスブロックを得た。ガラスブロックを切断・研磨加工し、特性を評価した。

30

【0042】

【表 1】

成分 (mol%)	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
SiO ₂	67.2	68.7	67.9	66.8	67.3	67.0	71.0	69.5	68.4	68.7	66.9	67.2	66.7	67.9
Al ₂ O ₃	2.7	2.7	2.4	2.4	2.4	2.4	2.7	2.3	2.7	2.7	2.7	2.7	2.8	2.5
Na ₂ O	15.4	13.6	15.2	15.3	15.5	15.4	16.9	15.1	15.4	15.6	13.2	11.6	15.2	14.5
K ₂ O		1.3				0.3					1.2	2.4	0.8	0.5
MgO	13.4	12.5	13.4	14.3	13.6	13.7	9.2	9.8	10.1	10.5	12.8	12.8	12.9	12.9
CaO	1.3	1.2	1.1	1.2	1.2	1.2	0.2	3.3	3.4	1.3	3.2	3.3	1.6	1.7
SrO										1.2				
個別成分の合計 (mol%)または比														
Na ₂ O+K ₂ O	15.4	14.8	15.2	15.3	15.5	15.7	16.9	15.1	15.4	15.6	14.5	14.0	16.0	15.0
MgO+CaO	14.7	13.7	14.5	15.5	14.8	15.0	9.4	13.1	13.5	11.8	16.0	16.1	14.5	14.6
CaO/(MgO+CaO)	0.09	0.09	0.08	0.08	0.08	0.08	0.02	0.25	0.25	0.11	0.20	0.20	0.11	0.12

【 0 0 4 3 】

10

20

30

40

【 表 2 】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
溶融温度/°C	1520	1546	1517	1497	1508	1500	1555	1507	1496	1516	-	-	1484	1497
熱膨張係数 (30-300°C)	87.4	86.6	86.7	86.3	88.4	88.9	91.2	87.5	86.1	87.5	88.5	86.9	93.4	89.1
ガラス転移点/°C	559	571	565	569	564	562	540	556	565	551	566	570	551	562
歪点/°C	508	517	513	515	513	514	490	504	517	502	514	520	505	513
徐冷点/°C	555	569	561	564	558	560	536	551	567	547	563	569	549	559
密度/g/cm ³	2.46	2.46	2.46	2.46	2.46	2.46	2.43	2.47	2.47	2.47	2.49	2.48	2.47	2.47
PCT後のHaze/%	0.1	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.4	0.7	1.9	0.2	0.1
表面圧縮応力/Mpa	951	905	940	952	912	910	631	899	933	894	943	828	924	920
圧縮層深さ/μm	13	15	13	13	13	14	22	11	11	13	10	12	13	13
クラックレジスタンス	19.6N 以上	9.8N 以上 19.6N 未満	19.6N 以上	9.8N 以上 19.6N 未満	19.6N 以上	19.6N 以上	19.6N 以上	9.8N 未満	9.8N 未満	9.8N 未満	9.8N 未満	9.8N 未満	9.8N 未満	9.8N 未満

10

20

30

40

【 0 0 4 4 】

< 得られたガラスの評価 >

1) 溶融温度の評価

溶融温度として、粘度が 10^2 dPa・s となる温度を測定した。当該温度は、球引き上げ粘度計（オプト企業製）を用いて球引き上げ法により測定した。

【 0 0 4 5 】

50

2) 熱膨張係数 (30 - 300)、ガラス転移点、歪点、徐冷点の評価

熱膨張係数、及び、ガラス転移点は、熱機械分析装置 TMA 8310 (リガク製) を用い、それぞれ、JIS R 3102:1995、IS R 3103-3:2001 の規定に基づき測定した。なお、熱膨張係数は、30 ~ 300 における平均線膨張係数である。徐冷点、及び、歪点は、ビームベンディング式粘度計 (オプト企業製) を用いて、JIS R 3103-2:2001 の規定に基づくビーム曲げ法により測定した。

【0046】

3) 密度の評価

密度は、JIS Z 8807:1976 の規定に基づき、アルキメデス法により測定した。

【0047】

4) 耐ヤケ性の評価

2 ~ 3 mm 厚さの光学研磨したガラス板を PC-422R2 (平山製作所社製) を用いて温度 121、湿度 99.8%、24 時間でプレッシャークーテスト (PCT) を実施した。その後、テーブルヘーズメーター HZ-T (スガ試験機製) を用い、JIS K 7136:2000 の規定に基づき、D65 光源にて、ヘイズ (Haze) 値を測定した。本結果は、表 2 中では、「PCT 後の Haze」と表記している。

【0048】

6) 化学強化処理

2 ~ 3 mm 厚さの光学研磨したガラス板を、430 に保持された硝酸カリウム熔融塩浴中に 2 時間浸漬することにより、化学強化処理を行った。

【0049】

7) 化学強化処理されたガラスの表面圧縮応力 (CS)、圧縮層深さ (DOL) の評価

化学強化処理されたガラス板について、表面応力計 (折原製作所製、FSM-6000LE) を用いて、表面圧縮応力 (CS)、及び、ガラス表面に形成された圧縮応力層の深さ (DOL) をそれぞれ測定した。なお、表面応力計による測定において、屈折率は 1.52、光弾性定数は 26.8 (nm/cm) / MPa をそれぞれ用いた。

【0050】

8) 化学強化前のガラス板のクラックレジスタンスの評価

乾燥空気中において微小硬さ試験機 HM-124 (Akashi 製) を用いて、所定荷重 (9.8 N、19.6 N) に設定したピッカーズ圧子を光学研磨したガラス表面に 15 秒間打ち込み、その 15 秒後に圧痕の 4 隅から発生するクラックの数をカウントする。このようにして圧子を 10 回打ち込んで総クラック発生数を求め、総クラック数 / 40 × 100 の式から、クラック発生率を求めた。そして、クラック発生率が 50% となる荷重を、クラックレジスタンスと定義した。

【0051】

具体的には、9.8 N、19.6 N の荷重の両方の場合でクラック発生率が 50% 未満であった場合は、クラックレジスタンスは 19.6 N 以上とした。9.8 N の荷重の場合でクラック発生率が 50% 以上となった場合は、クラックレジスタンスは 9.8 N 未満とした。9.8 N の荷重の場合ではクラック発生率は 50% 未満であり、19.6 N の荷重の場合ではクラック発生率が 50% 以上となった場合は、クラックレジスタンスは 9.8 N 以上 19.6 N 未満とした。

【0052】

以上の 1) ~ 8) で得られた評価を表 2 に示す。実施例 1 ~ 7 で得られたガラス板は溶融しやすく、クラックレジスタンスが大きく、化学強化処理によって、汎用フロートガラスよりも高強度なガラス板となるものであった。実施例で得られた化学強化ガラスは、圧縮層深さ 10 ~ 22 μm、表面圧縮応力 630 ~ 960 MPa となり、汎用フロートガラスから得られた化学強化ガラスよりも高強度なものであった。また、本発明で得られたガラスのクラックレジスタンスは、9.8 N 以上と大きいものであった。さらに、PCT 後の Haze が 0.1 以下と、化学的耐久性にも優れるものであった。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (72)発明者 松田 裕
三重県松阪市大口町1510 セントラル硝子株式会社 硝子研究所内
- (72)発明者 平田 直也
三重県松阪市大口町1510 セントラル硝子株式会社 硝子研究所内
- (72)発明者 村本 正
三重県松阪市大口町1510 セントラル硝子株式会社 硝子研究所内

Fターム(参考) 4G059 AA08 AC16 HB04 HB14 HB23
4G062 AA01 BB01 CC10 DA06 DA07 DB03 DC01 DC02 DD01 DD02
DE01 DE02 DF01 EA01 EA02 EB04 EC01 ED03 ED04 EE01
EE02 EE03 EF01 EG01 FA01 FA10 FB01 FB02 FC01 FD01
FE01 FE02 FF01 FG01 FH01 FJ01 FK01 FL01 GA01 GA10
GB01 GB02 GC01 GD01 GE01 GE02 HH01 HH03 HH05 HH07
HH09 HH11 HH12 HH13 HH15 HH17 HH20 JJ01 JJ03 JJ04
JJ05 JJ07 JJ10 KK01 KK03 KK05 KK07 KK10 MM01 MM27
NN29 NN40