

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年1月24日(24.01.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/017404 A1

(51) 国際特許分類:

C03B 27/04 (2006.01) *C03C 3/089* (2006.01)
C03C 3/062 (2006.01) *C03C 3/091* (2006.01)
C03C 3/083 (2006.01) *C03C 3/097* (2006.01)
C03C 3/085 (2006.01) *C03C 21/00* (2006.01)
C03C 3/087 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/026961

(22) 国際出願日: 2018年7月18日(18.07.2018)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2017-138853 2017年7月18日(18.07.2017) JP

(71) 出願人: A G C 株式会社 (AGC INC.) [JP/JP];
〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 小野 円佳 (ONO Madoka); 〒1008405
東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A
G C株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人栄光特許事務所(EIKOH
PATENT FIRM, P.C.); 〒1050003 東京都港区
西新橋一丁目7番13号 虎ノ門イースト
ビルディング10階 Tokyo (JP).

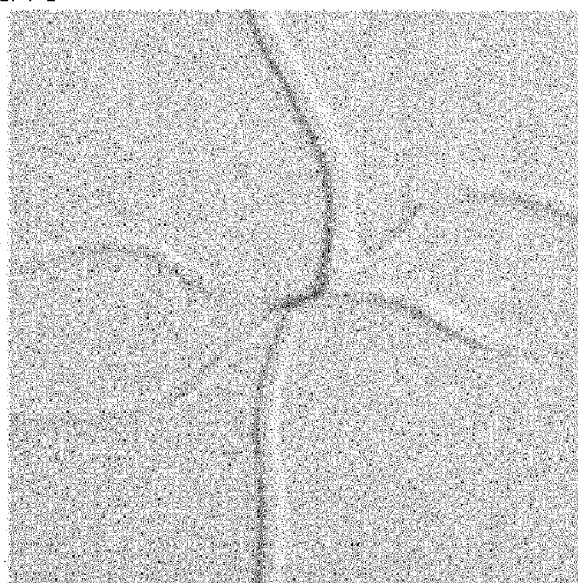
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,

(54) Title: REINFORCED GLASS

(54) 発明の名称: 強化ガラス

[図2]



(57) Abstract: The present invention pertains to reinforced glass for which the mirror constant A is at least $2.2\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$, the surface compressive stress (CS) is at least 10MPa, and the plate thickness t is 1.2-50mm.

(57) 要約: 本発明はミラ一定数 A が $2.2\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ 以上、表面圧縮応力 (CS) が 10MPa 以上、板厚 t が 1.2mm 以上 50mm 以下の強化ガラスに関する。

[続葉有]



WO 2019/017404 A1

DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：強化ガラス

技術分野

[0001] 本発明は、強化ガラスに関する。より具体的には、建築物の窓用ガラスとして用いられる強化ガラスに関する。

背景技術

[0002] 特許文献 1 に示されているように、地震や台風や竜巻などの自然災害の発生時の安全（破損ガラスの落下防止）のために普通のガラス窓を強化ガラスに代える動きがある。しかしながら、強化ガラスを窓として使うと、ガラスの内部の引張応力が強いため、割れた際にガラスが粉々になって落下する危険がある。このため、強化ガラス窓を合わせガラス窓に変更して落下を防止することが行われるが、合わせガラスの場合は、ガラスの厚みが大きくなって既存のサッシに入らなくなり、窓ガラスのみの交換ではなく、どうしてもサッシごと取り換える必要がある。

[0003] 図 1 は、破砕片が多いガラスの一例を示した図であり、図 2 は、破砕片が少ないガラスの一例を示した図である。図 1、2 の比較から明らかなように、割れた際に破砕片が少ないガラスとすることによっても、破砕片が大きく、サッシにガラスが支えられるため、破損ガラスの落下防止は可能である。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：日本国特表 2 0 1 1 － 5 3 0 4 7 0 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、従来技術の問題点を解決するため、表面に圧縮応力があるため強度は強いが、割れた際に破砕片が少ない強化ガラスの提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明は、上記の目的を達成するため、ミラー定数 A が $2.2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$

以上、表面圧縮応力（CS）が10MPa以上、板厚tが1.2mm以上50mm以下の強化ガラスを提供する。

発明の効果

[0007] 本発明の強化ガラスは、風圧や衝撃物に対して強く、万が一割れた際に破砕片が少ないため、建築物の窓用ガラスとして好適である。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]図1は、破砕片が多いガラスの一例を示した図である。

[図2]図2は、破砕片が少ないガラスの一例を示した図である。

[図3]図3は、内部に残留応力のないガラスが一様な引張応力によって破壊した場合の破壊起点周辺の割れ方を模式的に示した図である。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明の強化ガラスの実施形態について説明する。

なお、本発明の強化ガラスの強化処理方法は特に限定されず、風冷強化処理を施した風冷強化ガラスであっても、化学強化処理を施した化学強化ガラスであってもよい。

但し、建築物の窓用ガラスとして用いる場合、強化処理が行いやすいガラスのサイズ、及びコスト面を考慮すると、風冷強化ガラスであることが好ましい。

[0010] ガラスが割れた際、その破断面の形状は応力の大きさによって異なることが知られている。内部に残留応力のないガラス、すなわち、強化処理を施していないガラスが、一様な引張応力によって破壊した場合の破壊起点周辺の割れ方を、図3に模式的に示す。

図3中、黒丸で示す破壊起点の周辺には、ミラー（mirror）面と呼ばれる平滑面が生じる。また、その周囲にはミスト（mist）と呼ばれるややざらざらした境界面が生じ、その先にはハックル（hackle）と呼ばれる粗い面が生じる。図3において、黒丸で示す破壊起点からミラー（mirror）面と、ミスト（mist）面と、の境界までの距離をR（単位：m）とし、破壊を生じさせた応力を σ （単位：MPa）とすると、 σ はR

の平方根の逆数に比例することが知られており、その比例定数がミラ一定数 A （単位： $\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ ）である。すなわち、下記式に示す関係になる。

$$\sigma = A / R^{1/2}$$

ミラ一定数 A は、破壊時の応力 σ と、破壊起点から、ミラ一面とミストとの界面までの距離 R を測定することで、実験的に求められる。

[0011] また、ミラ一定数 A が大きいガラスは、割れたときの破片数が少ない。強化ガラスの割れ方は、強化処理前のガラスの特性に依存する。そのため、強化処理前のミラ一定数 A が大きいガラスに強化処理を施したガラス（強化ガラス）は、破壊した場合であっても破片数が少ないので、破片が飛び散りにくく、安全性が高い。

なお、ミラ一定数 A は、強化処理の前後で変化しないため、以下、本明細書では、強化処理前のガラスについて求めたミラ一定数 A を、強化処理を施したガラス（強化ガラス）のミラ一定数 A とする。

[0012] 本発明の強化ガラスは、ミラ一定数 A が $2.2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 以上である。これにより、割れたときの破片数が少なくなる。そのため、破壊した場合も破片が飛び散りにくく、安全性が高い。

本発明の強化ガラスは、ミラ一定数 A が $2.3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 以上であることが好ましく、 $2.35 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 以上であることがより好ましく、 $2.4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 以上であることがさらに好ましく、 $2.45 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 以上であることが特に好ましく、 $2.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 以上であることが最も好ましい。ミラ一定数 A の上限は特に限定されないが、ガラス構造を保つために $5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 以下が好ましい。

[0013] 本発明の強化ガラスは、上述した特性により、表面圧縮応力 C_S 及び／あるいは圧縮応力層の深さ DOL を高めることができる。

強度を高くするために表面圧縮応力 C_S 及び／あるいは圧縮応力層の深さ DOL を大きくすると、内部引張応力 C_T が大きくなるために、ガラスが割れた時の破砕片の密度が多くなり危険性が増すといわれていた。

ここで、特許文献 1 は強化ガラスの内部引張応力の許容限界を示す式（1

）を開示し、下記 CT' を低い値に調節することで化学強化ガラスの強度を大きくしても破碎片密度が小さく、破片の飛散が少ない化学強化ガラスが得られるとしていた。特許文献1に記載されるように内部引張応力 CT' は CS および DOL' の値を使用し、下記式(2)の関係を有する。

$$CT' \leq -38.7 \times \ln(t) + 48.2 \quad (1)$$

$$CS \times DOL' = (t - 2 \times DOL') \times CT' \quad (2)$$

式(2)は式(3)のように書き換えてもよい。

$$CT' = CS \times DOL' / (t - 2 \times DOL') \quad (3)$$

ここで、 DOL' はイオン交換層の深さに相当する。

DOL と DOL' は多くの場合一致するが、イオン交換後の熱履歴によっては値が異なる場合もある。本発明の強化ガラスは、割れたときの破碎片密度が少ないため、式(1)で表される CT' の最大値を超える強化処理を施すことができる。 CT' は CS 、 DOL' と式(2)の関係を有するため、 CT' が上がると、 CS 、 DOL' のいずれかを大きくすることができ、強度が上がる。 CS が大きい強化ガラスは、表面に傷が生じて、表面圧縮応力によって傷が狭くなる効果があるために割れにくい。また、ガラス板を曲げた時に曲面の外側にかかる引張応力が表面圧縮応力によって相殺されるので、曲げた時にも割れにくい。 DOL が大きければ、飛来物の衝突に対する耐性強度を上げることができる。

[0014] 本発明の強化ガラスは、上述した理由により表面圧縮応力(CS)を10 MPa以上にすることができる。本発明の強化ガラスは、表面圧縮応力(CS)が15 MPa以上であることが好ましく、50 MPa以上であることがより好ましく、60 MPa以上であることがより好ましく、70 MPa以上であることがより好ましく、80 MPa以上であることがさらに好ましく、90 MPa以上であることが特に好ましく、100 MPa以上であることが最も好ましい。表面圧縮応力(CS)の上限は特に限定されないが、過剰な圧縮により、微小クラック周辺で局所的な引張応力が生じ、全体の破壊につながることを知られているため2500 MPa以下が好ましい。

本発明の強化ガラスは、表面圧縮応力（CS）とミラー定数Aとの積（CS×A）が $22 \text{ (MPa)}^2 \cdot \text{m}^{0.5}$ 以上であることが好ましく、 $50 \text{ (MPa)}^2 \cdot \text{m}^{0.5}$ 以上であることがより好ましく、 $100 \text{ (MPa)}^2 \cdot \text{m}^{0.5}$ 以上であることがさらに好ましく、 $150 \text{ (MPa)}^2 \cdot \text{m}^{0.5}$ 以上であることがより好ましく、 $200 \text{ (MPa)}^2 \cdot \text{m}^{0.5}$ 以上であることが特に好ましい。

[0015] 本発明の強化ガラスは、建築物の窓用ガラスとして用いられるため、板厚 t が 1.2 mm 以上 50 mm 以下である。板厚 t が 1.2 mm 以上であれば、表面と内部の温度差がつきやすく物理強化処理（風冷強化処理ともいう。以下同じ）がしやすい。板厚 t が 50 mm 以下であれば、ガラス全体の重さが軽くなり窓として使用しやすい。

本発明の強化ガラスは、板厚 t が 1.3 mm 以上であることが好ましく、 1.5 mm 以上がより好ましく、 1.7 mm 以上がより好ましく、 1.9 mm 以上がより好ましく、 2.0 mm 以上がさらに好ましく、 2.1 mm 以上が特に好ましく、 2.3 mm 以上が最も好ましい。また、板厚 t は 45 mm 以下が好ましく、 40 mm 以下がより好ましく、 35 mm 以下がより好ましく、 30 mm 以下がさらに好ましく、 25 mm 以下が特に好ましく、 20 mm 以下が最も好ましい。

[0016] 強化処理を施していないガラスの物性と、ミラー定数Aとの関連性に着目すると、強化処理を施していないガラスの仮想温度が低いほどミラー定数Aが大きくなる傾向がある。ガラスの破砕は、ガラスの引張応力が最大の部分で進行する。このような引張応力最大の部分とはガラスの板厚 t 方向の中心部であることから、ガラス全体の破砕の要因となるのはガラスの板厚 t 方向の中心部のミラー定数である。

なお、本明細書において、ガラスの板厚 t 方向の中心部とは、以下を意味する。ガラス板の主表面から、もう一方の主表面までの法線方向の距離を t とし、この法線方向を t 方向と定義する。主表面から t 方向に $t/2$ の位置が、ガラスの板厚 t 方向の中心部である。通常、ガラスの両表面を同様に強化すると、主表面から t 方向に $t/2$ の位置で引張応力が最大になることか

ら、この部分の引張応力の値が破砕の特性を決める重要な値となる。

強化処理を施したガラスの仮想温度、特に板厚 t 方向の中心部の仮想温度は、強化処理前のガラスの仮想温度の影響を受ける。適切な条件で強化処理を実施すれば、特に板厚 t 方向の中心部の仮想温度は、強化処理前後で実質的に差が生じない。

本発明の強化ガラスは、ガラスの板厚 t 方向の中心部の仮想温度が、そのガラスのガラス転移点 $T_g + 60^\circ\text{C}$ 以下であることが、ガラスのミラー定数 A を $2.2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 以上とするうえで好ましい。

本発明の強化ガラスは、ガラスの板厚 t 方向の中心部の仮想温度が $T_g + 50^\circ\text{C}$ 以下であることがより好ましく、 $T_g + 40^\circ\text{C}$ 以下であることがさらに好ましい。

なお、本発明における仮想温度 T_f とは、以下に示す、屈折率法によって求められた数値のことをいう。仮想温度 T_f は、ガラス断面を研磨し、屈折率 n を測定することで測定でき、

$$T_f = a \times n + b \quad (4)$$

で表すことができる。ここで、 a 、 b はガラス種に固有の定数である。

屈折率法による仮想温度 T_f の具体的な求め方は以下の通りである。まず、仮想温度を測定しようとするガラスサンプルから i 個 ($i \geq 2$) の試験片を用意し、それぞれ異なる冷却開始温度に屈折率が平衡状態となるまで保持した後、冷却速度が $1000^\circ\text{C}/\text{min}$ 以上で冷却する。ここで、冷却開始温度がガラス転移温度より低いと、十分に長い保持時間が必要となるので、冷却開始温度はガラス転移温度より $10^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ 高い温度とすることが好ましい。この条件で冷却されたガラスに対して、特定の波長（例えば He ランプの d 線、 587.6 nm ）において屈折率 n_d を測定する。それぞれの冷却開始温度 T_i に対して、その冷却開始温度から急冷したガラスの屈折率 n_{di} をプロットし、線形回帰により式 (4) における定数 a および b を決定し、検量線を作成する。次に、仮想温度 T_f を測定したいガラスから切り出し、研磨した試験片の屈折率 n_{ds} を測定し、検量線を用いてそのガラスの仮想温度 T_f

を決定することができる。

[0017] 強化処理前のガラスの仮想温度は以下の手順で調節できる。

強化ガラスを製造する場合、所定の組成のガラス原料を調合し溶解した後、板ガラスに成形する。この成形時の冷却温度プロファイルを調節することにより、ガラスの仮想温度を調節できる。ガラスの仮想温度を低くする場合は、例えば、ガラス転移温度付近で数時間保持した後に冷却したり、ガラス転移点付近（例えば徐冷点から歪点の間の温度）の冷却速度を小さくする、具体的には $200^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以下とすることで達成することができる。

または、ガラスの仮想温度は、以下の手順で調整することも可能である。

所定の組成のガラス原料を調合し溶解した後、公知の板状ガラスの成形方法（例えばフロート法やフュージョン法、ロールアウト法）にて板ガラスに成形する。成形後、ガラスを所定の冷却開始温度まで昇温し、その温度にて保持する。その後、冷却速度を調整することにより、ガラスの仮想温度を調節できる。ガラスの仮想温度を低くする場合は、冷却開始温度を低くすればよい。この場合、冷却速度は速いほうが仮想温度が冷却開始温度に近い値となるため、好ましい。必要な保持時間は冷却開始温度により異なるが、 $500 / (\text{冷却開始温度} - T_g)$ 分以上が好ましく、 $1000 / (\text{冷却開始温度} - T_g)$ 分以上がより好ましい。

冷却開始温度は、 $T_g + 100^{\circ}\text{C}$ 以下とすることが好ましい。 $T_g + 100^{\circ}\text{C}$ 以下であれば、短時間の熱処理でも仮想温度を低くしやすいため工程に必要な時間を短縮したり、保持時の変形を抑制したりすることができる。冷却開始温度は、 $T_g + 60^{\circ}\text{C}$ 以下がより好ましく、 $T_g + 30^{\circ}\text{C}$ 以下がさらに好ましく、 $T_g + 20^{\circ}\text{C}$ 以下が特に好ましい。またこの手順で仮想温度を調整する場合、冷却速度は、 $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上とすることが好ましく、 $200^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上とすることがより好ましく、 $300^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上とすることがさらに好ましい。

[0018] 冷却後のガラスに所定の条件で強化処理を施す。風冷強化の場合、 $T_g + 60^{\circ}\text{C} \sim T_g + 110^{\circ}\text{C}$ にて短時間（例えば、7分以内）加熱炉に入れ、急

冷（例えば、 $500^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上の冷却速度）することにより、板厚 t 方向の中心部の仮想温度に強化処理の前後で実質的に差が生じない。

[0019] 上述したように、本発明の強化ガラスは、割れたときの破片数が少ないため、式（１）で表される CT' の最大値を超える強化処理を施すことができ、 CS 、 DOL を高くすることができる。

[0020] 本発明の強化ガラスは、板厚 t 方向中心部の引張応力 CT と、ミラー定数 A との積（ $CT \times A$ ）が $11 (\text{MPa})^2 \cdot \text{m}^{0.5}$ 以上であることが好ましく、 $15 (\text{MPa})^2 \cdot \text{m}^{0.5}$ 以上であることがより好ましく、 $20 (\text{MPa})^2 \cdot \text{m}^{0.5}$ 以上であることがさらに好ましい。

[0021] 本発明の強化ガラスは、割れたときの破片数が少ないため、内部引張応力 CT' の許容限界を超える強化処理を施して、圧縮応力層深さ DOL を大きくすることができる。

DOL が大きい強化ガラスは、深い傷が生じた時にも傷の先端が圧縮応力層内に留まることから、破壊しにくい。

本発明の強化ガラスは、板厚を t （単位： mm ）としたときに、圧縮応力層深さ DOL が $(1/10) \times t \text{ mm}$ 以上であることが好ましく、 $(1/8) \times t \text{ mm}$ 以上であることがより好ましく、 $(1/7) \times t \text{ mm}$ 以上であることがさらに好ましく、 $(1/6.5) \times t \text{ mm}$ 以上であることが特に好ましい。但し、 DOL は、 $(1/4) \times t \text{ mm}$ 以下であることが好ましく、 $(1/4.2) \times t \text{ mm}$ 以下であることがより好ましく、 $(1/4.5) \times t \text{ mm}$ 以下であることがさらに好ましい。 DOL が $(1/4) \times t \text{ mm}$ 以下であれば、引張応力が生じる領域が板厚の $(1/2) \times t \text{ mm}$ 以下となり、引張応力 CT を低くでき、強化ガラスが破損したときに多くの破片が飛び散る危険性が低くなる。

[0022] DOL が大きい強化ガラスは、深い傷が生じた時にも傷の先端が圧縮応力層内に留まることから、破壊しにくい。

本発明の強化ガラスは、圧縮応力層深さ DOL が 0.150 mm 以上であることが好ましく、 0.200 mm 以上がより好ましく、 0.300 mm 以

上がさらに好ましい。但し、圧縮応力層深さDOLは10mm以下が好ましく、8mm以下がより好ましく、6mm以下がより好ましく、5mm以下がさらに好ましく、4.5mm以下が特に好ましく、4mm以下が最も好ましい。

[0023] DOL' が大きい強化ガラスは、深い傷が生じた時にも傷の先端が圧縮応力層内に留まることから、破壊しにくい。

本発明の強化ガラスは、圧縮応力層深さDOL' が0.150mm以上であることが好ましく、0.200mm以上がより好ましく、0.300mm以上がさらに好ましい。また、圧縮応力層深さDOL' は10mm以下が好ましく、8mm以下がより好ましく、6mm以下がより好ましく、5mm以下がさらに好ましく、4.5mm以下が特に好ましく、4mm以下が最も好ましい。

[0024] 本願出願人は、ガラスのミラー定数Aと、ガラスの物性若しくはガラスの組成との関連性について、以下の知見を得た。

[0025] B₂O₃を実質的に含有しないガラス組成の場合

(1) ガラスのポアソン比 ν が高いほど、ガラスのミラー定数Aが小さくなる。そのため、ガラスのポアソン比が低いことが好ましい。具体的には、ガラスのポアソン比 ν が0.28以下であることが好ましく、0.26以下がより好ましく、0.24以下がさらに好ましい。ガラスのポアソン比 ν の下限は特に限定されないが、衝撃時の弾性変形範囲がある程度必要なため、0.1以上が好ましい。

ガラスのポアソン比 ν を低くするために、以下の手段がある。ガラス組成中のネットワークフォーマーとなるSiO₂、Al₂O₃、P₂O₅含有量の割合を高くすることにより、ガラス中のネットワークが発達し、ガラスがより多くの空隙を持つようになる。この場合、ガラスが圧縮によって収縮する空間を有するため、ポアソン比が低いガラスを得やすい。上記ネットワークフォーマー以外のものでは、MgO、ZrO₂などもT_gを大きく上昇させることなくネットワーク形成因子として働くため、好適に用いられる。一方で、アル

カリ金属酸化物 R_2O や CaO 、 SrO などネットワークを切断し、ガラスのパッキング密度（ガラスを構成する元素のイオン半径の和のガラス全体の体積に対する割合）を上げてポアソン比を上げる傾向がある。希土類の添加によっても結合数が多くなりポアソン比が上がる傾向があるが、同時にヤング率が高くなるため、ミラ一定数 A は増大する傾向がある。ここで、アルカリ金属酸化物 R_2O とは、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Rb_2O の総称である（以下、本明細書において同じ。）。また、 B_2O_3 を実質的に含有しないとは、 B_2O_3 を不可避免的な不純物として混入する場合を除き含有しないことを意味する（以下、本明細書において同じ。）。

（２）ガラスのヤング率 E が高いほど、ガラスのミラ一定数 A が大きくなる。ガラスのヤング率を高くするためには、ガラス中の Al_2O_3 含有量を高くすることが効果的である。一般的にガラス中の SiO_2 含有量が高いと、ガラスのネットワーク構造が比較的強固になり、ガラスのヤング率が高い。ガラス中の SiO_2 含有量が低い場合は、 Al_2O_3 含有量を高くして、切断したネットワーク構造を補修することにより、ヤング率を高めることができる。また、ガラスのアルカリ土類金属酸化物（ RO ）の含有量を高くすることも、ガラスのヤング率を高めるのに効果的である。また、ガラスに NiO 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 HfO_2 、 ThO_2 などを含む場合もガラスのヤング率が上昇する。ここで、アルカリ土類金属酸化物（ RO ）とは、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO の総称である（以下、本明細書において同じ。）。

ガラスのミラ一定数 A には影響しないが、 P_2O_5 は分相や失透種を作りやすいのでガラス中に多量には添加しないことが好ましい。

[0026] 上記の知見に基づくガラス組成として、酸化物基準のモル百分率表示で、 SiO_2 を 30～85%、 Al_2O_3 を 0～40%、 P_2O_5 を 0～10% 含有し、かつアルカリ金属酸化物（ R_2O ）を総量で 8～40%、アルカリ土類金属酸化物（ RO ）を総量で 0～40% 含有し、 B_2O_3 を実質的に含有しないものが好ましい。

また、酸化物基準のモル百分率表示で、 SiO_2 を 30～85%、 Al_2O_3 を

0～30%、 P_2O_5 を0～10%含有し、かつアルカリ金属酸化物(R_2O)を総量で10～40%、アルカリ土類金属酸化物(RO)を総量で0～40%含有し、 B_2O_3 を実質的に含有しないものが好ましい。

また、酸化物基準のモル百分率表示で、 SiO_2 を35～55%、 Al_2O_3 と SiO_2 の比(Al_2O_3/SiO_2)が0.3～0.6であり、 P_2O_5 を0～5%含有し、かつアルカリ金属酸化物(R_2O)を総量で20～40%、アルカリ土類金属酸化物(RO)を総量で0～15%含有し、 B_2O_3 を実質的に含有しないものがさらに好ましい。

また、酸化物基準のモル百分率表示で、 SiO_2 を40～50%、 Al_2O_3 と SiO_2 の比(Al_2O_3/SiO_2)が0.5～0.6であり、 P_2O_5 を0～1%含有し、かつアルカリ金属酸化物(R_2O)を総量で20～30%、アルカリ土類金属酸化物(RO)を総量で5～15%含有し、 B_2O_3 を実質的に含有しないものが特に好ましい。

上記のガラス組成とすることにより、ガラスのヤング率 E が68GPa以上、好ましくは70GPa以上、より好ましくは75GPa以上、更に好ましくは80GPa以上となる。なお、ガラスのヤング率の上限は特に限定されないが、一般的には180GPa以下である。

以下、 B_2O_3 を実質的に含有しないガラス組成の場合の各成分について説明する。

[0027] SiO_2 はガラスの主要成分である。

SiO_2 の含有量が30%以上であれば、耐候性が良好である。 SiO_2 の含有量は35%以上がより好ましく、38%以上がさらに好ましく、40%以上が特に好ましい。 SiO_2 の含有量が85%以下であれば、失透しにくい。 SiO_2 の含有量は、55%以下がより好ましく、50%以下がさらに好ましく、47%以下が特に好ましい。

[0028] Al_2O_3 は、耐候性を向上させる成分である。

Al_2O_3 の含有量は0%以上である。 Al_2O_3 を含有すると耐候性が良好となる。 Al_2O_3 の含有量は、1%以上がより好ましく、3%以上がさらに

好ましく、5%以上が特に好ましい。 Al_2O_3 の含有量が40%以下であれば、溶解性が良好である。 Al_2O_3 の含有量は、35%以下がより好ましく、32%以下がさらに好ましく、30%以下が特に好ましい。

[0029] Al_2O_3 と SiO_2 の比($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$)が0.3以上であれば、結合数の増加により、構造が強固になる。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ は0.35以上がより好ましく、0.4以上がさらに好ましい。さらに好ましくは0.5以上である。 Al_2O_3 と SiO_2 の比($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$)が0.6以下であれば、ガラスの高温での粘性が高くなりやすく、好適である。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ は0.55以下がより好ましく、0.52以下がさらに好ましい。

[0030] P_2O_5 は、分相や失透種を作りやすいので実質的に含有しないことが好ましいが、DOLを大きくするために10%以下含有させてもよい。 P_2O_5 の含有量は5%以下であってもよく、1%以下であってもよい。

[0031] アルカリ金属酸化物(R_2O)が総量で8%以上であれば、高温にした場合のガラスの粘性が下がりやすいため、溶かしやすいガラスとなる。 R_2O は総量で10%以上がより好ましく、12%以上がさらに好ましく、20%以上が特に好ましい。また、 R_2O が総量で40%以下であれば、ヤング率が低くなりやすい。 R_2O は総量で35%以下がより好ましく、30%以下がさらに好ましい。

[0032] Li_2O は、ガラスの高温時の粘性を下げる効果をもちながら、室温におけるヤング率低下を生じないアルカリ金属酸化物成分である。 Li_2O の含有量が0.01%以上であれば、上記効果が現れる。 Li_2O の含有量は、2%以上がより好ましく、4%以上がさらに好ましい。 Li_2O が20%以下であれば、ガラス構造におけるネットワークを保つことが出来る。また、 Li_2O の値段が高いことから、得られるガラスの値段の高騰を免れる。 Li_2O の含有量は、15%以下がより好ましく、10%以下がさらに好ましい。

[0033] Na_2O は、 Li_2O と同様に、ガラスの高温時の粘性を下げる効果をもつ成分である。 Na_2O の含有量が5%以上であれば、上記の効果がある。 Na_2O の含有量は、10%以上がより好ましく、15%以上がさらに好ましい。N

a_2O の含有量が40%以下であれば、ガラス構造におけるネットワークを保つことが出来る。 Na_2O の含有量は、30%以下がより好ましく、20%以下がさらに好ましい。

[0034] K_2O は、 Li_2O や Na_2O と同様に、ガラスの高温時の粘性を下げる効果をもつ成分である。 K_2O の含有量が2%以上であれば、粘性を下げる効果がより強くなる。 K_2O の含有量は、3%以上がより好ましく、5%以上がさらに好ましい。 K_2O の含有量が20%以下であれば、ガラスの潮解性をある程度下げることができる。 K_2O の含有量は、15%以下がより好ましく、10%以下がさらに好ましい。

[0035] Rb_2O は、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O などと同様に、ガラスの高温時の粘性を下げる効果をもつ成分である。 Rb_2O の含有量が1%以上であれば、混合アルカリ効果により、ガラスの破壊時のエネルギー吸収効果を上げることが可能である。 Rb_2O の含有量は、1%以上がより好ましく、2%以上がさらに好ましい。 Rb_2O の含有量が10%以下であれば、ガラスの重量の過剰な増加を防ぐことが出来る。 Rb_2O の含有量は、5%以下がより好ましく、4%以下がさらに好ましい。

[0036] アルカリ土類金属酸化物(RO)はミラー定数を増加させる成分であるため、物理強化ガラスおよび化学強化ガラスの場合のいずれでも、含有してもよい。 RO が総量で3%以上であれば、ミラー定数の上昇につながる。 RO は総量で5%以上であってもよい。また、 RO が総量で40%以下であれば、失透しにくい。 RO は総量で30%以下がより好ましく、25%以下がさらに好ましく、20%以下が特に好ましい。

一方、特に化学強化ガラスの場合、アルカリ土類金属酸化物(RO)のうち、 MgO を除くアルカリ金属土類酸化物成分、($CaO + SrO + BaO$)が少ないとイオン交換能を向上させ、大きなDOLを得ることが出来るようになるため、($CaO + SrO + BaO$)は総量で5%以下が好ましい。

($CaO + SrO + BaO$)は総量で4%以下がより好ましく、3%以下がさらに好ましく、1%以下が特に好ましい。また、($CaO + SrO + Ba$

O) はガラスの失透性を低減し、安定なガラスを得ることが出来るようになることから、(CaO + SrO + BaO) は、総量で0.1%以上が好ましく、0.5%以上がより好ましく、1%以上がさらに好ましい。

[0037] MgOは、ガラスのヤング率を増加させることでミラー半径を大きくする成分である。物理強化ガラスおよび化学強化ガラスの場合のいずれでも、MgOの含有量が3%以上であれば、ヤング率の増加効果が顕著となる。MgOの含有量は、5%以上がより好ましく、10%以上がさらに好ましい。MgOの含有量が35%以下であれば、失透しやすいなどの問題を回避できる。MgOの含有量は、30%以下がより好ましく、25%以下がさらに好ましい。

[0038] CaOは、高温での溶融性を向上させる、または失透を起こりにくくするための成分である。そのため、物理強化ガラスおよび化学強化ガラスの場合のいずれでも、CaOの含有量が0.1%以上であれば、失透を抑制できる。CaOの含有量は、0.5%以上がより好ましく、1%以上がさらに好ましい。CaOの含有量が15%以下であれば、溶融性の向上とガラスのヤング率の上昇いずれの効果も得られる。CaOの含有量は、10%以下がより好ましく、5%以下がさらに好ましい。特に化学強化ガラスの場合、CaOの含有量を少なくすることにより、DOLを高める効果を得ることが出来ることから、CaOの含有量は5%以下が好ましい。CaOの含有量は、3%以下がより好ましく、2%以下がさらに好ましい。

[0039] SrOは、高温での溶融性を向上させる、または失透を起こりにくくするための成分である。そのため、物理強化ガラスおよび化学強化ガラスの場合のいずれでも、SrOの含有量が0.1%以上であれば、失透防止に効果がある。SrOの含有量は、0.2%以上がより好ましく、0.3%以上がさらに好ましい。SrOの含有量が15%以下であれば、ガラスの重量上昇が問題とならない。SrOの含有量は、10%以下がより好ましく、5%以下がさらに好ましい。特に化学強化ガラスの場合、SrOの含有量を少なくすることにより、DOLを高める効果を得ることが出来ることから、SrOの

含有量は5%以下が好ましい。SrOの含有量は、3%以下がより好ましく、1%以下がさらに好ましい。

[0040] BaOは、高温での熔融性を向上させる、または失透を起こりにくくするための成分である。物理強化ガラスの場合、BaOの含有量が0.1%以上であれば、アルカリ土類の混合効果によりエネルギー散逸が生じやすくなる傾向がある。物理強化ガラスの場合、BaOの含有量は、0.2%以上がより好ましく、1%以上がさらに好ましい。物理強化ガラスの場合、BaOの含有量が20%以下であれば、ガラスの重量上昇が問題とならない。物理強化ガラスの場合、BaOの含有量は、15%以下がより好ましく、10%以下がさらに好ましい。また、化学強化ガラスの場合、BaOの含有量を少なくすることにより、DOLを高める効果を得ることが出来ることから、化学強化ガラスの場合、BaOの含有量は5%以下が好ましい。BaOの含有量は、3%以下がより好ましく、1%以下がさらに好ましく、0.1%以下が特に好ましい。

[0041] 上記の知見に基づき、本発明の強化ガラスは B_2O_3 を実質的に含有しない場合、下記式(7)で表されるGが0以上であることが好ましい。

$$G = E \times 0.013 + \nu \times (-6.6) + [Al_2O_3] \times 0.023 + \sum RO \times 0.013 \quad (7)$$

(式中、Eはガラスのヤング率(GPa)、 ν はガラスのポアソン比、 $[Al_2O_3]$ はガラス中の Al_2O_3 の含有量(酸化物基準のモル%)、 $\sum RO$ はガラス中のアルカリ土類金属酸化物の合計含有量(酸化物基準のモル%)である。)

Gが0以上であれば、ミラ一定数が大きくなる傾向がある。Gは、0.05以上がより好ましく、0.1以上がさらに好ましく、0.2以上が特に好ましい。Gの上限は特に限定されないが、10以下であってよい。

[0042] また、本発明の強化ガラスが B_2O_3 を実質的に含有しない場合、下記式(9)で表されるIが0.45以上であることが好ましい。

$$I = [Al_2O_3] \times 0.03 + \sum RO \times 0.014 \quad (9)$$

(式中、 $[A \text{ I}_2\text{O}_3]$ はガラス中の $A \text{ I}_2\text{O}_3$ 含有量 (酸化物基準のモル%)、 ΣRO はガラス中のアルカリ土類金属酸化物の合計含有量 (酸化物基準のモル%) である。)

I が 0.45 以上であれば、ミラ一定数が大きくなる傾向がある。 I は、0.5 以上がより好ましく、0.6 以上がさらに好ましく、0.7 以上が特に好ましい。 I の上限は特に限定されないが、ガラスが含有できる $A \text{ I}_2\text{O}_3$ や RO の量を考慮すると 2 以下が好ましい。

[0043] B_2O_3 を含有するガラス組成の場合

(1) ガラスに破砕が生じると、ガラス中を亀裂が進展するが、亀裂先端では応力が増大し、これが亀裂の新たな進展につながる。一方で、三配位ホウ素を含むガラスでは、この応力によって三配位ホウ素が四配位ホウ素になり、この配位数変化により破砕エネルギーが消費される。このエネルギー消費により、亀裂の進展に分配されるエネルギーが抑制される。その結果、破砕面の形成が抑制される。破砕面の形成が抑制されると、ミラー面が長く続き、ミスト面になりにくいことから、ミラ一定数が大きいガラスとなる。つまり、ガラス中の三配位ホウ素の含有量が高いほど、ガラスのミラ一定数 A が大きくなり、好ましい。

一方、 $A \text{ I}_2\text{O}_3$ の添加はガラスのミラ一定数 A を大きく下げるので好ましくない。

また、アルカリ土類金属酸化物 RO はガラス全体の剛性を大きく変えないが、ホウ素を四配位にする傾向があるため、アルカリ土類金属酸化物 RO は多く入れない方がよい。

アルカリ金属酸化物 R_2O はガラス全体の剛性を下げるうえ、ホウ素を四配位にする傾向があるため、多く入れない方がよい。ただし、後述する α_{LT} 及び α_{HT} を上昇させる効果があるので適量添加する。

[0044] (2) ガラスのヤング率 E が高いほど、ガラスのミラ一定数 A が大きくなる。ガラスのヤング率 E を上昇させる成分については、 B_2O_3 を実質的に含有しないガラス組成の場合と同様である。但し、上述した三配位ホウ素との関連

性に比べると、ガラスのヤング率Eとミラー定数Aとの関連性は低い。

アルカリ土類金属酸化物R₂Oの添加はガラスのヤング率Eを上昇させるが、ホウ素を四配位にする傾向があり、ガラスのミラー定数Aを低くする。そのため、B₂O₃を含有するガラス組成の場合、アルカリ土類金属酸化物R₂Oの含有量を高くしないことが好ましい。Al₂O₃の添加はガラスのヤング率Eを上昇させるため、含有量は高い方が好ましい。

[0045] ガラスのミラー定数Aには影響しないが、P₂O₅は分相や失透種を作りやすいのでガラス中に多量には添加しないことが好ましい。

[0046] 上記の知見に基づくガラス組成として、酸化物基準のモル百分率表示で、B₂O₃を0.01～40%、SiO₂を40～75%、Al₂O₃を0～20%、P₂O₅を0～10%含有し、かつアルカリ金属酸化物(R₂O)を総量で8～40%、アルカリ土類金属酸化物(R₂O)を総量で0～40%含有するものが好ましい。

また、酸化物基準のモル百分率表示で、B₂O₃を5～25%、SiO₂を40～73%、Al₂O₃を0～20%、P₂O₅を0～10%含有し、かつアルカリ金属酸化物(R₂O)を総量で10～20%、アルカリ土類金属酸化物(R₂O)を総量で0～30%含有するものがより好ましい。

また、酸化物基準のモル百分率表示で、B₂O₃を5～25%、SiO₂を43～55%、Al₂O₃を0～15%、B₂O₃とR₂Oの和との比(B₂O₃/ΣR₂O)が0.8～2.5、P₂O₅を0～5%含有し、かつアルカリ金属酸化物(R₂O)を総量で10～20%、アルカリ土類金属酸化物(R₂O)を総量で1～25%含有するものがさらに好ましい。

また、酸化物基準のモル百分率表示で、B₂O₃を5～25%、SiO₂を46～50%、Al₂O₃を0～5%、B₂O₃とR₂Oの和の比(B₂O₃/ΣR₂O)が1.0～2.0、P₂O₅を0～1%含有し、かつアルカリ金属酸化物(R₂O)を総量で15～20%、アルカリ土類金属酸化物(R₂O)を総量で1～15%含有するものが特に好ましい。

上記のガラス組成とすることにより、ガラスのヤング率Eが70GPa以

上、より好ましくは75 GPa以上、更に好ましくは80 GPa以上となる。なお、ガラスのヤング率の上限は特に限定されないが、一般的には180 GPa以下である。

以下、 B_2O_3 を含有するガラス組成の場合の各成分について説明する。

[0047] SiO_2 はガラスの主要成分である。

SiO_2 の含有量が40%以上であれば、耐候性が良好である。 SiO_2 の含有量は43%以上がより好ましく、46%以上がさらに好ましい。 SiO_2 の含有量が75%以下であれば、失透しにくい。 SiO_2 の含有量は、70%以下がより好ましく、65%以下がさらに好ましく、63%以下がよりさらに好ましく、55%以下が特に好ましく、50%以下が最も好ましい。

[0048] Al_2O_3 は、耐候性を向上させる成分である。

Al_2O_3 の含有量は0%以上である。 Al_2O_3 を含有すると耐候性が良好となる。 Al_2O_3 の含有量は、0.1%以上がより好ましく、0.3%以上がさらに好ましく、0.5%以上が特に好ましい。 Al_2O_3 の含有量が20%以下であれば、溶解性が良好である。ただし、 Al_2O_3 が含まれるとミラ一定数が急激に減少することから、含有量は、15%以下がより好ましく、10%以下がさらに好ましく、5%以下が特に好ましい。

[0049] Al_2O_3 と SiO_2 の比(Al_2O_3/SiO_2)が0.01以上であれば、アルカリ金属によって切断された結合が補修され、ガラスのネットワーク構造が強固になり、硬度が向上する。 Al_2O_3/SiO_2 は0.02以上がより好ましく、0.03以上がさらに好ましい。 Al_2O_3 と SiO_2 の比(Al_2O_3/SiO_2)が0.5以下であれば、ミラ一定数の低下を防ぐことが可能である。 Al_2O_3/SiO_2 は0.3以下がより好ましく、0.1以下がさらに好ましい。

[0050] P_2O_5 は、分相や失透種を作りやすいので実質的に含有しないことが好ましいが、化学強化ガラスとして利用する際の圧縮応力層の厚みを大きくするために10%以下含有させてもよい。 P_2O_5 の含有量は5%以下であってもよく、1%以下であってもよい。

[0051] B_2O_3 は、ミラ一定数を増加させる成分として効果が大きく、0.01%以

上含むことが好ましい。 B_2O_3 の含有量は、1%以上がより好ましく、5%以上がさらに好ましく、10%以上が特に好ましく、15%以上が最も好ましい。 B_2O_3 の含有量は、40%以下であれば、ヤング率の低下を防止できる。 B_2O_3 の含有量は、35%以下がより好ましく、30%以下がさらに好ましく、25%以下がよりさらに好ましく、23%以下が特に好ましく、20%以下が最も好ましい。

[0052] B_2O_3 と R_2O の和との比($B_2O_3/\Sigma R_2O$)が0.8以上であれば、3配位のホウ素が多く存在するため、ミラー定数が大きいガラスになりやすい。 $B_2O_3/\Sigma R_2O$ は、1.0以上がより好ましく、1.2以上がさらに好ましく、1.3以上が特に好ましい。 $B_2O_3/\Sigma R_2O$ は、2.5以下であれば、 T_g が高くなり過ぎず、扱いやすい。 $B_2O_3/\Sigma R_2O$ は、2.0以下がより好ましく、1.8以下がさらに好ましい。

[0053] アルカリ金属酸化物(R_2O)が総量で8%以上であれば、高温にした場合のガラスの粘性が下がりやすいため、熔融性の高いガラスとなる。 R_2O は総量で10%以上がより好ましく、12%以上がさらに好ましく、15%以下が特に好ましい。また、 R_2O が総量で40%以下であれば、ヤング率の急激な低下を防止できる。 R_2O は総量で35%以下がより好ましく、30%以下がさらに好ましい。

[0054] Li_2O は、ガラスの高温時の粘性を下げる効果をもちながら、室温におけるヤング率低下を生じないアルカリ金属酸化物成分である。 Li_2O の含有量が0.01%以上であれば、上記効果が現れる。 Li_2O の含有量は、2%以上がより好ましく、4%以上がさらに好ましい。 Li_2O の含有量が20%以下であれば、ガラス構造におけるネットワークを保つことが出来る。また、 Li_2O の値段が高いことから、得られるガラスの値段の高騰を免れる。 Li_2O の含有量は、15%以下がより好ましく、10%以下がさらに好ましい。

[0055] Na_2O は、 Li_2O と同様に、ガラスの高温時の粘性を下げる効果をもつ成分である。 Na_2O の含有量が0.01%以上であれば、上記の効果がある。 Na_2O の含有量は、1%以上がより好ましく、5%以上がさらに好ましい。

Na_2O の含有量が40%以下であれば、ガラス構造におけるネットワークを保つことが出来る。 Na_2O の含有量は、35%以下がより好ましく、30%以下がさらに好ましい。

[0056] K_2O は、 Li_2O や Na_2O と同様に、ガラスの高温時の粘性を下げる効果をもつ成分である。 K_2O の含有量が0.01%以上であれば、粘性を下げる効果がより強くなる。 K_2O は、2%以上がより好ましく、4%以上がさらに好ましい。 K_2O の含有量が20%以下であれば、ガラスの潮解性をある程度下げることができる。 K_2O の含有量は、15%以下がより好ましく、10%以下がさらに好ましい。

[0057] Rb_2O は、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O などと同様に、ガラスの高温時の粘性を下げる効果をもつ成分である。 Rb_2O の含有量が0.01%以上であれば、混合アルカリ効果により、ガラスの破壊時のエネルギー吸収効果を上げることが可能である。 Rb_2O の含有量は、2%以上がより好ましく、3%以上がさらに好ましい。 Rb_2O の含有量が10%以下であれば、ガラスの重量の過剰な増加を防ぐことが出来る。 Rb_2O の含有量は、5%以下がより好ましく、4%以下がさらに好ましい。

[0058] アルカリ土類金属酸化物(RO)はミラー定数を増加させる成分であるため、含有してもよい。物理強化ガラスおよび化学強化ガラスの場合のいずれでも、 RO が総量で1%以上であれば、ミラー定数の上昇につながる。 RO は総量で3%以上が好ましく、さらに好ましくは5%以上である。また、 RO が総量で40%以下であれば、失透による影響が少ない。 RO は総量で35%以下がより好ましく、30%以下がさらに好ましく、25%以下が特に好ましく、15%以下が最も好ましい。

一方、特に化学強化ガラスの場合、アルカリ土類金属酸化物(RO)のうち、 MgO を除くアルカリ土類金属酸化物成分、($\text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$)が少ないとイオン交換能を向上させ、大きなDOLを得ることが出来るようになるため、($\text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$)は総量で20%以下が好ましい。
($\text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$)は、総量で15%以下がより好ましく、10

%以下がさらに好ましく、5%以下が特に好ましい。一方、(CaO+SrO+BaO)はガラスの失透性を低減し、安定なガラスを得ることが出来るようになることから、(CaO+SrO+BaO)は、総量で0.1%以上が好ましく、0.5%以上がより好ましく、1%以上がさらに好ましい。

[0059] MgOは、ガラスのヤング率を増加させることでミラー半径を大きくする成分である。物理強化ガラスおよび化学強化ガラスいずれの場合においても、MgOの含有量が1%以上であれば、ヤング率の増加効果が顕著となる。MgOの含有量は、3%以上がより好ましく、10%以上がさらに好ましい。MgOが35%以下であれば、失透しやすいなどの問題を回避できる。MgOの含有量は、35%以下がより好ましく、33%以下がさらに好ましい。一方、化学強化ガラスの場合、DOLを大きくしやすくなることが出来ることから、MgOの含有量は8%以下が好ましい。MgOの含有量は、5%以下がより好ましく、4%以下がさらに好ましい。

[0060] CaOは、高温での溶融性を向上させる、または失透を起こりにくくするための成分である。そのため、物理強化ガラスおよび化学強化ガラスのいずれにおいても、CaOの含有量が0.1%以上であれば、失透を抑制できる。CaOの含有量は、0.5%以上がより好ましく、1%以上がさらに好ましい。CaOの含有量が15%以下であれば、溶融性の向上とガラスのヤング率の上昇いずれの効果も得られる。CaOの含有量は、10%以下がより好ましく、5%以下がさらに好ましい。特に化学強化ガラスの場合には、DOLを大きくしやすくなることが出来ることから、CaOの含有量は、8%以下が好ましい。5%以下がより好ましく、3%以下がさらに好ましく、2%以下が特に好ましい。

[0061] SrOは、高温での溶融性を向上させる、または失透を起こりにくくするための成分である。そのため、物理強化ガラスおよび化学強化ガラスのいずれにおいても、SrOの含有量が0.1%以上であれば、失透防止に効果がある。SrOの含有量は、0.2%以上がより好ましく、0.3%以上がさらに好ましい。SrOの含有量が5%以下であれば、ガラスの重量上昇が問

題とならない。S r Oの含有量は、3 %以下がより好ましく、1 %以下がさらに好ましい。

[0062] B a Oは、高温での熔融性を向上させる、または失透を起こりにくくするための成分である。物理強化ガラスの場合、B a Oの含有量が1 %以上であれば、アルカリ土類の混合効果によりエネルギー散逸が生じやすくなる傾向がある。B a Oの含有量は、2 %以上がより好ましく、2. 5 %以上がさらに好ましい。また、B a Oの含有量が2 0 %以下であると粘性が高くなり過ぎず、熔融性が向上したり、比重が小さくなり軽量化が可能となるため好ましい。1 5 %以下がより好ましく、1 3 %以下が更に好ましく1 0 %以下が特に好ましい。一方、特に化学強化ガラスの場合、B a Oの含有量を少なくすることにより、D O Lを高める効果を得ることが出来ることから、5 %以下が好ましい。3 %以下がより好ましく、1 %以下がさらに好ましく、実質上含有しないことが最も好ましい。

[0063] 上記の知見に基づき、本発明の強化ガラスが B_2O_3 を含有する場合、下記式(8)で表されるHが0. 4以上であることが好ましい。

$$H = B_2O_3 \text{ (三配位)} \times 0. 039 + E \times 0. 036 + \Sigma RO \times (-0. 030) - 2. 3 \quad (8)$$

(式中、 B_2O_3 (三配位) はガラス中の三配位ホウ素含有量(酸化物基準のモル%)、Eはガラスのヤング率(G P a)、 ΣRO はガラス中のアルカリ土類金属酸化物の合計含有量(酸化物基準のモル%)である。)

Hが0. 4以上であれば、ミラ一定数が大きくなる傾向がある。Hは、0. 45以上がより好ましく、0. 50以上がさらに好ましく、0. 55以上が特に好ましい。Hの上限は特に限定されないが、全 B_2O_3 含有量のうち、三配位を取ることができるB原子の分率には限度があるため、2以下が好ましく、1. 5以下がより好ましい。

[0064] 上記の知見に基づき、本発明の強化ガラスが B_2O_3 を含有する場合、下記式(10)で表されるJが0. 45以上であることが好ましい。

$$J = [B_2O_3] \times 0. 031 - 0. 026 \times [K_2O] \quad (10)$$

(式中、 $[B_2O_3]$ はガラス中の B_2O_3 含有量 (酸化物基準のモル%)、 $[K_2O]$ はガラス中の K_2O 含有量 (酸化物基準のモル%) である。)

J が 0.45 以上であれば、ミラー定数が大きくなる傾向がある。J は、0.50 以上がより好ましく、0.55 以上がさらに好ましい。J の上限は特に限定されないが、 B_2O_3 の含有量とアルカリ金属酸化物の含有量が多すぎると潮解性が生じ、特に屋外での使用での表面劣化が顕著となるため、1 以下が好ましく、0.8 以下がより好ましい。

[0065] 上述したように、ガラスへのアルカリ土類金属酸化物 RO の添加は、ガラスのヤング率 E を上昇させる。ガラスのヤング率を上昇させる効果は、アルカリ金属酸化物よりアルカリ土類金属酸化物の方が高く、アルカリ土類金属酸化物の中でも CaO が他のアルカリ土類金属酸化物に比べて高い。 CaO の含有量は、酸化物基準のモル百分率表示で、0.5% 以上が好ましく、1.0% 以上がより好ましい。

[0066] アルカリ金属酸化物 R_2O の場合は、アルカリ金属の原子量が小さいアルカリ金属酸化物 R_2O を添加した方がガラスのネットワーク構造の切断を防止するので、破砕面が形成されにくくなる。このため、ミラー定数 A が大きくなる傾向がある。そのため、ガラスに添加するアルカリ金属酸化物 R_2O としては、 K_2O よりも Na_2O が好ましく、 Li_2O がより好ましい。特にこの傾向は B_2O_3 を含まないガラスにおいて顕著である。

本発明の強化ガラスは、下記式 (11) で示される $\langle M_{R2O} \rangle$ が 30 以下であることが好ましい。

$$\langle M_{R2O} \rangle = \sum (M_i \times R_i) / \sum R_i \quad (11)$$

ここで、 M_i はアルカリ金属の原子量、 R_i はガラスに含まれるアルカリ金属酸化物の含有量 (酸化物基準のモル%) であり、 $\langle M_{R2O} \rangle$ はガラス中のアルカリ金属の原子量に相関がある値である。 $\langle M_{R2O} \rangle$ が小さいほど、ガラスに含まれるアルカリ金属酸化物が軽元素であることが示唆され、軽元素のアルカリ金属酸化物を含むガラスのネットワークはより密になる傾向があるため、ヤング率が高くなる傾向があり、ミラー定数が大きくなる。 $\langle M_{R2O} \rangle$

は20以下がより好ましく、15以下がさらに好ましい。

[0067] 本発明の強化ガラスは、ランタノイドを実質的に含有しないことが好ましい。ここで、ランタノイドを実質的に含有しないとは、ランタノイドを不可避免的な不純物として混入する場合を除き含有しないことを意味する。ランタノイドを実質的に含有しないことにより、ガラスを軽量とすることができる。また、ガラスに太陽光が当たったときに蓄光や発光が起こらない。

[0068] また、本発明の強化ガラスは、Fを実質的に含有しないことが好ましい。ここで、Fを実質的に含有しないとは、Fを不可避免的な不純物として混入する場合を除き含有しないことを意味する。Fを実質的に含有しないことにより、ガラスを熱処理しても組成が変化しにくい。

[0069] 本発明の実施形態によるガラス板は、 SO_3 を含有してもよい。 SO_3 は主として、清澄剤として用いられる芒硝(Na_2SO_4)に由来する。

本発明の実施形態によるガラス板において、 SO_3 の含有量は、酸化物基準の質量％表示で、0.001％～0.2％が好ましい。 SO_3 の含有量が0.001％以上であれば、ガラス熔融時の清澄効果が良く、泡が少なくなる。 SO_3 の含有量は、0.003％以上が好ましく、0.01％以上がより好ましく、0.02％以上がさらに好ましい。 SO_3 の含有量が0.2％以下であれば、 SO_2 のガス成分が気泡としてガラス中に残りにくい。 SO_3 の含有量は、0.1％以下が好ましく、0.05％以下がより好ましく、0.03％以下がさらに好ましい。

[0070] 本発明の実施形態によるガラス板は、 SnO_2 を含有してもよい。 SnO_2 は清澄剤として作用する。

本発明の実施形態によるガラス板において、 SnO_2 の含有量は、酸化物基準の質量％表示で、0～1％が好ましい。 SnO_2 を含有すれば、ガラス熔融時の清澄効果が良く、泡が少なくなる。 SnO_2 の含有量は、0.1％以上であってもよく、0.2％以上であってもよく、0.3％以上であってもよい。また、 SnO_2 の含有量が1％以下であれば、原料コストを抑えることができ、製造ラインでの揮散が少ない。 SnO_2 の含有量は、0.7％以下がより

好ましく、0.5%以下がさらに好ましく、0.4%以下が特に好ましい。

[0071] 本発明の実施形態によるガラス板は、着色成分として、例えば Fe_2O_3 、 TiO_2 、 CeO_2 、 CoO 、 Se 、 MnO_2 、 MnO 、 Cr_2O_3 、 V_2O_5 、 NiO 、 Er_2O_3 を含有してもよいが、着色成分を含有しなくてもよい。本発明の実施形態のガラス板は、好ましくは、 MnO_2 、 MnO 、 Cr_2O_3 、 V_2O_5 、 NiO 、 Er_2O_3 を実質的に含有しない。

[0072] 本発明の強化ガラスが風冷強化ガラスの場合、風冷強化のしやすさの観点から、以下に示す低温熱膨張係数 α_{LT} 、高温熱膨張係数 α_{HT} を満たすことが好ましい。

風冷強化処理では、強化処理対象となるガラスを軟化点または屈伏点付近の温度まで加熱した後、表面に冷却媒を吹き付けて急冷することにより残留応力を付与する。

本明細書における風冷強化のしやすさとは、上述した手順で風冷強化処理を実施した際に、残留応力を付与しやすいことを意味する。

[0073] 本明細書において、50～350℃での平均熱膨張係数を低温熱膨張係数 α_{LT} とする。

本発明の強化ガラスは、低温熱膨張係数 α_{LT} が $60 \times 10^{-7} \cdot \text{K}^{-1}$ 以上であることが残留応力を付与する観点からは好ましい。

本発明の強化ガラスは、低温熱膨張係数 α_{LT} が $70 \times 10^{-7} \cdot \text{K}^{-1}$ 以上であることがより好ましく、 $80 \times 10^{-7} \cdot \text{K}^{-1}$ 以上であることがさらに好ましい。

[0074] 本明細書において、10gの荷重を直径5mm、長さ20mmのサンプルに印加し、5℃/minの昇温速度で測定して得られた熱膨張曲線において、ガラス転移点と屈伏点との間における熱膨張係数の極大値を高温熱膨張係数 α_{HT} とする。

低温熱膨張係数 α_{LT} と高温熱膨張係数 α_{HT} には通常相関があり、低温熱膨張係数 α_{LT} が大きいと高温熱膨張係数 α_{HT} も大きくなる傾向がある。低温熱膨張係数 α_{LT} が従来のガラスに近い数値である一方、高温熱膨張係数 α_{HT} が従来のガラスよりも大きいガラスであれば、ガラスの成形には従来の装置を使用す

ることができる。さらに、風冷強化処理を実施した際に残留応力を付与しやすいガラスにすることが可能である。

この観点から、本発明の強化ガラスは、高温熱膨張係数 α_{HT} と低温熱膨張係数 α_{LT} との比 α_{HT}/α_{LT} が2以上であることが好ましく、3以上であることがより好ましく、4以上であることがより好ましく、5以上であることがより好ましく、6以上がさらに好ましく、7以上が特に好ましく、8以上が最も好ましい。

[0075] 風冷強化処理によりガラスに付与される残留応力は、ガラスの低温熱膨張係数 α_{LT} とヤング率 E との積 $\alpha_{LT} \times E$ によって決まる。そのため、 $\alpha_{LT} \times E$ の値がより大きいガラスの方が風冷強化ガラスとして好ましい。

本発明の強化ガラスは、低温熱膨張係数 α_{LT} とヤング率 E との積 $\alpha_{LT} \times E$ が $4 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{K}^{-1}$ 以上であることが好ましく、 $5 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{K}^{-1}$ 以上であることがより好ましく、 $6 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{K}^{-1}$ 以上であることがさらに好ましく、 $7 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{K}^{-1}$ 以上であることが特に好ましい。

実施例

[0076] 以下、実施例を用いて本発明をさらに説明する。

例1～14は実施例、例15～27は比較例である。

ガラス原料を適宜調製し、加熱・溶融した後、脱泡、攪拌等により均質化し、フロート法により成形してガラス板（板厚2.2mm）を得た。実施例、比較例に用いたガラスの組成（酸化物基準のモル%）を表1～3に示す。

なお、 B_2O_3 を含有する例7～14、例23～27について、三配位ホウ素の含有量（B（三配位）（モル%））は下記式（12）、（13）で特定した。

アルカリ金属酸化物の総量（ ΣR_2O ）が Al_2O_3 の含有量よりも多い場合（ $\Sigma R_2O > [Al_2O_3]$ ）： $[B（三配位）] = [B_2O_3] - (\Sigma R_2O - [Al_2O_3])$ （12）

アルカリ金属酸化物の総量（ ΣR_2O ）が Al_2O_3 の含有量以下の場合（ $\Sigma R_2O \leq [Al_2O_3]$ ）： $[B（三配位）] = [B_2O_3]$ （13）

式中、 $[B \text{ (三配位)}]$ はガラス中の三配位ホウ素の含有量 (モル%)、 $[B_2O_3]$ はガラス中の B_2O_3 の含有量 (酸化物基準のモル%)、 $[Al_2O_3]$ はガラス中の Al_2O_3 の含有量 (酸化物基準のモル%)、 ΣR_2O はガラス中のアルカリ金属酸化物の合計含有量 (酸化物基準のモル%) である。

B_2O_3 を含有しない例 1～6、例 15～22 については、下記式 (9) で表される I を求めた。

$$I = [Al_2O_3] \times 0.03 + \Sigma RO \times 0.014 \quad (9)$$

式中、 $[Al_2O_3]$ はガラス中の Al_2O_3 含有量 (酸化物基準のモル%)、 ΣRO はガラス中のアルカリ土類金属酸化物の合計含有量 (酸化物基準のモル%) である。

B_2O_3 を含有する例 7～14、例 23～27 については、下記式 (10) で表される J を求めた。

$$J = [B_2O_3] \times 0.031 - 0.026 \times [K_2O] \quad (10)$$

式中、 $[B_2O_3]$ はガラス中の B_2O_3 の含有量 (酸化物基準のモル%)、 $[K_2O]$ はガラス中の K_2O の含有量 (酸化物基準のモル%) である。

[0077] <比重>

上記の手順で得られたガラス板を直方体に加工し、ガラス板の長辺及び短辺の長さをマイクロメータにより誤差 $\pm 0.01 \text{ mm}$ で測定し、ガラス板の重量を誤差 $\pm 0.02 \text{ g}$ で測定し、比重を求めた。

<ヤング率 E 、ポアソン比 ν >

上記の手順で得られたガラス板のヤング率 E とポアソン比 ν を超音波パルス法により測定した。

B_2O_3 を含有しない例 1～6、例 15～22 については、下記式 (7) で表される G を求めた。

$$G = E \times 0.013 + \nu \times (-6.6) + [Al_2O_3] \times 0.023 + \Sigma RO \times 0.013 \quad (7)$$

式中、 E はガラスのヤング率 (GPa)、 ν はガラスのポアソン比、 $[Al_2O_3]$ はガラス中の Al_2O_3 含有量 (酸化物基準のモル%)、 ΣRO はガラ

ス中のアルカリ土類金属酸化物の合計含有量（酸化物基準のモル％）である。

B_2O_3 を含有する例 7 ～ 14、例 23 ～ 27 については、下記式（8）で表される H を求めた。

$$H = B_2O_3 \text{ (三配位)} \times 0.039 + E \times 0.036 + \Sigma RO \times (-0.030) - 2.3 \quad (8)$$

式中、 B_2O_3 （三配位）はガラス中の三配位ホウ素含有量（酸化物基準のモル％）、 E はガラスのヤング率（GPa）、 ΣRO はガラス中のアルカリ土類金属酸化物の合計含有量（酸化物基準のモル％）である。

[0078] <低温熱膨張係数 α_{LT} 、高温熱膨張係数 α_{HT} 、ガラス転移点 T_g 、屈伏点>

上記の手順で得られたガラス板を加工して、直径 5 mm、長さ 20 mm のガラス棒を作製した。熱膨張計（ブルカー・エイエックスエス社製、TD5010SA）を用い、ガラス棒に 10 g の荷重を加えて 5℃/分の昇温速度で線膨張曲線を測定し、ガラス転移点 T_g （単位：℃）、屈伏点（単位：℃）、低温熱膨張係数 α_{LT} （単位： $\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ ）、高温熱膨張係数 α_{HT} （単位： $\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ ）を求めた。なお、表 1 ～ 3 において、括弧内に示す値は計算値である。

<仮想温度>

ガラスの仮想温度は、以下の手順で測定を行った。

まず、ガラスの異なる仮想温度のガラスの作製を、以下の手順で行った。所定の組成のガラス原料を調合し溶解した後、板ガラスに成形した。成形後、ガラスをそれぞれ表 2 及び表 3 の冷却開始温度で保持した。その後、冷却速度を調整することにより、ガラスの仮想温度を調整した。次に、ガラスの仮想温度を、次のように求めた。それぞれの組成のガラスにおいて、板状のガラスを 3 個ずつ準備し、白金線とセラミクス棒を用いて白金るつぼ内に壁面に接触しないように吊るした状態でそれぞれ異なる冷却開始温度 T （℃）に保持した電気炉に入れた。ここで、冷却開始温度ならびに保持時間は、 $T_g + 50^\circ\text{C}$ で 5 分、 $T_g + 30^\circ\text{C}$ で 20 分、 $T_g + 10^\circ\text{C}$ で 2 時間とし、そ

れぞれ保持した後に、ガラスを電気炉から室温約 25℃の炉外に取り出すことによって、1000℃/min以上の冷却速度で冷却した。次に、これらのガラスのd線における屈折率 n_d を、屈折率計（KPR2000；島津デバイス製造社製）を用いて測定し、屈折率 n_d と冷却開始温度 T から、式（4）における定数 a および b を線形回帰により決定した。次に、未知の T_f のガラスについて、屈折率 n_d を測定し、式（4）の関係、 $T_f = a \times n_d + b$ を用いて仮想温度 T_f を求めた。

[0079] <ミラー定数>

下記手順でガラス加工、加傷、熱処理、曲げ試験、破壊面の観察を実施することにより、ミラー定数を測定した。

（加工）

上記の手順で得られたガラス板を40mm×6mm×3mmの大きさに加工し、表裏面と長手方向の端面（合わせて4面）を鏡面研磨したガラス板を8枚作製した。

（加傷）

ビッカース硬度計（HMV-2；島津製作所社製）を用いて対面角110°のダイヤモンド圧子を使用し、8枚のガラス板に異なる荷重で圧子を押し込み、加傷した。押し込み荷重は、0.05kgf、0.1kgf、0.3kgf、0.5kgf、0.75kgf、1.0kgf、2.0kgf、3.0kgfとした。

（熱処理）

加傷による歪の影響を除去するために熱処理を行った。熱処理は、表1～3に記載の冷却開始温度で1時間保持し、表1～3に記載の冷却速度で室温まで冷却することにより行った。

（曲げ試験）

4点曲げ用治具のスパンは、負荷側（上）：10mm、支持側（下）：30mmのものを用いた。加傷および熱処理後のガラスの、加傷面の反対の面にテープを貼り、加傷面を下（テープを貼った面を上）にして荷重を印加し

、破砕した時の荷重を測定した。以下の式（14）を用いて、測定した荷重から破砕時の応力を求めた。

$$\sigma = (3 F (L_s - L_l)) / (2 w h^2) \quad (14)$$

ここで、 σ ：破砕時の応力（MPa）、 F ：破砕時の荷重（N）、 L_s ：下部支点間距離（mm）、 L_l ：上部荷重点間距離（mm）、 w ：サンプル幅（mm）、 h ：サンプル厚さ（mm）である。

（破壊面観察）

破断面をデジタルマイクロスコープ（VHX-5000；KEYENCE社製）を用いて観察し、破壊起点から、ミラー面とミスト面との界面までの距離 R を計測した。観察時は、サンプルの破断面と顕微鏡のレンズの光軸を垂直にし、 20×150 倍の倍率で観察を行った。

上記の手順で得られた結果から、下記式を用いてミラー定数 A を求めた。

$$\sigma = A / R^{1/2}$$

[0080] <強化処理>

例1、3、5のガラスについては、 450°C の溶融硝酸カリウムに3時間浸漬し、化学強化処理を行った。

例2、4、6、7～27のガラスについては、電気炉で粘性が $\log \eta = 9$ となる温度（およそ $T_g + 110 \sim 130^\circ\text{C}$ ）で加熱し、ガラス表面が該温度になった直後に電気炉からガラスを取り出し、急冷することにより風冷強化処理を行った。

[0081] <CS、DOL>

強化処理後のガラスの表面圧縮応力（CS）、圧縮応力層深さ（DOL）を以下の手順で算出した。

化学強化処理を行った例1、3、5のガラスについては、表面応力計（FSM6000；折原製作所社製）にて測定を行った。物理強化処理を行った例2、4、6、7～27のガラスについては散乱光弾性解析装置（SLP-1000；折原製作所社製）にて測定をおこなった。

[0082] <破砕数>

例 2、4、6～27 のガラスについては、強化処理後のガラスの破砕数を以下の手順で測定した。

強化処理後のガラスサンプル（10 cm 角）に対して、オートポンチ（超硬チップ付自動ポンチ M 型；新潟精機社製）を用いて、サンプルの一つの角から 10 mm 離れたところに角度 120° の圧子により衝撃を加えて破砕した。破砕したガラスの破片の数を破砕数とした。なお、ガラスが破砕しなかった場合は破砕数を 0 とした。

例 1、3、5 のガラスについては、強化処理後のガラスの破砕数を以下の手順で測定した。

マイクロビッカース硬度計（H MV－2；島津製作所社製）を用いて、正四角錐状 60°（対面角）ダイヤモンド圧子を下記圧子負荷速度、荷重 4 kg f、押し込み時間 15 sec で押し込み、破砕したガラスの破片の数を破砕数とした。なお、ガラスが破砕しなかった場合は破砕数を 0 とした。

圧子負荷速度：ガラス表面に触れるまでは 260 $\mu\text{m}/\text{sec}$ 、ガラス侵入後は 5～120 $\mu\text{m}/\text{sec}$

[0083]

[表1]

表1

組成 [モル%]		例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7	例8	例9
	SiO ₂	50.0	50.0	50.0	50.0	38.0	38.0	50.0	70.0	60.0
	B ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	15.0	15.0	20.0
	Al ₂ O ₃	18.0	18.0	30.0	30.0	17.0	17.0	0	0	0
	P ₂ O ₅	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Li ₂ O	0	0	20.0	20.0	11.0	11.0	10.0	0	0
	Na ₂ O	18.0	18.0	0	0	1.0	1.0	0	15.0	15.0
	K ₂ O	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	MgO	12.0	12.0	0	0	23.0	23.0	15.0	0	0
	CaO	0	0	0	0	4.0	4.0	0	0	0
	SrO	0	0	0	0	4.0	4.0	0	0	0
	BaO	0	0	0	0	2.0	2.0	10.0	0	5.0
	ZrO ₂	2.0	2.0	0	0	0	0	0	0	0
	合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
組成 [モル%]	ΣRO	12.0	12.0	0	0	33.0	33.0	25.0	0	5.0
	ΣR ₂ O	18.0	18.0	20.0	20.0	12.0	12.0	10.0	15.0	15.0
	B ₂ O ₃ (3配位)	0	0	0	0	0	0	5.0	0	5.0
T _g [°C]		690	690	691	691	591	591	542	580	590
ヤング率E [Gpa]		82.2	82.2	94.0	94.0	107.2	107.2	93.3	80.9	85.2
ポアソン比		0.24	0.24	0.25	0.25	0.27	0.27	0.25	0.21	0.23
比重		2.56	2.56	2.48	2.48	2.83	2.83	2.89	2.40	2.68
冷却開始温度 [°C]		700	720	700	721	600	610	580	580	600
冷却速度 [°C/min]		120	100	150	100	80	100	10	1	20
仮想温度 T _f [°C]		700	720	700	721	600	610	550	580	600
ミラー定数A [MPa・m ^{0.5}]		2.47	2.37	2.49	2.39	2.49	2.44	2.33	2.53	2.62
G		0.05	0.05	0.28	0.28	0.42	0.42	-	-	-
H		-	-	-	-	-	-	0.51	0.61	0.81
I		0.71	0.71	0.90	0.90	0.97	0.97	-	-	-
J		-	-	-	-	-	-	0.47	0.47	0.62
板厚 t [mm]		1.2	2.0	1.2	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
ΣMiRiO/ΣRiO		24.3	24.3	-	-	40.7	40.7	69.5	-	137.3
ΣMiRi ₂ O/ΣRi ₂ O		23.0	23.0	6.9	6.9	8.3	8.3	6.9	23.0	23.0
α _{L T} [10 ⁷ K ⁻¹]		97	97	120	120	76	76	(100)	68	83
α _{H T} [10 ⁷ K ⁻¹]		238	238	370	370	200	200	(916)	800	1054
α _{HT} /α _{LT}		2.5	2.5	3.1	3.1	2.6	2.6	9.2	11.8	12.7
α _{LT} ×E [10 ⁴ PaK ⁻¹]		80	80	113	113	81	81	93	55	71
表面圧縮応力 CS [MPa]		1000	150	900	100	900	132	120	100	144
DOL [um]		50	350	10	350	5	411	200	200	333
破砕数		6	<10	4	<10	3	5	<10	<10	0

[0084]

[表2]

表2

組成 [モル%]		例10	例11	例12	例13	例14	例15	例16	例17	例18
	SiO ₂	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	64.0	67.0	46.0	76.0
	B ₂ O ₃	20.0	20.0	20.0	20.0	25.0	0	0	0	0
	Al ₂ O ₃	0	0	0	0	0	12.0	4.9	0	2.0
	P ₂ O ₅	0	0	0	0	0	0	0	3.0	0
	Li ₂ O	0	0	0	0	0	16.0	0	27.0	1.5
	Na ₂ O	15.0	15.0	15.0	20.0	15.0	0	4.9	12.0	9
	K ₂ O	0	5.0	0	0	0	0	4.8	0	5
	MgO	0	0	5.0	0	0	6.0	3.4	0	0.5
	CaO	5.0	0	0	0	0	0	2.6	12.0	1.0
	SrO	0	0	0	0	0	0	5.9	0	0
	BaO	0	0	0	0	0	0	3.9	0	5.0
	ZrO ₂	0	0	0	0	0	2.0	2.6	0	0
	合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
組成 [モル%]	ΣRO	5.0	0	5.0	0	0	6	15.8	12.0	6.5
	ΣR ₂ O	15.0	20.0	15.0	20.0	15.0	9.7	9.7	39.0	15.5
	B ₂ O ₃ (3配位)	5.0	0	5.0	0	10.0	0	0	0	0
	T _g [°C]	583	542.5	574	562	523.3	590	568	391	470
ヤング率E [Gpa]		83.6	83.7	79.9	83.2	77.5	90.3	77.9	88.2	68.1
ポアソン比		0.22	0.22	0.22	0.23	0.22	0.24	0.24	0.26	0.22
比重		2.49	2.49	2.39	2.51	2.41	2.40	2.80	2.53	2.58
冷却開始温度 [°C]		602	590	575	580	563	660	588	411	490
冷却速度 [°C/min]		200	3	20	120	200	100	120	100	180
仮想温度 T _f [°C]		602	560	575	580	563	660	588	411	490
ミラー定数A [MPa・m ^{0.5}]		2.48	2.53	2.47	2.47	2.51	2.02	2.01	1.75	1.60
G		-	-	-	-	-	-0.04	-0.23	-0.40	-0.46
H		0.76	0.71	0.62	0.69	0.88	-	-	-	-
I		-	-	-	-	-	0.44	0.37	0.17	0.15
J		0.62	0.49	0.62	0.62	0.78	-	-	-	-
板厚 t [mm]		2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
ΣMiRiO/ΣRiO		40.1	-	24.3	-	-	24	78	40	114
ΣMiRi ₂ O/ΣRi ₂ O		23.0	27.0	23.0	23.0	23.0	7	31	12	27
α _{LT} [10 ⁻⁷ K ⁻¹]		83	80	66	74	76	(80)	(236)	(115)	(239)
α _{HT} [10 ⁻⁷ K ⁻¹]		1054	886	785	837	390	(354)	(423)	(853)	(321)
α _{HT} /α _{LT}		12.7	11.1	11.9	11.3	5.1	4.4	1.8	7.4	1.3
α _{LT} ×E [10 ⁴ PaK ⁻¹]		69	67	53	62	59	72	184	102	163
表面圧縮応力 CS [MPa]		130	110	80	90	113	100	100	100	100
DOL [μm]		400	190	200	200	403	300	300	300	300
破砕数		<10	<10	<10	<10	3	40	>50	>40	>50

[0085]

[表3]

表3

組成 [モル%]		例19	例20	例21	例22	例23	例24	例25	例26	例27
	SiO ₂	63.0	75.0	75.0	75.0	60.0	60.0	60.0	69.0	73.0
	B ₂ O ₃	0	0	0	0	10.0	20.0	20.0	2.0	4.0
	Al ₂ O ₃	0	0	1.0	0	10.0	0	0	2.0	0
	P ₂ O ₅	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Li ₂ O	0	0	0	0	0	0	0	0	2.0
	Na ₂ O	10.0	10.0	0	10.0	20.0	0	0	14.0	5.0
	K ₂ O	12.0	0	19.0	5.0	0	15.0	20.0	0	8.0
	MgO	7.0	0	5.0	0	0	5.0	0	6	0
	CaO	8.0	15.0	0	0	0	0	0	7.0	2.0
	SrO	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	BaO	0	0	0	10	0	0	0	0	6
	ZrO ₂	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	ΣRO	15.0	15.0	5.0	10.0	0	5.0	0	13.0	8
	ΣR ₂ O	22.0	10.0	19.0	15.0	20.0	15.0	20.0	14.0	15
	B ₂ O ₃ (3配位)	0	0	0	0	0	5.0	0	0	0
T _g [°C]		481	539	515	466	590	572	674	555	504
ヤング率E [Gpa]		69.9	71.0	53.6	64.8	69.6	65.6	74.4	75.2	71.8
ポアソン比		0.25	0.23	0.24	0.24	0.24	0.23	0.20	0.23	0.23
比重		2.52	2.49	2.39	2.77	2.47	2.39	2.42	2.47	2.66
冷却開始温度 [°C]		501	559	535	486	610	592	694	575	524
冷却速度 [°C/min]		110	160	190	150	100	130	100	120	160
仮想温度 T _f [°C]		501	559	535	486	610	592	694	575	524
ミラー定数A [MPa・m ^{0.5}]		1.70	1.64	1.46	1.55	1.95	1.94	2.02	1.87	1.79
G		-0.54	-0.37	-0.82	-0.58	-	-	-	-	-
H		-	-	-	-	0.21	0.11	0.38	0.02	0.04
I		0.21	0.21	0.10	0.14	-	-	-	-	-
J		-	-	-	-	0.31	0.23	0.10	0.06	-0.08
板厚 t [mm]		2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
ΣMiRO/ΣRIO		33	40	24	137	-	24	-	33	113
ΣMiRi ₂ O/ΣRi ₂ O		32	23	39	28	23	39	39	23	29
α _{LT} [10 ⁻⁷ K ⁻¹]		(133)	(78)	(253)	(242)	87	112	71	(248)	(235)
α _{HT} [10 ⁻⁷ K ⁻¹]		(399)	(409)	(355)	(371)	670	531	681	(455)	(439)
α _{HT} /α _{LT}		3.0	5.2	1.4	1.5	7.7	4.7	9.6	1.8	1.9
α _{LT} ×E [10 ⁻⁴ PaK ⁻¹]		93	55	135	157	61	74	53	186	168
表面圧縮応力 CS [MPa]		100	103	100	100	112	100	100	100	100
DOL [um]		300	406	300	300	333	300	300	300	300
破砕数		>50	51	>50	>40	38	>50	>50	>50	>50

[0086] ミラー定数Aが2. 2 MP a ・ m^{0.5}以上である例1～14の強化ガラスは、破砕数が10個未満であり、破砕片が少なかった。一方、ミラー定数Aが2. 2 MP a ・ m^{0.5}未満である例15～27の強化ガラスは、破砕数が38個以上であり、破砕片が多かった。

[0087] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは、当業者にとって明らかである。

本出願は、2017年7月18日出願の日本特許出願2017-138853に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0088] 本発明の強化ガラスは、例えば、車両の窓用ガラス、建築物の窓用ガラス、外壁、太陽電池カバーガラスとして、特に建築物の窓用ガラスとして好適に用いられる。

請求の範囲

- [請求項1] ミラー定数 A が $2.2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 以上であり、表面圧縮応力 (CS) が 10 MPa 以上であり、板厚 t が 1.2 mm 以上 50 mm 以下である強化ガラス。
- [請求項2] 板厚 t 方向中心部の仮想温度がガラス転移点 $T_g + 60^\circ\text{C}$ 以下である、請求項1に記載の強化ガラス。
- [請求項3] 前記表面圧縮応力 (CS) と前記ミラー定数 A との積 ($CS \times A$) が $22 (\text{MPa})^2 \cdot \text{m}^{0.5}$ 以上である、請求項1または2に記載の強化ガラス。
- [請求項4] 前記板厚を t (単位: mm) としたときに、圧縮応力層深さ DOL が $(1/10) \times t \text{ mm}$ 以上である、請求項1～3のいずれか一項に記載の強化ガラス。
- [請求項5] 酸化物基準のモル百分率表示で、 SiO_2 を $30 \sim 85\%$ 、 Al_2O_3 を $0 \sim 40\%$ 、 P_2O_5 を $0 \sim 10\%$ 含有し、かつアルカリ金属酸化物 (R_2O) を総量で $8 \sim 40\%$ 、アルカリ土類金属酸化物 (RO) を総量で $0 \sim 40\%$ 含有し、 B_2O_3 を実質的に含有しない、請求項1～4のいずれか一項に記載の強化ガラス。
- [請求項6] ヤング率 E が 68 GPa 以上である、請求項5に記載の強化ガラス。
- [請求項7] 下記式で表される G が 0 以上である、請求項5または6に記載の強化ガラス。
- $$G = E \times 0.013 + \nu \times (-6.6) + [\text{Al}_2\text{O}_3] \times 0.023 + \sum \text{RO} \times 0.013$$
- (式中、 E はガラスのヤング率 (GPa)、 ν はガラスのポアソン比、 $[\text{Al}_2\text{O}_3]$ はガラス中の Al_2O_3 の含有量 (酸化物基準のモル%)、 $\sum \text{RO}$ はガラス中のアルカリ土類金属酸化物の合計含有量 (酸化物基準のモル%) である。)
- [請求項8] 下記式で表される I が 0.45 以上である、請求項5～7のいずれ

か一項に記載の強化ガラス。

$$I = [Al_2O_3] \times 0.03 + \Sigma RO \times 0.014$$

(式中、 $[Al_2O_3]$ はガラス中の Al_2O_3 含有量 (酸化物基準のモル%)、 ΣRO はガラス中のアルカリ土類金属酸化物の合計含有量 (酸化物基準のモル%) である。)

[請求項9] 酸化物基準のモル百分率表示で、 B_2O_3 を 0.01 ~ 40%、 SiO_2 を 40 ~ 75%、 Al_2O_3 を 0 ~ 20%、 P_2O_5 を 0 ~ 10% 含有し、かつアルカリ金属酸化物 (R_2O) を総量で 8 ~ 40%、アルカリ土類金属酸化物 (RO) を総量で 0 ~ 40% 含有する、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の強化ガラス。

[請求項10] ヤング率 E が 70 GPa 以上である、請求項 9 に記載の強化ガラス。

[請求項11] 下記式で表される H が 0.4 以上である、請求項 9 または 10 に記載の強化ガラス。

$$H = B_2O_3 \text{ (三配位)} \times 0.039 + E \times 0.036 + \Sigma RO \times (-0.030) - 2.3$$

(式中、 B_2O_3 (三配位) はガラス中の三配位ホウ素含有量 (酸化物基準のモル%)、 E はガラスのヤング率 (GPa)、 ΣRO はガラス中のアルカリ土類金属酸化物の合計含有量 (酸化物基準のモル%) である。)

[請求項12] 下記式で表される J が 0.45 以上である、請求項 9 ~ 11 のいずれか一項に記載の強化ガラス。

$$J = [B_2O_3] \times 0.031 - 0.026 \times [K_2O]$$

(式中、 $[B_2O_3]$ はガラス中の B_2O_3 含有量 (酸化物基準のモル%)、 $[K_2O]$ はガラス中の K_2O 含有量 (酸化物基準のモル%) である。)

[請求項13] 50 ~ 350 °C での平均熱膨張係数を低温熱膨張係数 α_{LT} とするとき、該低温熱膨張係数 α_{LT} が $60 \times 10^{-7} \cdot K^{-1}$ 以上である、請求項 1

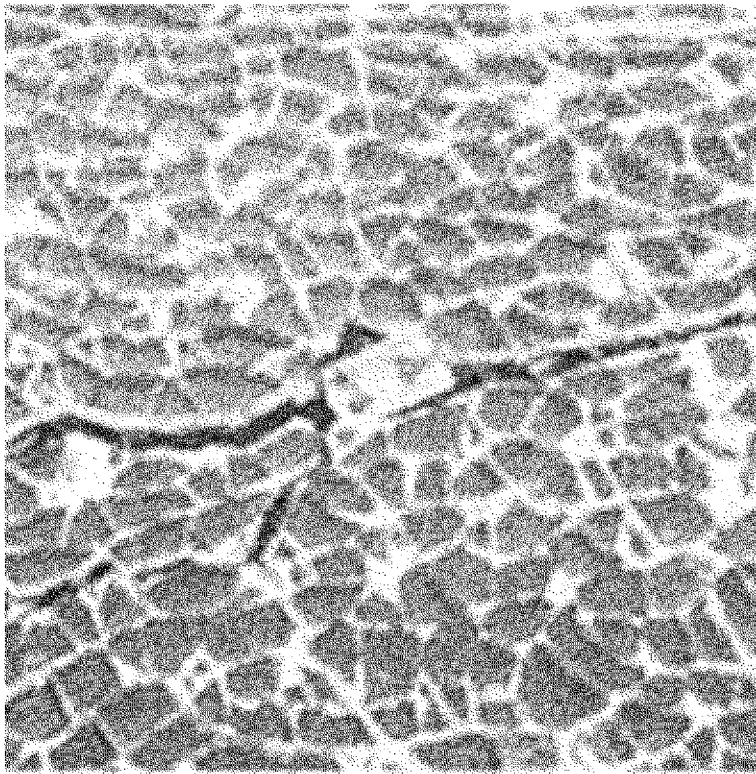
～ 1 2 のいずれか一項に記載の強化ガラス。

[請求項14] ガラス転移点と屈伏点との間における熱膨張係数の極大値を高温熱膨張係数 α_{HT} とするとき、前記高温熱膨張係数 α_{HT} と前記低温熱膨張係数 α_{LT} との比 $\alpha_{HT} / \alpha_{LT}$ が 2 以上である、請求項 1 3 に記載の強化ガラス。

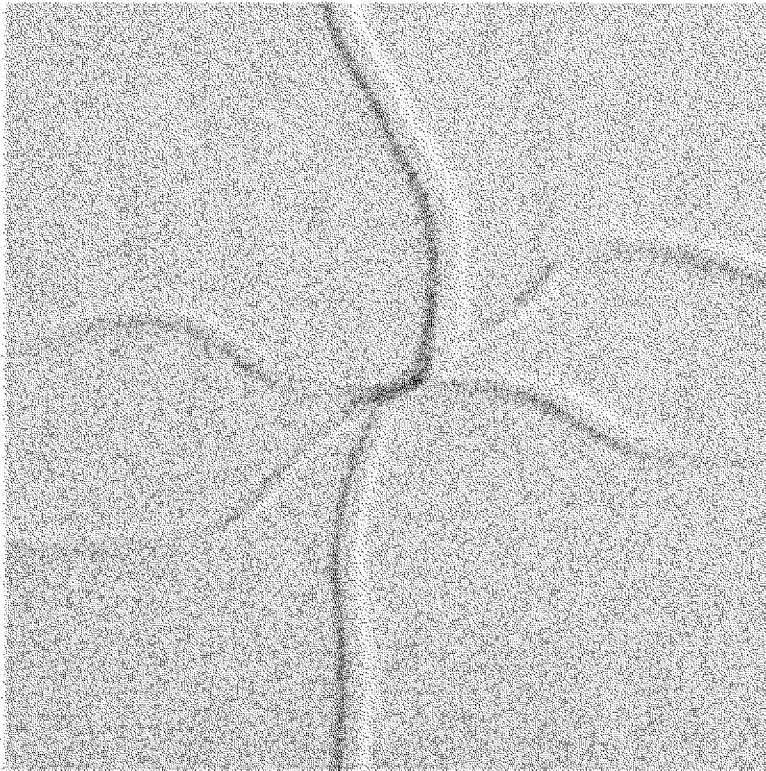
[請求項15] 前記低温熱膨張係数 α_{LT} と前記ヤング率 E との積 $\alpha_{LT} \times E$ が $4 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{K}^{-1}$ 以上である、請求項 1 3 または 1 4 に記載の強化ガラス。

[請求項16] 風冷強化ガラスである、請求項 1 ～ 1 5 のいずれか一項に記載の強化ガラス。

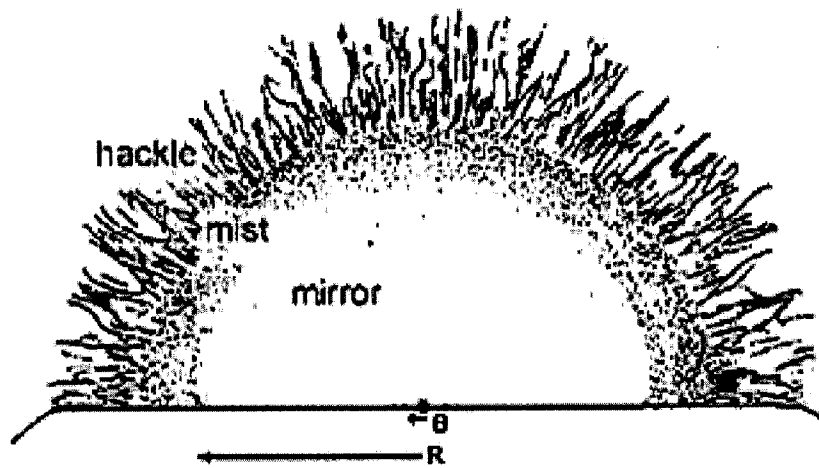
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/026961

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C03B27/04(2006.01)i, C03C3/062(2006.01)i, C03C3/083(2006.01)i,
C03C3/085(2006.01)i, C03C3/087(2006.01)i, C03C3/089(2006.01)i,
C03C3/091(2006.01)i, C03C3/097(2006.01)i, C03C21/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C03B23/00-35/26, C03B40/00-40/04, C03C15/00-23/00, C03C1/00-14/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

Scopus, INTERGLAD, JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII), JSTChina (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	VARNER, J. R., OEL, H. J., "Surface defects: Their origin, characterization and effects on strength", J. Non-Cryst. Solids, December 1975, vol. 19, pp. 321-333, in particular, 2. Experimental, fig. 9-10, table 2	1-4, 13-15 5-12, 16
Y	WO 2015/111524 A1 (ASAHI GLASS CO., LTD.) 30 July 2015, examples (Family: none)	5-12, 16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 September 2018 (21.09.2018)

Date of mailing of the international search report
02 October 2018 (02.10.2018)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/026961

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2015-178454 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 08 October 2015, examples & US 2014/0226090 A1, examples & US 2017/0183254 A1 & US 2018/0079680 A1 & WO 2013/073685 A1 & TW 201332928 A & CN 103946171 A & KR 10-2014-0092301 A & CN 106746602 A & CN 107640891 A & CN 107698141 A & KR 10-2018-0012867 A	5-12, 16
A	JP 2003-308792 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD.) 31 October 2003, paragraph [0030] (Family: none)	1-16
A	JP 2009-137788 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD.) 25 June 2009, paragraph [0024] (Family: none)	1-16
A	JP 47-002268 B1 (ASAHI GLASS CO., LTD.) 21 January 1972, column 1, line 21 to column 2, line 7 (Family: none)	1-16
A	BRADT, R. C., "The fractography and crack patterns of broken glass", J. Fail. Anal. Preven., April 2011, vol. 11, no. 2, pp. 79-96	1-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C03B27/04(2006.01)i, C03C3/062(2006.01)i, C03C3/083(2006.01)i, C03C3/085(2006.01)i,
C03C3/087(2006.01)i, C03C3/089(2006.01)i, C03C3/091(2006.01)i, C03C3/097(2006.01)i,
C03C21/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C03B23/00-35/26, C03B40/00-40/04, C03C15/00-23/00, C03C1/00-14/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

Scopus, INTERGLAD, JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII), JSTChina (JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	VARNER, J. R. and OEL, H. J., Surface defects: Their origin, characterization and effects on strength, J. Non-Cryst. Solids, 1975.12, Vol. 19, pp. 321-333, 特に 2. Experimental, Fig. 9-10, Table 2	1-4, 13-15 5-12, 16
Y	WO 2015/111524 A1 (旭硝子株式会社) 2015.07.30, 実施例 (ファミリーなし)	5-12, 16

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21.09.2018

国際調査報告の発送日

02.10.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

若土 雅之

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

4 T

3774

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2015-178454 A (旭硝子株式会社) 2015. 10. 08, 実施例 & US 2014/0226090 A1, Examples & US 2017/0183254 A1 & US 2018/0079680 A1 & WO 2013/073685 A1 & TW 201332928 A & CN 103946171 A & KR 10-2014-0092301 A & CN 106746602 A & CN 107640891 A & CN 107698141 A & KR 10-2018-0012867 A	5-12, 16
A	JP 2003-308792 A (日本電気硝子株式会社) 2003. 10. 31, 段落[0030] (ファミリーなし)	1-16
A	JP 2009-137788 A (日本電気硝子株式会社) 2009. 06. 25, 段落[0024] (ファミリーなし)	1-16
A	JP 47-002268 B1 (旭硝子株式会社) 1972. 01. 21, 第1欄第21行-第2欄第7行 (ファミリーなし)	1-16
A	BRADT, R. C., The fractography and crack patterns of broken glass, J. Fail. Anal. Preven., 2011.04, Vol. 11, No. 2, pp. 79-96	1-16