

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6827933号
(P6827933)

(45) 発行日 令和3年2月10日(2021.2.10)

(24) 登録日 令和3年1月22日(2021.1.22)

(51) Int. Cl. F I
C O 3 B 25/02 (2006.01) C O 3 B 25/02
C O 3 C 21/00 (2006.01) C O 3 C 21/00 1 0 1

請求項の数 6 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2017-534228 (P2017-534228)	(73) 特許権者	397068274 コーニング インコーポレイテッド アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148 31 コーニング リヴァーフロント プ ラザ 1
(86) (22) 出願日	平成27年12月30日 (2015.12.30)	(74) 代理人	100073184 弁理士 柳田 征史
(65) 公表番号	特表2018-505837 (P2018-505837A)	(72) 発明者	エリソン, アダム ジェイムズ アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148 30 コーニング イー フィフス スト リート 70
(43) 公表日	平成30年3月1日 (2018.3.1)	(72) 発明者	キクゼンスキー, ティモシー ジェイムズ アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148 30 コーニング ストーンゲイト トレ イル 2362
(86) 国際出願番号	PCT/US2015/068108		
(87) 国際公開番号	W02016/109697		
(87) 国際公開日	平成28年7月7日 (2016.7.7)		
審査請求日	平成30年12月14日 (2018.12.14)		
(31) 優先権主張番号	62/098,711		
(32) 優先日	平成26年12月31日 (2014.12.31)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		
前置審査			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガラス物品を熱処理する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ガラス物品を熱処理する方法において、

ガラス物品を、第1の加熱速度 HR_1 で該ガラス物品のアニール温度の ± 15 である処理温度まで加熱する工程であって、前記ガラス物品が、熱処理前に、処理前加水分解滴定値を有する、工程と、

前記ガラス物品を、前記処理温度に5分間以上15分間以下の保持時間にわたって保持する工程と、

前記ガラス物品を、前記ガラス物品の冷却後の密度が 0.003 g/cc 以上となるように、 0 /分より低く且つ -20 /分より高い第1の冷却速度 CR_1 で、前記処理温度から前記ガラス物品の歪点を通るよう冷却する工程であって、 $|HR_1| > |CR_1|$ である、工程と、

前記ガラス物品を、前記歪点より低い温度から、 $|CR_2| > |CR_1|$ である第2の冷却速度 CR_2 で冷却する工程であって、前記ガラス物品が、熱処理後に、処理後加水分解滴定値を有し、前記処理前加水分解滴定値が前記処理後加水分解滴定値よりも大きい、工程と

を含むことを特徴とする方法。

【請求項2】

前記第1の冷却速度 CR_1 が -1 /分 ~ -10 /分である、請求項1記載の方法。

【請求項3】

前記処理温度が、前記アニール温度から該アニール温度より10 高い温度までの範囲内である、請求項1～2のいずれか一項に記載の方法。

【請求項4】

前記ガラス物品が、前記第2の冷却速度 CR_2 で室温まで冷却される、請求項1～3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項5】

前記ガラス物品が、0.3時間～3時間にわたって前記第1の冷却速度 CR_1 で冷却される、請求項1～4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項6】

前記ガラス物品が、熱処理前に処理前交換パラメータ K_{50} を有し、熱処理後に処理後交換パラメータ K_{*50} を有し、前記 K_{50} が前記 K_{*50} より大きい、請求項1～5のいずれか一項に記載の方法。

10

【発明の詳細な説明】

【関連出願の説明】

【0001】

本明細書は、2014年12月31日に出願された「Methods for Thermally Treating Glass Articles」という名称の米国仮特許出願第62/098,711号による優先権を主張するものであり、その全体を参照して本明細書に組み込む。

【技術分野】

【0002】

本明細書は、一般的に、ガラス物品を処理する方法に関し、より具体的には、ガラス物品の1以上の特性を改善するためにガラス物品を処理する方法に関する。

20

【背景技術】

【0003】

ガラスは、他のタイプの材料と比較したその独特の特性により、様々な商業用途および民生用途においてよく用いられる。例えば、ガラスは少なくともポリマー材料と比較して比較的不活性であるので、ガラスは、例えば、パッケージ材料と相互作用し得る食品または薬品等の消耗品のパッケージによく適している。同様に、ガラスは、少なくともポリマー材料と比較して比較的硬いまたは耐スクラッチ性があるので、ガラスは、例えばLCDおよびLEDディスプレイ、コンピュータのモニタ、現金自動預け払い機(ATM)等の電子デバイスのカバーガラスとしての使用によく適している。

30

【0004】

上述の民生用途および商業用途で用いられるガラス物品は、通常の接触に対して損傷または故障を生じることなく耐えるために十分に堅牢でなければならない。ガラス物品を強化して、日常の接触から生じる故障に対するガラスの耐性をより高めるために、例えばイオン交換処理等の強化処理が用いられ得る。しかし、そのような処理は高価である場合があり、ガラス物品、およびガラス物品を組み込んだ製品の最終的なコストを増加させる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

従って、ガラスの特性を高めるための代替の方法の必要性がある。

40

【課題を解決するための手段】

【0006】

一実施形態によれば、ガラス物品を熱処理する方法は、ガラス物品を、ガラス物品のアニール温度に等しい処理温度 ± 15 に5分間以上の保持時間にわたって保持する工程を含み得る。その後、ガラス物品は、ガラス物品の冷却後の密度が 0.003 g/cc 以上となるように、 0 /分より低く且つ -20 /分より高い第1の冷却速度 CR_1 で、処理温度からガラス物品の歪点を通るよう冷却され得る。次に、ガラス物品は、歪点より低い温度から、 $|CR_2| > |CR_1|$ である第2の冷却速度 CR_2 で冷却される。

【0007】

50

別の実施形態では、ガラス物品を熱処理する方法は、ガラス物品を、ガラス物品のアニール温度に等しい処理温度 ± 15 に5分間以上であり且つ15分間以下の保持時間にわたって保持する工程を含み得る。ガラス物品は、ガラス物品の熱処理前に、処理前交換パラメータ K_{50} を有し得る。その後、ガラス物品は、0 /分より低く且つ-20 /分より高い第1の冷却速度 CR_1 で、処理温度からガラス物品の歪点を通るよう冷却され得る。次に、ガラス物品は、歪点より低い温度から、 $|CR_2| > |CR_1|$ である第2の冷却速度 CR_2 で冷却され得る。熱処理後、ガラス物品は、 K_{50} より小さい処理後交換パラメータ K_{*50} を有し得る。

【0008】

本明細書に記載されるガラス物品を熱処理する方法の更なる特徴および長所は、以下の詳細な説明で述べられると共に、部分的にはその説明から当業者に自明であり、または、以下の詳細な説明、特許請求の範囲、および添付の図面を含む本明細書に記載される実施形態を実施することによって認識される。

【0009】

上記の概要説明および以下の詳細説明は、様々な実施形態を説明するものであり、特許請求される主題の性質および特徴を理解するための概観または枠組みを提供することを意図したものであることを理解されたい。添付の図面は、様々な実施形態の更なる理解を提供するために含まれ、本明細書に組み込まれてその一部をなすものである。図面は本明細書に記載される様々な実施形態を示しており、明細書と共に、特許請求される主題の原理および作用を説明する役割をするものである。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1A】100% KNO_3 のイオン交換槽内に配置されたガラス物品のガラス網目構造を模式的に示す

【図1B】熱処理されていないガラス物品のガラス網目構造内におけるアルカリ位置を模式的に示す

【図1C】熱処理されたガラス物品のガラス網目構造内におけるアルカリ位置を模式的に示す

【図2】熱処理時間の関数としての、ガラス物品の表面におけるカリウム濃度およびガラス物品の表面における圧縮応力をグラフで示す

【図3A】それぞれ異なるイオン交換時間およびイオン交換温度でイオン交換されたガラス物品についての、熱処理時間の関数としての交換パラメータをグラフで示す

【図3B】イオン交換温度および/または熱処理時間を変えることによって、等しいまたはより短いイオン交換時間でより大きい圧縮応力または層深さを達成できる、有利な処理空間の領域をグラフで示す

【図3C】同等の合計処理時間および同等の処理コストを識別する図3Aのデータをグラフで示す

【図4A】ガラス物品の熱履歴が、アニール温度付近におけるドウェル時間ではなく、アニール温度から歪点を通る冷却速度に依存することを、グラフで示す

【図4B】それぞれ異なる温度でアニールされたそれぞれ異なる組成のガラス物品についての、アニール温度の関数としての交換パラメータ(50 μm の深さに達するまでのイオン交換時間)をグラフで示す

【図5】様々なイオン交換処理条件およびガラス組成についての、熱処理時間の関数としての加水分解測定値をグラフで示す

【図6】ガラスメルト中のカリウム濃度の関数としての、熔融されたときのままの状態の(イオン交換されていない)ガラスの化学的耐久性をグラフで示す

【図7】同じ加熱速度およびそれぞれ異なる冷却速度を有するガラスサンプルについての示差走査熱量測定データをグラフで示す

【発明を実施するための形態】

【0011】

10

20

30

40

50

以下、本明細書に記載されるガラス物品を熱処理する方法の実施形態を詳細に参照する。添付の図面にそれらの例が示されている。可能な場合には常に、同一または類似の部分
を参照するために、図面を通して同一の参照番号が用いられる。一実施形態によれば、ガ
ラス物品を熱処理する方法は、ガラス物品を、ガラス物品のアニール温度に等しい処理温
度 ± 15 に5分間以上の保持時間にわたって保持する工程を含み得る。その後、ガラス
物品は、ガラス物品の冷却後の密度が 0.003 g/cc 以上となるように、 0 /分よ
り低く且つ -20 /分より高い第1の冷却速度 CR_1 で、処理温度からガラス物品の歪
点を通るよう冷却され得る。次に、ガラス物品は、歪点より低い温度から、 $|CR_2| >$
 $|CR_1|$ である第2の冷却速度 CR_2 で冷却される。本明細書において、ガラス物品を
熱処理する方法、およびそれによって処理されるガラス物品の様々な実施形態を、添付の
図面を具体的に参照して更に詳細に説明する。

10

【0012】

本明細書において用いられる「歪温度」または「歪点」という語句は、ガラスが $1 \times 10^{14} \sim 10^{15}$ ポアズの粘度を有する温度を指す。

【0013】

本明細書において用いられる「アニール温度」または「アニーリング温度」という語句
は、ガラスが $1 \times 10^{13} \sim 10^{14}$ ポアズの粘度を有する温度を指す。

【0014】

本明細書において用いられる「軟化点」という語句は、ガラスが $1 \times 10^7 \sim 10^6$ ポアズ
の粘度を有する温度を指す。

20

【0015】

本明細書において用いられる「ガラス転移温度」という語句は、ガラスが約 $\log 13$
~ $\log 13.5$ ポアズの粘度を有する温度を指す。

【0016】

本明細書において用いられる「仮想温度」という語句は、過冷却された液体の構造が「
凍結」されてガラスになる温度を指す。「仮想温度」は、ガラス構造が平衡状態にある、
補外された液体状態の線とガラス状態の線との交点としても定義され得る。

【0017】

本明細書において用いられる「化学的耐久性」という用語は、ガラス組成物が特定の化
学的条件に晒された際に、ガラス組成が劣化に耐えることができる能力を指す。ガラス組
成の化学的耐久性は、2001年3月付けの「Testing of glass - Resistance to attac
k by a boiling aqueous solution of hydrochloric acid - Method of test and classi
fication」というタイトルのDIN 12116、「Glass -- Resistance to attack by a
boiling aqueous solution of mixed alkali -- Method of test and classification」
というタイトルのISO 695:1991、「Glass -- Hydrolytic resistance of glas
s grains at 121 degrees C -- Method of test and classification」というタイトルの
ISO 720:1985、および、「Glass -- Hydrolytic resistance of glass grains
at 98 degrees C -- Method of test and classification」というタイトルのISO 7
19:1985等の、様々な確立されている材料試験標準に従って評価され得る。また、
ガラスの化学的耐久性は、「Surface Glass Test」というタイトルのUSP <660>、
および/または、「Glass Containers For Pharmaceutical Use」というタイトルのEurop
ean Pharmacopeia 3.2.1に従って評価されてもよく、これらはそれぞれ、ガラスの表面の
化学的耐久性、特に、ガラスの表面の表面加水分解耐性(SHR)を評価するために用い
られ得る。

30

40

【0018】

本明細書において用いられる「加水分解滴定値」という語句は、試験液をメチルレッド
指示薬の比色分析の終点まで滴定するために必要な試験液 100 mL 毎の 0.1 モル塩酸
の体積(mL)を指す。加水分解滴定値は、USP <660>「Containers - Glass」に
記載されている「Surface Glass Test」に従って決定される。本明細書の目的で、加水分
解滴定値は、処理前加水分解滴定値または処理後加水分解滴定値として表され得る。処理

50

前加水分解滴定値は、ガラス物品が形成されたときのままの条件（即ち、ガラス物品の形成後であり且つガラス物品の表面に何らかの改質（本明細書に記載される処理方法を受けること、および/または、ガラス物品の表面に任意のコーティング材料を塗布することを含むが、それらに限定されない）が施される前）における、ガラス物品の表面の表面加水分解耐性の特徴づけである。処理後加水分解滴定値は、ガラス物品が、形成に続いて、本明細書に記載される処理方法を受けた後であり、且つ、ガラス物品の表面に対する他の任意の改質（ガラス物品の表面に任意のコーティング材料（あれば）を塗布することを含む）が施される前における、ガラス物品の表面の表面加水分解耐性の特徴づけである。加水分解滴定値が大きいほど、低い表面加水分解耐性を示し、一方、加水分解滴定値が小さいほど、高い表面加水分解耐性を示す。ガラス物品がガラス容器ではない場合、または、別様で試験液を収容できない場合には、加水分解滴定値は、U S P < 6 6 0 > の「Powdered Glass Test」に従って決定され得る。

10

【 0 0 1 9 】

本明細書において用いられる「交換パラメータ」という語句は、特定の温度における 1 0 0 % KNO_3 の槽内でのイオン交換中に、ガラス物品が 5 0 マイクロメートルの層深さに達する時間（単位は分）を指す。本明細書の目的で、交換パラメータは、処理前交換パラメータ K_{50} または処理後交換パラメータ K_{*50} として表され得る。処理前交換パラメータ K_{50} は、ガラス物品が形成されたときのままの条件（即ち、ガラス物品の形成後であり且つ任意の更なる処理または加熱処理（加熱処理、アニール、および/または、本明細書に記載される方法を含むが、それらに限定されない）の前）であるときの、1 0 0 % KNO_3 の槽内でのイオン交換中に 5 0 マイクロメートルの層深さに達するのにかかる時間の特徴づけである。処理後交換パラメータ K_{*50} は、形成されたときのままの条件のガラス物品が本明細書に記載される処理方法を受けた後であり且つ他の任意の 1 または複数のプロセスまたは処理を受ける前の、1 0 0 % KNO_3 の槽内でのイオン交換中に 5 0 マイクロメートル層深さに達するのにかかる時間の特徴づけである。

20

【 0 0 2 0 】

特定のイオン交換条件（時間および温度）についての層深さ（D O L）および表面圧縮応力（C S）は、表面応力計（F S M）機器を用いて決定され得るものであり、圧縮応力値は、測定された応力光学係数（S O C）に基づく。本明細書に記載される実施形態においては、層深さおよび表面圧縮応力は、日本国の株式会社ルケオ製の F S M - 6 0 0 0 L E を用いて決定された。F S M 機器は、光を複屈折ガラスの表面に入るようおよび表面から出るよう結合する。次に、測定された複屈折は、材料定数、応力光学係数または光弾性係数（S O C または P E C）を用いて応力に関係づけられ、最大表面圧縮応力（C S）および交換層深さ（D O L）の 2 つのパラメータが得られる。

30

【 0 0 2 1 】

本明細書において交換パラメータが比較される場合（例えば、処理後交換パラメータ K_{*50} と処理前交換パラメータ K_{50} との比較等）、特に明記しない限り、比較は同じイオン交換温度について行われる。一般的に、交換パラメータの値が低いほど、高いイオン交換処理速度を示し、これは、所与のイオン交換温度について、同等のガラス特性を得るための時間の短縮およびコストの低減につながる。一般的に、交換パラメータの値の低下は、ガラス密度の減少と相関する。

40

【 0 0 2 2 】

本明細書において用いられる「形成されたときのままの条件」という語句は、ガラスストックまたはガラスメルトからガラス物品が形成された後であり且つガラス物品が任意の更なる 1 または複数の処理またはプロセス工程（例えば、加熱処理、イオン交換による強化、コーティング、酸エッチング、および/または任意の表面改質等）を受ける前のガラス物品を指す。

【 0 0 2 3 】

本明細書において用いられる「ガラス物品」という語句は、ガラスから形成された様々な規則的もしくは不規則的な幾何形状および/または形状因子を有する（プレート、ロツ

50

ド、管、容器等を含むが、それらに限定されない)任意の物品を指す。ガラス物品がガラス容器である複数の実施形態では、ガラス容器は、バイアル、パキュテナ(登録商標)、カートリッジ、シリンジ、シリンジバレル、アンプル、ボトル、フラスコ、薬ビン、管、ピーカー等を含むが、それらに限定されない様々な形状因子のうちの任意の1つを有し得る。

【0024】

例えば管からバイアルへの変形等の従来のガラス製造処理において、ガラス物品は、アニール温度より高い温度から歪点より低い温度まで、比較的急速に(例えば-30 /分~-50 /分またはより速い冷却速度で)冷却され得る。冷却は、周囲温度で行われてもよく、または、ガラス物品を、高い熱伝導性を有する器具(例えば、金属またはグラフィットの器具等)に接近もしくは接触させることによって行われてもよい。ガラス物品の隣接する領域間における冷却速度の差は、応力および応力の不均質を生じ、応力の不均質を取り除くために更なる熱処理が必要になり得る。更なる熱処理に続き、ガラス物品は再び-30 /分~-50 /分またはより速い冷却速度で急速に冷却され得る。その後、ガラス物品は、例えば、ガラス物品の表面に圧縮応力を生じることによってガラスの機械的特性を改善するためのイオン交換等によって、更に処理され得る。しかし、そのような処理は、製造処理の時間および費用を増加させて、ガラス物品の全体的なコストを増加させ得る。

10

【0025】

熱処理のパラメータを修正および制御することで、ガラスの特性を変えることができると共に、下流の処理(例えばイオン交換処理等)の効率およびコスト効果を改善して全体的な製造コストを低減させることが決定された。また、熱処理のパラメータを修正および制御することで、ガラス物品の特性を高めて、ガラス物品をイオン交換による強化により適したものにでき、および/または、ガラス物品の表面加水分解耐性を改善させることが決定された。これらの熱処理方法を、本明細書において更に詳細に説明する。

20

【0026】

本明細書に記載される熱処理方法の実施形態において、ガラス物品は、熱処理前の処理前加水分解滴定値および処理前交換パラメータを有する。本明細書に記載される熱処理方法は、ガラス物品が処理前加水分解滴定値より小さい処理後加水分解滴定値を有するように、ガラスの特性を改良する。

30

【0027】

本明細書に記載される実施形態において、熱処理は、ガラス物品を、ガラス物品のアニール温度の ± 15 以内の処理温度に5分間以上の保持時間にわたって保持する工程を含む。一部の実施形態では、処理温度は、ガラス物品を、加熱速度 HR_1 で、処理温度より低い初期温度から処理温度まで加熱することによって達成され得る。初期温度は、例えば、室温(RT)、または室温と処理温度との間の中間の温度であり得る。一部の他の実施形態では、処理温度は、ガラス物品を処理温度より高い初期温度から処理温度まで冷却することによって達成され得る。例えば、初期温度は、ガラス物品が形成および/または成形される温度であり得る(例えば、熱処理が、連続的な製造処理の一部として行われる場合等)。

40

【0028】

処理温度は、一般的に、ガラス物品のアニール温度の ± 15 以内である。一部の実施形態では、処理温度はアニール温度の ± 10 以内である。一部の他の実施形態では、処理温度はアニール温度の ± 5 以内である。更に別の実施形態では、処理温度はアニール温度~アニール温度より 10 高い温度の範囲内、または、アニール温度~アニール温度より 5 高い温度の範囲内である。

【0029】

ガラス物品は、5分間以上の保持時間にわたって処理温度に保持される。一部の実施形態では、保持時間は、約5分間~約15分間の範囲内であり得る。一部の実施形態では、保持時間は、約10分間~約15分間の範囲内であり得る。ガラス物品を処理温度に保持

50

する、または、アニール温度もしくはその付近（であり且つガラス転移温度より高い温度）に保持することで、ガラス内部の応力が均質化され、ガラス物品の形成および/または成形に続く不均一な冷却によって生じる隣接する領域間の応力勾配が効果的に解消される。

【0030】

保持時間の経過後、ガラス物品は、制御された第1の冷却速度 CR_1 で、処理温度からガラスの歪点を通るよう冷却される。本明細書に記載される実施形態において、第1の冷却速度 CR_1 は0 /分より低く且つ約-20 /分より高い。例えば、一部の実施形態では、第1の冷却速度 CR_1 は約-1 /分~約-10 /分である。本明細書に記載される一部の実施形態では、第1の冷却速度 CR_1 は、処理温度と歪点との間において略一定である。一部の他の実施形態では、第1の冷却速度 CR_1 は、ガラス物品の温度が歪点に近づくと加速され得る。（従来の処理のより急速な冷却速度と比較して）比較的遅い第1の冷却速度 CR_1 は、ガラスの密度を高めつつ、ガラスの仮想温度を下げ、それらの各々が、仕上がったガラス物品の特性を高める。

10

【0031】

複数の実施形態では、ガラス物品は、ガラス物品の温度がガラスの歪点またはそれより低い温度になるまで、第1の冷却速度 CR_1 で冷却され得る。一部の実施形態では、ガラス物品は、ガラスの温度をガラスの歪点またはそれより低い温度まで下げるために、約0.3時間~約3時間にわたって第1の冷却速度 CR_1 で冷却され得る。一部の他の実施形態では、ガラス物品は、ガラスの温度をガラスの歪点またはそれより低い温度まで下げるために、約0.5時間~約1時間にわたって第1の冷却速度 CR_1 で冷却され得る。

20

【0032】

ガラス物品が、処理温度より低い初期温度から処理温度まで加熱される実施形態では、初期温度から処理温度までの加熱速度 HR_1 の絶対値は、第1の冷却速度 CR_1 の絶対値より大きい値であり得る（即ち、 $|HR_1| > |CR_1|$ ）。第1の冷却速度 CR_1 と加熱速度 HR_1 との間のこの差は、ガラスの構造緩和挙動を改善して、構造緩和が生じる温度を上げる。これとは対照的に、処理温度まで急速に加熱されたガラス物品および処理温度まで急速に冷却されたガラス物品（即ち、 $|HR_1|$ と $|CR_1|$ とがほぼ等しい）は、一般的に、比較的より低い温度において構造緩和を示し、これはガラスの他の特性に悪影響を与え得る。

30

【0033】

ガラス物品が歪点を通して冷却された後、例えば仮想温度および密度等のガラスの特性が、ガラス内に効果的に「凍結」される。これにより、ガラスの特性を更に変えることなく、または応力の不均質を生じることなく、ガラスをより急速に冷却することが可能になる。一部の実施形態では、ガラス物品が歪点を通して冷却された後、ガラス物品は、第1の冷却速度 CR_1 の絶対値より大きい絶対値を有する（即ち、 $|CR_2| > |CR_1|$ ）第2の冷却速度 CR_2 で更に冷却され得る。一部の実施形態では、ガラス物品は、第2の冷却速度 CR_2 で室温まで冷却される。複数の実施形態では、第2の冷却速度 CR_2 は高々-100 /分またはより速い速度であり得る。

40

【0034】

本明細書に記載される実施形態において、ガラス物品を処理温度からガラスの歪点まで比較的遅い冷却速度 CR_1 で冷却することは、完全にアニールされたガラスを提供し、ガラスの仮想温度を下げ、ガラスの密度を増加させる。複数の実施形態では、ガラスの密度は、熱処理前の0.003 g/cc未満から、本明細書に記載される方法に従った熱処理後の0.003 g/cc以上まで増加され得る。

【0035】

本明細書に記載される熱処理は、ガラス物品のイオン交換特性を改善する。具体的には、熱処理は、所与のイオン交換温度において、特定の層深さに達するのに要する時間を短縮する。即ち、この熱処理は、ガラスの処理後交換値 K_{*50} を、処理前交換値 K_{50} と比較して減少させる。

50

【 0 0 3 6 】

具体的には、図 1 A を参照すると、 K^+ イオン 2 0 2 を含む溶融塩槽 2 0 0 (即ち、 KNO_3 の溶融塩槽) 内に配置されたガラス物品 1 0 0 の原子レベルの網目構造が模式的に示されている。ガラス物品 1 0 0 は、イオン交換に適しているアルカリ含有ガラス (例えばアルカリアルミノシリケートガラス等) から形成される。図 1 A に示されている実施形態では、ガラス中のアルカリイオンは Na^+ イオン 1 0 4 である。溶融塩槽からの K^+ イオン 2 0 2 がガラス物品 1 0 0 の表面 1 0 2 内へと拡散し、ガラス網目構造内の Na^+ イオン 1 0 4 と交換される。次に、 Na^+ イオン 1 0 4 がガラスの網目構造から出て溶融塩槽 2 0 0 内に拡散する。ガラス網目構造内の比較的小さい Na^+ イオン 1 0 4 を、溶融塩槽 2 0 0 からの比較的大きい K^+ イオン 2 0 2 と交換することで、ガラス物品 1 0 0 の表面に圧縮応力が生じる。即ち、ガラス中における K^+ イオンと Na^+ イオンとの交換の際に、表面 1 0 2 の交換された領域が、より大きい K^+ イオンを収容するために膨張する (歪む) 。しかし、表面 1 0 2 は大きく歪むことはできず、むしろ、変更されていないガラスのバルクによって、元の体積に近い体積に保持される。バルクの (交換されていない) ガラスによってかけられる歪みに対する抵抗は、2 つの領域内の応力を生じる。即ち、より大きい体積になるよう歪みたい表面 1 0 2 に最も近い領域内の圧縮応力、および、変更された表面によってより大きい体積になるよう引っ張られる表面 1 0 2 から最も遠いバルク領域内の引っ張り応力である。従って、この応力は、表面の圧縮力とバルクの引っ張り力とのバランスの結果であるので、生じる応力の量は、交換されるアルカリの量 ($Na - K$ 濃度および深さ) と、ガラス厚さとに依存する。ガラスの熱処理履歴も応力の発生に影響する。

10

20

【 0 0 3 7 】

図 1 B および図 1 C を例として参照すると、図 1 B は、熱処理されていないガラス物品のガラス網目構造内において Na^+ イオン 1 0 4 が占めるアルカリ位置 1 0 6 を模式的に示す。図 1 C は、本明細書に記載される熱処理方法に従って熱処理されたガラス物品のガラス網目構造内において Na^+ イオン 1 0 4 が占めるアルカリ位置 1 0 7 を模式的に示す。熱処理されていないガラス物品のアルカリ位置 1 0 6 (図 1 B) と熱処理されたガラス物品のアルカリ位置 1 0 7 (図 1 C) との相対的なサイズの差は、本明細書に記載される熱処理によってガラス物品に付与されるより高い密度に起因するものである。熱処理されたガラス物品のアルカリ位置 1 0 7 はより小さく、従って、アルカリ位置 1 0 7 にあるより小さい Na^+ イオン 1 0 4 が、イオン交換中により大きい K^+ イオンと交換されると、ガラス網目構造内により大きな歪みが生じ、交換されたイオン 1 つ当たりのより大きな圧縮応力を生じる。このことは、本明細書に記載される熱処理が、イオン交換中のガラスの応力発生効率を概して改善することを示している。

30

【 0 0 3 8 】

更に、熱処理の時間も、ガラス物品の表面における圧縮応力の発生に影響することが決定された。例えば、図 2 は、様々な時間で熱処理され、その後、1 0 0 % KNO_3 槽内で 4 9 0 で 5 時間にわたってイオン交換された幾つかのアルカリアルミノシリケートガラスのサンプルについての、熱処理時間 (x 軸) の関数としてのカリウムの表面濃度 (左側の y 軸) および表面圧縮応力 (右側の y 軸) をグラフで示す。図 2 に示されるように、イオン交換中にガラスの表面に導入されるカリウムの量は、熱処理時間の増加と共に減少する。しかし、表面圧縮応力は、熱処理時間の増加と共に増加する。このことは、ガラス表面内に入るよう交換される 1 つの原子につきガラス内に付与される圧縮の量が、熱処理時間と共に増加することを示している。また、このことは、以前には所与のガラス組成について一定であると思われていた格子膨張係数が、実際にはガラスの熱履歴と共に変化することも示している。

40

【 0 0 3 9 】

更に、本明細書に記載される熱処理によってガラスの仮想温度を下げることで、ガラス内における応力緩和が抑制され、(熱処理されていないガラスにおいて生じる大きな応力緩和に起因して以前に可能だった温度より高い) より高い温度でのイオン交換処理が可能

50

になり、全体的なイオン交換処理時間が短縮される。即ち、イオン交換処理の反応速度はアレニウスの関係に従うので、イオン交換温度を高くすると、イオン交換率が指数関数的に高まり、従って、同じ層深さを得るために必要な時間の量が減少する。従って、本明細書に記載される熱処理によって応力緩和を抑制することで、より高いイオン交換処理温度が可能になり、ひいては、イオン交換処理時間の短縮および処理スループットの増加が可能になり、イオン交換処理の全体的な効率が大きく改善される。

【0040】

更に、本明細書に記載される熱処理方法による応力緩和の抑制は、イオン交換後に更なる高温処理を受けるガラス物品内における圧縮応力の維持にも有益であり得る。例えば、ガラス物品が、イオン交換処理後に、積層、コーティング、またはクリーニング処理の一部として熱処理される場合には、高温に至るまで応力緩和が抑制されることで、後続の高温処理に晒された結果としての表面圧縮応力の損失が軽減される。

10

【0041】

上記に基づき、本明細書に記載される熱処理は、イオン交換処理の効率を改善することにより、イオン交換処理に関連するコストを低減すると共に、イオン交換のスループットを高めるために用いられ得ることを理解されたい。即ち、本明細書に記載される熱処理は、交換されたイオン1つ当たりのガラスに付与される圧縮応力の量を増加させ、このことは、同じ圧縮応力の量および層深さを、より少ない交換事象で達成でき、それによって、イオン交換処理時間を短縮できることを意味する。更に、この交換されたイオン1つ当たりのガラスに付与される圧縮応力の改善は、溶融塩槽の汚染率を下げ、このことは、槽内の溶融塩が枯渇して交換される前に、槽内でより多くのガラス物品を処理でき、処理の中断時間を低減できることを意味する。更に、本明細書に記載される熱処理は、ガラス内における応力緩和も抑制し、このことは、同じ圧縮応力および層深さをより急速に得るためにより高いイオン交換温度を用いることができ、イオン交換処理時間を更に短縮できることを意味する。

20

【0042】

また、本明細書に記載される熱処理は、ガラス物品に対する全体的な処理時間も短縮する。具体的には、本明細書に記載される熱処理は、実際には、処理温度に保持した後に用いられる比較的遅い冷却速度に起因して、ガラス物品の処理時間を増加させる。しかし、この遅い冷却に起因する処理時間の増加は、熱処理中にガラスに付与される特性の結果としてのイオン交換時間の短縮によって相殺される。従って、合計処理時間（熱処理時間 + イオン交換時間）は、本明細書に記載される熱処理を用いることによって短縮される。同様に、合計処理コスト（熱処理時間 * 熱処理コスト / 時間 + イオン交換時間 * イオン交換コスト / 時間）も最小化される。

30

【0043】

上述のガラス物品の特性の改善は、処理前交換パラメータ K_{50} および処理後交換パラメータ K_{*50} によって特徴づけられ得る。なお、本明細書において、交換パラメータとは、熱処理前または熱処理後のガラス物品が、特定の温度における 100% KNO_3 の槽内でのイオン交換中に 50 マイクロメートルの層深さに達するための時間（単位は分）を指す。本明細書に記載される実施形態において、処理後交換パラメータ K_{*50} は処理前交換パラメータ K_{50} より小さい。交換パラメータの減少は、まず、形成されたときのままの条件における第1の組のガラス物品についての処理前交換パラメータ K_{50} を決定し、この値を、同じガラス組成から形成された、本明細書に記載される方法に従って処理された後の第2の組のガラス物品についての処理後交換パラメータ K_{*50} と比較することによって評価され得る。本明細書に記載される実施形態において、処理後交換パラメータは処理前交換パラメータより小さく、このことは、ガラスの仮想温度が下がり、ガラスの密度が増加したことを示す。

40

【0044】

具体的には、本明細書に記載される熱処理に起因するイオン交換特性の改善を評価するために、形成されたときのままの条件における同じガラス組成を有する1組の同一のガラ

50

ス物品を、各サブセットが等しい数のメンバーを有する第1のサブセットと第2のサブセットとにランダムに分割する。ガラス容器の第1のサブセットのメンバーをイオン交換し、特定のイオン交換温度（例えば、450等）についての50マイクロメートルの層深さに達するイオン交換時間を決定することによって、第1のサブセットの処理前交換パラメータ K_{50} が決定される。層深さおよび表面圧縮応力が、本明細書に記載されるように測定される。ガラス容器の第2のサブセットが、本明細書に記載されるように熱処理を受ける。その後、ガラス容器の第2のサブセットのメンバーをイオン交換し、ガラス容器の第1のサブセットと同じ条件下（即ち、イオン交換温度）で50マイクロメートルの層深さに達するイオン交換時間を決定することによって、第2のサブセットの処理後交換パラメータ K_{*50} が決定される。層深さおよび表面圧縮応力が、本明細書に記載されるように測定される。上述のように、本明細書に記載される実施形態において、処理後交換パラメータ K_{*50} は処理前交換パラメータ K_{50} より小さく、このことは、ガラス容器が、少なくとも、50マイクロメートルの層深さに達するのに要する時間に関して、改善されたイオン交換特性を有することを示している。

10

【0045】

本明細書に記載される熱処理は、ガラス物品の表面加水分解耐性を改善することも決定された。即ち、本明細書に記載される熱処理は、ガラス物品の処理後加水分解滴定値を、ガラス物品の処理前加水分解滴定値と比較して低下させる。（表面加水分解耐性の増加に対応する）加水分解滴定値の低下は、高々IOX上限閾値温度までのイオン交換温度におけるガラス物品のイオン交換後も、ガラス物品において持続する。

20

【0046】

具体的には、本明細書に記載される熱処理は、イオン交換処理を受ける前のガラスの仮想温度を下げることで決定された。この仮想温度の低下により、ガラスの構造緩和モードが活性化される温度が、IOX上限閾値温度より高い温度まで上昇する。その結果、イオン交換温度がIOX上限閾値温度を超えない限り、ガラスの表面加水分解耐性の改善が、イオン交換処理を通して維持される。一部の実施形態では、交換後加水分解滴定値（即ち、ガラス物品のイオン交換後の加水分解滴定値）は処理前加水分解滴定値および処理後加水分解滴定値より小さく、このことは、イオン交換処理を用いて、表面加水分解耐性を更に高めることができることを示している。

【0047】

本明細書に記載される実施形態において、ガラス物品の表面加水分解耐性の改善は、イオン交換温度が高々IOX上限閾値温度まで上昇すると共に減少し、この時点で、表面加水分解性能は、同じ熱処理を受けた、イオン交換されていないガラス物品の表面加水分解性能と比較して劣化する。イオン交換処理は、例えば、100% KNO_3 の溶融塩槽（または KNO_3 および $NaNO_3$ の混合塩槽）内において、5時間以下、または4.5時間以下の時間にわたって、約300～高々IOX上限閾値温度の範囲内の温度で、ガラス物品をイオン交換することによって行われ得る。本明細書に記載される実施形態において、IOX上限閾値温度は、約600以下（例えば約575以下、または約550以下等）であり得る。一部の実施形態では、IOX上限閾値温度は、約540以下（例えば約530以下、または約520以下等）であり得る。

30

40

【0048】

特定の理論に縛られることは望まないが、表面加水分解耐性（および化学的耐久性）の改善は、従来のガラス溶融および形成処理とは異なるルートを通して製造された、イオン交換後のカリウムが強化されたガラス表面から生じるものであると思われる。即ち、表面加水分解耐性の改善につながるのは、ガラス表面におけるカリウムの存在ではなく、カリウムが強化されたガラス表面がどのように形成されるかである。この熱処理手順およびイオン交換処理手順の組合せは、溶融および形成では生じさせることができない原子構造および化学的性質を生じ、従って、これらのルートを通して達成可能な特性とは異なる特性を生じる。従って、表面加水分解耐性および化学的耐久性の両方の改善は、熱処理の結果としてのガラスの熱履歴およびイオン交換処理に起因して生じる表面の構造、化学的性質

50

、および反応性の実際のばらつきの結果である。

【0049】

表面加水分解耐性の改善は、第1の組のガラス物品についての処理前加水分解滴定値を決定し、この値を、同じガラス組成から形成された第2の組のガラス物品が本明細書に記載される方法に従って処理された後に、第2の組のガラス物品についての処理後加水分解滴定値と比較することによって特徴づけられ得る。本明細書に記載される実施形態において、処理後加水分解滴定値は処理前加水分解滴定値より小さく、このことは、本明細書に記載される熱処理が、ガラス容器の表面加水分解耐性を改善することを示している。一部の実施形態では、交換後加水分解滴定値（即ち、ガラス物品のイオン交換後の加水分解滴定値）は、処理前加水分解滴定値および処理後加水分解滴定値より小さい。

10

【0050】

具体的には、表面加水分解耐性の改善を評価するために、形成されたときのままの条件における同じガラス組成を有する1組の同一のガラス物品（即ち、ガラス容器）を、各サブセットが等しい数のメンバーを有する第1のサブセットと第2のサブセットとにランダムに分割する。第1のサブセットおよび第2のサブセットの各々における容器の数は、USP < 660 > の表面処理試験に従った少なくとも1つの表面加水分解測定値を生じるのに十分なものである。例えば、3 mL のバイアルは、約 4.9 mL の液体を保持するので、50 mL の試験液を生じるには少なくとも11個のバイアルが必要であり、100 mL の試験液を生じるには少なくとも22個のバイアルが必要である。ガラス物品の第1のサブセットの処理前加水分解滴定値が、上述のようにUSP < 660 > に従って決定される。ガラス物品がガラス容器である場合には、USP < 660 > の「Surface Glass Test」が用いられる。ガラス物品が試験液を収容できない場合には、USP < 660 > の「Powdered Glass Test」が用いられる。ガラス容器の場合には、USP < 660 > に従って、1回の測定についての個々の溶液が貯められるので、第1のサブセットについての処理前加水分解滴定値は、第1のサブセット内の全てのガラス物品の平均加水分解値である。ガラス物品の第2のサブセットが、本明細書に記載されるように熱処理を受ける。その後、ガラス物品の第2のサブセット内の各ガラス物品についての加水分解滴定値をUSP < 660 > に従って決定することにより、第2のサブセットの処理後加水分解滴定値が決定される。ガラス容器の場合には、USP < 660 > に従って、1回の測定についての個々の溶液が貯められるので、第2のサブセットについての処理後加水分解滴定値は、第2のサブセット内の全てのガラス物品の平均加水分解値である。上述のように、処理後加水分解滴定値は処理前加水分解滴定値より小さく、このことは、ガラス物品が熱処理後に改善された表面加水分解性能を有することを示している。類似の試験プロトコルが、ガラス物品がイオン交換された後の交換後加水分解滴定値を決定するために用いられ得る。

20

30

【0051】

上記に基づき、本明細書に記載される熱処理は、ガラス物品のイオン交換性能および表面加水分解耐性を改善するために用いられ得ることを理解されたい。特に、本明細書に記載される熱処理は、所与のイオン交換温度において特定の層深さおよび表面圧縮応力を達成するために要するイオン交換時間を短縮し、それによって処理効率を高めて費用を低減するために用いられ得る。

40

【0052】

ガラス物品が受けた熱履歴は、ガラス物品の示差走査熱量測定（DSC）分析によって決定できる。DSC から得られたデータは、ガラス物品に施された熱処理を再構成するために用いられ得る。

【実施例】

【0053】

本明細書に記載される実施形態を、以下の実施例によって更に明らかにする。

【0054】

実施例 1

本明細書に記載される方法に従って熱処理されたガラスのイオン交換特性の改善を示す

50

ために、2つの異なるアルカリアルミノシリケートガラス組成（組成Aおよび組成B）から形成されたガラス管を異なる条件下で熱処理し、異なるイオン交換条件（時間および温度）についての処理前交換値および処理後交換値を決定した。組成Aは、76.8モル%の SiO_2 、6モル%の Al_2O_3 、11.6モル%の Na_2O 、0.1モル%の K_2O 、4.8モル%の MgO 、0.5モル%の CaO 、および0.2モル%の SnO_2 を含むものであった。組成Bは、76.3モル%の SiO_2 、6.35モル%の Al_2O_3 、11.67モル%の Na_2O 、0.02モル%の K_2O 、5.3モル%の MgO 、0.16モル%の CaO 、および0.2モル%の SnO_2 を含むものであった。具体的には、形成されたときのままの条件を表すために、延伸されたときのままの状態の熱履歴（高い仮想温度、低い密度）を有するガラス管を、受け取ったときのままの状態を用いた。同じ初期熱履歴の他の管を、ガラスのアニール温度付近の最大設定点を有する連続移動徐冷炉を通して熱処理した。ガラスが、アニール温度と歪点との間において制御された冷却速度で冷却される前の、合計徐冷時間の高々10%までが最大温度であった。温度が歪点より50を超えて低くなったら、サンプルを急速に室温まで冷却した。熱処理の持続時間および程度を系統的に変化させるために、幾つかの徐冷速度を用いた。他方の境界事例は、良好に断熱された箱形炉内でアニールされた管のサンプルとした。サンプルをアニール温度で約2時間保持した後、アニール温度と歪点との間において-0.1/分より低い速度で冷却した。

【0055】

様々な熱処理を受けたこれらの管のサンプルは、次に、100% KNO_3 の熔融塩槽内で様々な温度および時間でのイオン交換を受けた。時間は、典型的な拡散深さ（40 μm 、50 μm 、60 μm ）を括るよう選択された。次に、表面圧縮応力（CS、MPa）および圧縮層深さ（DOL、 μm ）を決定するために、FSM-6000LEを用いて応力場を測定した。次に、同等のDOL（即ち50 μm ）における結果を補間するために、これらの測定の結果を平均し、モデル化した。これらの結果を、これらの条件について同等のDOLおよび圧縮応力を達成するためのイオン交換時間とした。

【0056】

図3Aは、熱履歴の関数としての（0時間＝熱処理されていない）、特定の深さまでイオン交換するための時間のばらつきをグラフで示す。このデータは、50 μm のDOLに対する補間およびその条件セットについてのCSを表す。これらの線は指数近似であり、完全アニール（水平の線）に漸近する。実線（および塗り潰された符号）は組成Aについてのものであり、破線（および塗り潰されていない符号）は組成Bについてのものである。このデータは、イオン交換温度を450 から530 まで上昇させるにつれて、イオン交換時間が短縮されることを示している。

【0057】

このデータは、同等のまたは短縮されたイオン交換時間を有する同等のまたはより良好な製品属性の領域のアウトラインを示すために用いられ得る。これは、同等のまたは低減されたイオン交換コストを有する処理空間の領域を表すものである。図3Bは、任意の条件セット（25分間の熱処理、450 で6.5時間にわたるイオン交換）に対する属性およびイオン交換空間について、「同等または良好」であるものとして識別された領域を示す。図3Bは、イオン交換温度および熱処理時間を変えることによって、等しいまたはより短いイオン交換時間で達成できる改善された属性（より大きいCSまたはより大きいDOL）の大きな領域があることを示すものである。これら2つの領域は、異なるガラス組成についての有利な処理空間を示す。

【0058】

図3Aのデータの別の解釈方法は、熱処理のコストに対するイオン交換のコストを検討することである。一般的に、イオン交換処理の時間当たりのコストは、熱処理のコストよりも高い。しかし、説明の目的で、図3Cは、等しいコストベースの（即ち、1時間のイオン交換コストが1時間の熱処理と同じ）イオン交換処理および熱処理を示している。図3Cにおいて、斜めの線は、同等の合計処理時間を表している。即ち、1つの線上にある

10

20

30

40

50

処理は、同等のコストを有することになる。図3Bと図3Cとを重ねると、同等のまたは有利な処理属性を有し且つ全体的な処理（イオン交換および熱処理）コストが低減された処理空間の領域が識別される。これらの線は、全体的なコストを最小化する方法も識別し、傾いた線は、図3C中の領域の曲率の接線である。

【0059】

実施例2

本明細書に記載される実施形態に従った熱処理プロファイルは、一般的に、加熱の傾斜、保持時間、アニール温度と歪点との間における初期冷却速度、および最終的な冷却速度の4つの異なるセグメントで構成される。一般的に、加熱の傾斜率は炉の能力およびガラスの厚さによって制限される。薄いガラス物品（2mm厚未満）については、100K/分より高い加熱速度が一般的であるが、この加熱速度は、ガラス温度が $0.85 * T_g$ （ガラス転移温度）より高くなるまでは熱履歴に影響しない。この加熱の傾斜は、物品の温度を高々 $T_{anneal} + 5$ の温度まで上昇させる。保持時間は、変形を生じずにガラス物品内の応力を除去するために要する時間である。薄いガラス物品（2mm厚未満）については、保持時間は一般的に「分」台である。しかし、部品の厚さが増すと、保持時間も増加する。保持時間の最後には、存在していたいかなる応力も除去されているべきである。次に、ガラス物品は制御された速度で約 $(T_{anneal} + 5)$ から約 $(T_{strain} - 50)$ まで冷え始める。冷却速度が低いほど、得られるガラス物品の仮想温度が低くなる。ガラスが歪点より低い温度まで十分に冷却されると、応力および構造緩和の率は十分に抑制され、室温に達するためのより高い冷却速度が可能になる。

【0060】

最初の加熱工程および最後の冷却工程は、ガラスの熱履歴には大きく影響せず、最も重要なのは、保持時間および初期冷却速度の相対的な影響を理解することである。1つの設定された時間にわたって様々な処理温度で熱処理を行い、次に、同じ速度で冷却を行うことによって、これらの効果を分離するための実験を設計した。図4Aは、この熱サイクルの模式図を示す。図4Bは、最大アニール温度の関数としての交換パラメータ（即ち、50 μ mの深さまでの交換時間）を示す。図4Bのデータは、選択された特定の冷却速度（約1~5 /分）について、イオン交換属性に影響がなかったことを示している。このことは、熱履歴が、熱サイクルの保持部分ではなく、サイクルの冷却速度部分によって確立されることを示している。

【0061】

実施例3

ガラス物品に対する様々な熱処理の効果（または効果がないこと）を評価するために、2つの異なるアルカリアルミノシリケートガラス組成（上述の組成Aおよび組成B）から形成されたガラス容器（3mLのガラスバイアル）についての、それぞれ異なるイオン交換状態（即ち、異なるイオン交換時間およびイオン交換温度）およびイオン交換前のそれぞれ異なる熱処理条件に対する処理前加水分解滴定値および処理後加水分解滴定値を決定した。比較の目的で、2つのボロシリケートガラス組成（ボロシリケートAおよびボロシリケートB）から形成されたガラス容器（3mLのガラスバイアル）についての処理前加水分解滴定値および処理後加水分解滴定値も決定した。

【0062】

具体的には、2つの異なるアルカリアルミノシリケートガラス組成から形成された3mLのガラス容器の個々の母集団は、以下の熱処理を受けた。母集団1には熱処理を行わず、母集団2にはBF熱処理（ $T_{anneal} + 10$ で約20分間の全体的な処理時間で行われる連続的な徐冷）を行い、母集団3には120熱処理（ $T_{anneal} - 15$ で約120分間の全体的な処理時間で行われる連続的な徐冷）を行い、母集団4には完全アニール（ $(T_{anneal} + 5)$ と $(T_{strain} - 50)$ との間において0.25 /分の冷却速度）を行った。その後、各母集団のサブ母集団を以下の条件下でイオン交換した。イオン交換なし、450で5時間にわたるイオン交換、450で11時間にわたるイオン交換、490で2時間にわたるイオン交換、490で5時間にわたる

イオン交換、530 で0.75時間にわたるイオン交換、および530 で2時間にわたるイオン交換。その後、USP < 660 > の「Surface Glass Test」に従って、各サブ母集団についての加水分解滴定値を決定した。

【0063】

図5は、(加水分解滴定値によって示される)表面加水分解耐性が、熱履歴およびイオン交換処理条件と共にどのように変化するかを示す。無地の棒は、組成Aから形成されたガラス容器を示し、その隣のストライプの棒は、組成Bから形成されたガラス容器を示す。図5は、形成されたときのままの条件(熱処理またはイオン交換されていない(NIX))におけるガラス容器が、約1.6~1.7mLの比較的高い加水分解滴定値を有し、加水分解滴定値が熱処理時間の増加と共に減少したことを示している。このデータは、加水分解滴定値がイオン交換温度の上昇と共に増加したことも示している。更に、このデータは、中間熱処理について、加水分解処理値が530 のアニール温度において増加したことを示しており、このことは、これらのガラス組成についてのIOX上限閾値温度が約530 であったことを示している。

10

【0064】

要約すると、これらのバイアル母集団のイオン交換は、SHR性能の改善(および劣化)の様々な状態を示している。最も低いイオン交換温度(提示されているデータでは450 であるが、より低い温度も可能である)において、イオン交換されていないガラス容器とイオン交換されたガラス容器との間での表面加水分解耐性の最も大きな改善が観察された。更に、完全アニールされた熱履歴を低温イオン交換処理と結合すると、全体的に、最良のSHR性能に対応する最も低い加水分解滴定値を生じる。中間熱処理条件については、SHR性能の僅かな改善も同様に観察される。このデータは、イオン交換に際してのSHR性能の改善が、イオン交換温度の上昇と共に減少することも示している。例えば、490 で行われたイオン交換は、類似の熱履歴のイオン交換されていないバイアルと比較して改善されたSHR性能を生じるが、より低いイオン交換温度と比較すると劣化したSHR性能を生じる。同様に、530 で行われたイオン交換は、より低いイオン交換温度と比較して、およびイオン交換されていないガラス容器に対しても、SHR性能が更に劣化している。

20

【0065】

実施例4

(DIN 12116およびISO 695に従って決定された)化学的耐久性を評価するために、アルカリアルミノシリケートガラス組成物をそれぞれ異なる量の(量を増加させた)カリウムと共に溶解した。カリウムの増量は、それに対応するナトリウムの濃度を減らすことによって達成された。DIN 12116およびISO 695に従って化学的耐久性を決定した。

30

【0066】

図6は、イオン交換を行っていない溶解されたときのままの状態のガラス組成物の関数としての、DIN 12116およびISO 695に従った化学的耐久性を示す。このデータは、カリウム含量の増加と共に耐久性が低下する(即ち、重量損失値がより高くなる)ことを示している。このことは、イオン交換の際の化学的性質の変化それ自体は、イオン交換されていないガラス物品とイオン交換されたガラス物品との間で観察された化学的耐久性の改善には関与しないことを示している。実際、このデータは、イオン交換後の化学的耐久性は、カリウム含有ガラスの耐久性の低下に起因して、イオン交換前よりも悪化するはずであることを示唆している。

40

【0067】

実施例5

構造緩和に対する冷却速度の効果を評価するために、同じアルカリアルミノシリケートガラス組成(上述の組成A)の2つのサンプルを同じ加熱速度で加熱し、次に、異なる速度で、歪点を通るよう冷却した。次に、これらのサンプルを示差走査熱量測定(DSC)によって分析した。

50

【0068】

図7は、同じ加熱速度(10K/分)で分析された2つのサンプルについてのDSC加熱スキャンを示す。この結果は、熱処理されていないサンプルには、550 を超える歪点および615 を超えるアニール点を有しているにも関わらず、遥かに低い温度において大きな緩和モードが存在することを示している。このデータは、これらのモードの一部がイオン交換温度(450)付近の温度まで延びていることも示している。このことは、これらの(450 より高い)温度でイオン交換された熱処理されていないサンプルについては、イオン交換処理中に生じる大きな構造緩和があり、その結果として、熱処理されたガラス物品と比較してガラスの特性が変わることを意味する。即ち、このガラス物品は、イオン交換温度において生じる構造緩和に起因して、イオン交換の際に同じ圧縮応力を保持しない。

10

【0069】

特許請求される主題の趣旨および範囲から逸脱することなく、本明細書に記載された実施形態に対して様々な変形および変更が行われ得ることが、当業者には自明であろう。従って、本明細書は、添付の特許請求の範囲およびそれらの等価物の範囲内である、本明細書に記載された実施形態の様々な変形および変更を網羅することが意図される。

【0070】

以下、本発明の好ましい実施形態を項分け記載する。

【0071】

実施形態1

20

ガラス物品を熱処理する方法において、

ガラス物品を、該ガラス物品のアニール温度に等しい処理温度 ± 15 に5分間以上の保持時間にわたって保持する工程と、

前記ガラス物品を、前記ガラス物品の冷却後の密度が 0.003 g/cc 以上となるように、 0 /分より低く且つ -20 /分より高い第1の冷却速度 CR_1 で、前記処理温度から前記ガラス物品の歪点を通るよう冷却する工程と、

前記ガラス物品を、前記歪点より低い温度から、 $|CR_2| > |CR_1|$ である第2の冷却速度 CR_2 で冷却する工程と

を含むことを特徴とする方法。

【0072】

30

実施形態2

前記第1の冷却速度 CR_1 が約 -1 /分 \sim 約 -10 /分である、実施形態1記載の方法。

【0073】

実施形態3

前記保持時間が15分間以下である、実施形態1記載の方法。

【0074】

実施形態4

前記処理温度が、前記アニール温度から該アニール温度より 10 高い温度までの範囲内である、実施形態1記載の方法。

40

【0075】

実施形態5

前記ガラス物品が、前記第2の冷却速度 CR_2 で室温まで冷却される、実施形態1記載の方法。

【0076】

実施形態6

前記ガラス物品を、 $|HR_1| > |CR_1|$ である第1の加熱速度 HR_1 で前記処理温度まで加熱する最初の工程を更に含む、実施形態1記載の方法。

【0077】

実施形態7

50

前記ガラス物品が、約 0.3 時間～約 3 時間にわたって前記第 1 の冷却速度 CR_1 で冷却される、実施形態 1 記載の方法。

【0078】

実施形態 8

前記ガラス物品が、約 0.5 時間～約 1 時間にわたって前記第 1 の冷却速度 CR_1 で冷却される、実施形態 1 記載の方法。

【0079】

実施形態 9

前記第 1 の冷却速度 CR_1 が一定である、実施形態 1 記載の方法。

【0080】

実施形態 10

前記ガラス物品が、熱処理前に処理前交換パラメータ K_{50} を有し、熱処理後に処理後交換パラメータ K_{*50} を有し、前記 K_{50} が前記 K_{*50} より大きい、実施形態 1 記載の方法。

【0081】

実施形態 11

前記ガラス物品が、熱処理前に処理前加水分解滴定値を有し、熱処理後に処理後加水分解滴定値を有し、前記処理前加水分解滴定値が前記処理後加水分解滴定値より大きい、実施形態 1 記載の方法。

【0082】

実施形態 12

前記ガラス物品を、前記第 2 の冷却速度 CR_2 での冷却後に、 KNO_3 を含む溶融塩槽内でイオン交換する工程を更に含む、実施形態 1 記載の方法。

【0083】

実施形態 13

前記ガラス物品が約 530 以下の温度でイオン交換される、実施形態 12 記載の方法。

【0084】

実施形態 14

前記ガラス物品が、熱処理前に処理前加水分解滴定値を有し、熱処理後に処理後加水分解滴定値を有し、イオン交換後に交換後加水分解滴定値を有し、前記処理前加水分解滴定値が前記処理後加水分解滴定値より大きく、前記処理後加水分解滴定値が前記交換後加水分解滴定値より大きい、実施形態 12 記載の方法。

【0085】

実施形態 15

ガラス物品を熱処理する方法において、

熱処理前に処理前交換パラメータ K_{50} を有するガラス物品を、該ガラス物品のアニール温度に等しい処理温度 ± 15 に 5 分間以上であり且つ 15 分間以下の保持時間にわたって保持する工程と、

前記ガラス物品を、前記処理温度から前記ガラス物品の歪点を通るよう、0 /分より低く且つ -20 /分より高い第 1 の冷却速度 CR_1 で冷却する工程と、

熱処理後に前記 K_{50} より小さい処理後交換パラメータ K_{*50} を有する前記ガラス物品を、前記歪点より低い温度から、 $|CR_2| > |CR_1|$ である第 2 の冷却速度 CR_2 で冷却する工程と

を含むことを特徴とする方法。

【0086】

実施形態 16

前記第 1 の冷却速度 CR_1 が約 -1 /分～約 -10 /分である、実施形態 15 記載の方法。

【0087】

10

20

30

40

50

実施形態 17

前記処理温度が、前記アニール温度から該アニール温度より 10 高い温度までの範囲内である、実施形態 15 記載の方法。

【0088】

実施形態 18

前記ガラス物品を、 $|HR_1| > |CR_1|$ である第 1 の加熱速度 HR_1 で前記処理温度まで加熱する最初の工程を更に含む、実施形態 15 記載の方法。

【0089】

実施形態 19

前記ガラス物品が、熱処理前に処理前加水分解滴定値を有し、熱処理後に処理後加水分解滴定値を有し、前記処理前加水分解滴定値が前記処理後加水分解滴定値より大きい、実施形態 15 記載の方法。

10

【0090】

実施形態 20

前記ガラス物品を、前記第 2 の冷却速度 CR_2 での冷却後に、 KNO_3 を含む熔融塩槽内でイオン交換する工程を更に含む、実施形態 15 記載の方法。

【0091】

実施形態 21

前記ガラス物品が約 530 以下の温度でイオン交換される、実施形態 20 記載の方法。

20

【0092】

実施形態 22

前記ガラス物品が、熱処理前に処理前加水分解滴定値を有し、熱処理後に処理後加水分解滴定値を有し、イオン交換後に交換後加水分解滴定値を有し、前記処理前加水分解滴定値が前記処理後加水分解滴定値より大きく、前記処理後加水分解滴定値が前記交換後加水分解滴定値より大きい、実施形態 20 記載の方法。

【図1A】

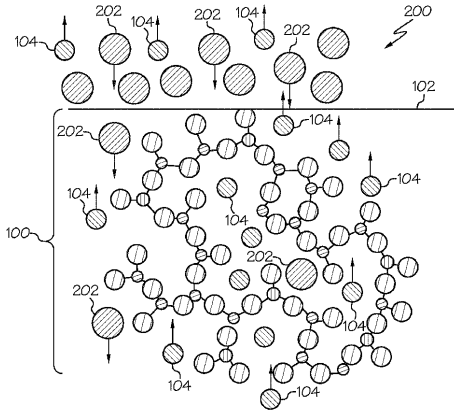


FIG. 1A

【図1B】

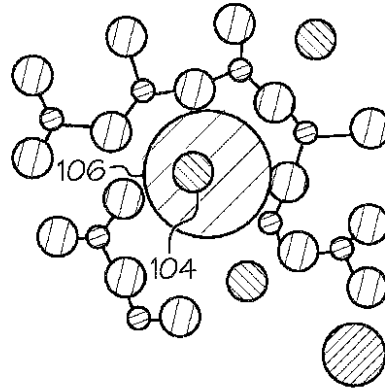


FIG. 1B

【図1C】

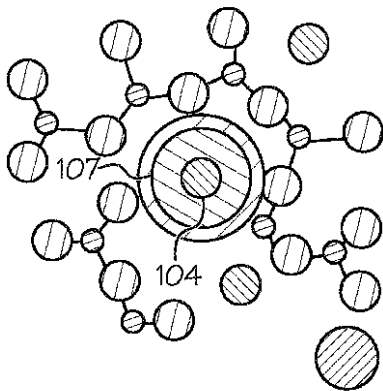
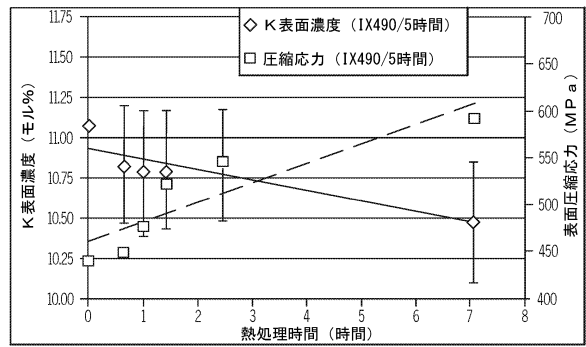
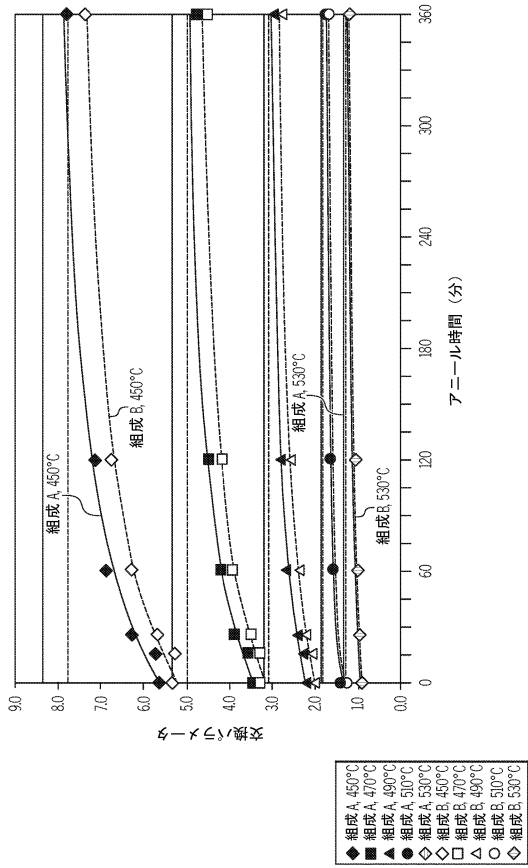


FIG. 1C

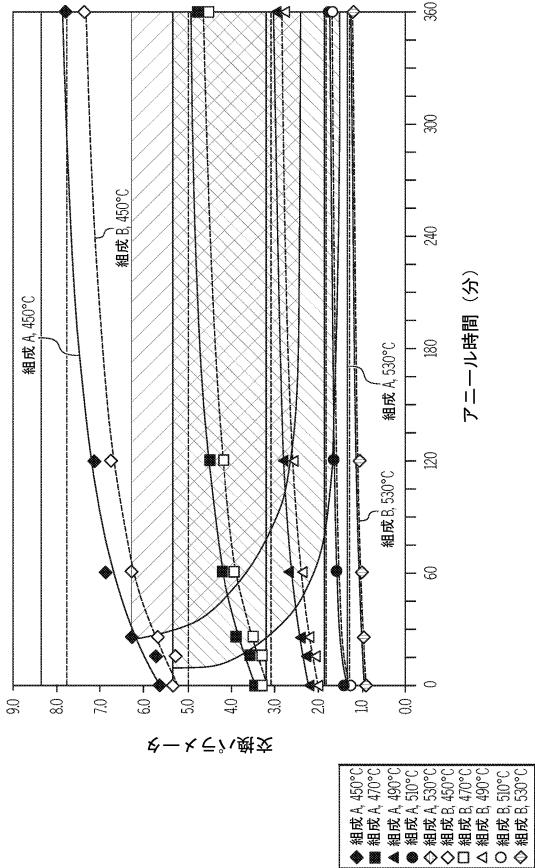
【図2】



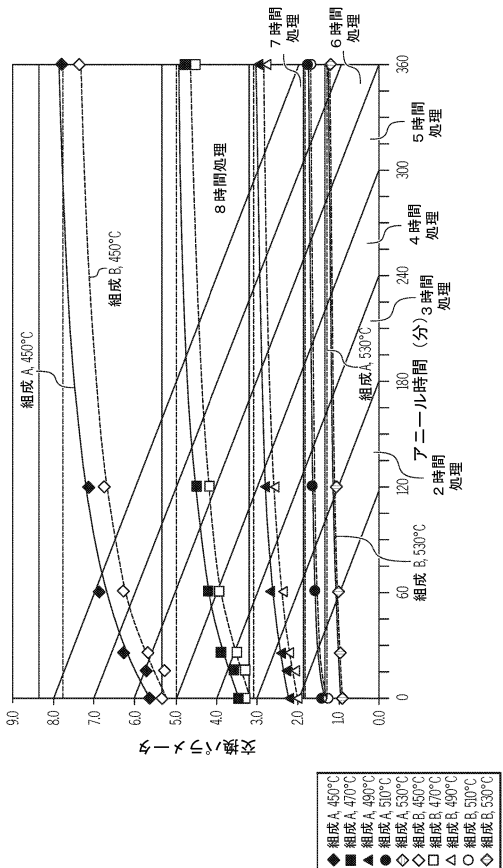
【図 3 A】



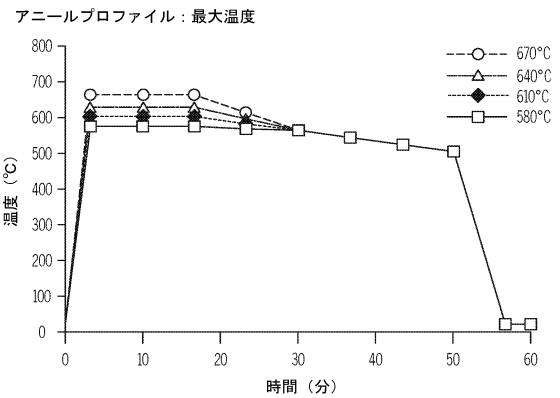
【図 3 B】



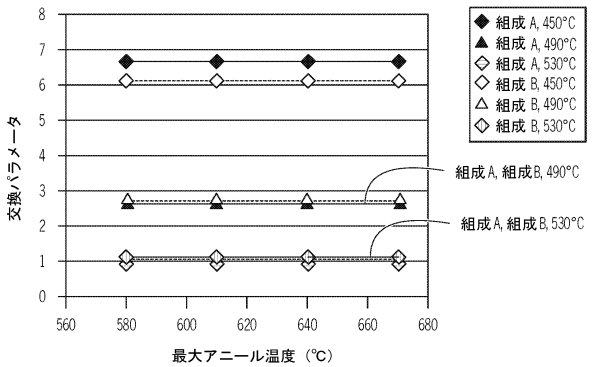
【図 3 C】



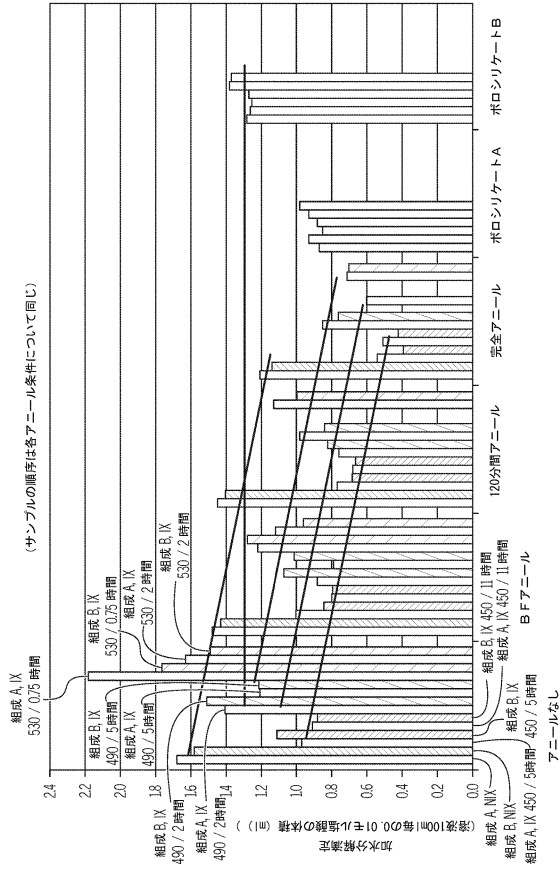
【図 4 A】



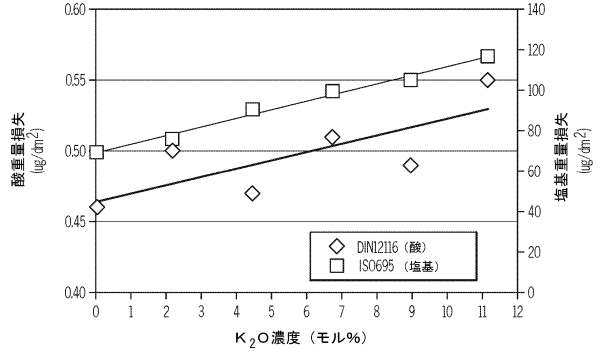
【図 4 B】



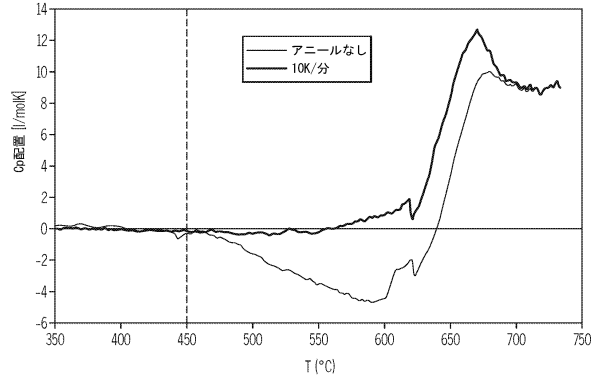
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

- (72)発明者 モリス, ステファニー リン
アメリカ合衆国 ノースカロライナ州 28411 ウィルミントン パットナム ドライヴ 3
09
- (72)発明者 ショート, ロバート アンソニー
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14870 ペインテッド ポスト ジャックリール ドライ
ヴ 8
- (72)発明者 ティエッジ, スティーヴン アルヴィン
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14858 リンドリー チャーチ クリーク ロード 97
69

審査官 若土 雅之

- (56)参考文献 特開2003-040634(JP, A)
特開2013-173668(JP, A)
特表2013-542164(JP, A)
特表2014-501214(JP, A)
国際公開第2013/063238(WO, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C03B 23/00-35/26
40/00-40/04