

(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2019-151532

(P2019-151532A)

(43) 公開日 令和1年9月12日(2019.9.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C03C 21/00 (2006.01)</b>	C03C 21/00 101	3J701
<b>C03C 3/083 (2006.01)</b>	C03C 3/083	4G059
<b>F16C 33/32 (2006.01)</b>	F16C 33/32	4G062

審査請求 未請求 請求項の数 15 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2018-39381 (P2018-39381)  
 (22) 出願日 平成30年3月6日 (2018.3.6)

(71) 出願人 000232243  
 日本電気硝子株式会社  
 滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号  
 (72) 発明者 田中 敦  
 滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電  
 気硝子株式会社内  
 (72) 発明者 川本 浩佑  
 滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電  
 気硝子株式会社内  
 Fターム(参考) 3J701 BA09 BA10 EA80 FA15 XB03  
 XB14 XB31  
 4G059 AA20 AB03 AC16 HB03 HB14  
 HB23

最終頁に続く

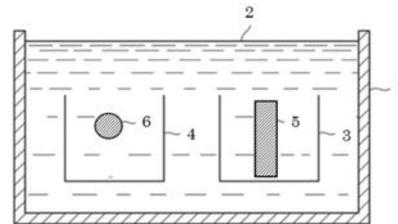
(54) 【発明の名称】 強化ガラス球の製造方法

(57) 【要約】

【課題】強化ガラス球の応力状態を適切に管理しうる方法を提案する。

【解決手段】本発明の強化ガラス球の製造方法は、強化用ガラス球をイオン交換処理して強化ガラス球を得る強化ガラス球の製造方法であって、強化用ガラス球の直径の±20%以内の板厚を有する強化用ガラス板を、強化用ガラス球と同一のイオン交換溶液に浸漬させてイオン交換処理することを特徴とする。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

強化用ガラス球をイオン交換処理して強化ガラス球を得る強化ガラス球の製造方法であって、

強化用ガラス球の直径の $\pm 20\%$ 以内の板厚を有する強化用ガラス板を、強化用ガラス球と同一のイオン交換溶液に浸漬させてイオン交換処理することを特徴とする強化ガラス球の製造方法。

## 【請求項 2】

強化用ガラス球をイオン交換処理して強化ガラス球を得る強化ガラス球の製造方法であって、

強化用ガラス球の表面粗さ  $R_a$  の $\pm 20\%$ 以内の表面粗さ  $R_a$  を有する強化用ガラス板を、強化用ガラス球と同一のイオン交換溶液に浸漬させてイオン交換処理することを特徴とする強化ガラス球の製造方法。

## 【請求項 3】

強化用ガラス球と同一条件でアニールされた強化用ガラス板を使用することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の強化ガラス球の製造方法。

## 【請求項 4】

強化用ガラス球と強化用ガラス板が、徐冷点から歪点までの温度域を  $0.2$  /分以上  $200$  /分以下の冷却速度で冷却する条件でアニールされていることを特徴とする請求項 1 ~ 3 の何れかに記載の強化ガラス球の製造方法。

## 【請求項 5】

強化用ガラス球と強化用ガラス板を  $100$  以上の温度に熱処理した後、イオン交換処理を行うことを特徴とする請求項 1 ~ 4 の何れかに記載の強化ガラス球の製造方法。

## 【請求項 6】

イオン交換処理を、 $350$  以上、且つ強化ガラス球の歪点以下の温度で行うことを特徴とする請求項 1 ~ 5 の何れかに記載の強化ガラス球の製造方法。

## 【請求項 7】

強化用ガラス板の板厚が、 $3 \sim 100$  mmであることを特徴とする請求項 1 ~ 6 の何れかに記載の強化ガラス球の製造方法。

## 【請求項 8】

強化用ガラス球の表面処理方法と同じ方法で処理した強化用ガラス板を使用することを特徴とする請求項 1 ~ 7 の何れかに記載の強化ガラス球の製造方法。

## 【請求項 9】

強化用ガラス球及び強化用ガラス板の表面が、何れも研磨面である又は何れも化学エッチング面であることを特徴とする請求項 1 ~ 8 の何れかに記載の強化ガラス球の製造方法。

## 【請求項 10】

得られる強化ガラス板の圧縮応力層の圧縮応力値が  $50$  MPa 以上、且つ圧縮応力深さが  $10 \mu\text{m}$  以上となる条件で、強化用ガラス球をイオン交換処理することを特徴とする請求項 1 ~ 9 の何れかに記載の強化ガラス球の製造方法。

## 【請求項 11】

強化用ガラス球の液相粘度が  $10^4 \cdot 0$  dPa $\cdot$ s 以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 10 の何れかに記載の強化ガラス球の製造方法。

## 【請求項 12】

強化ガラス球を駆動装置の転動体に用いることを特徴とする請求項 1 ~ 11 の何れかに記載の強化ガラス球の製造方法。

## 【請求項 13】

イオン交換処理後に、強化ガラス板の圧縮応力層の圧縮応力値及び / 又は圧縮応力深さを測定する工程と、測定した強化ガラス板の圧縮応力層の圧縮応力値及び / 又は圧縮応力深さに基づき、強化ガラス球の圧縮応力層の圧縮応力値及び / 又は圧縮応力深さを管理す

10

20

30

40

50

る工程とを有することを特徴とする請求項 1 ~ 1 2 の何れかに記載の強化ガラス球の製造方法。

【請求項 1 4】

強化ガラス板の圧縮応力層の圧縮応力値及び / 又は圧縮応力深さの測定結果に基づき、イオン交換処理条件を変更する工程を有することを特徴とする請求項 1 3 に記載の強化ガラス球の製造方法。

【請求項 1 5】

強化用ガラス球をイオン交換処理して強化ガラス球を得る強化ガラス球の製造方法であって、

同一のイオン交換溶液に浸漬させてイオン交換処理した強化ガラス板の圧縮応力層の圧縮応力値及び / 又は圧縮応力深さの測定結果に基づき、強化用ガラス球のイオン交換処理条件を決定し、

強化ガラス球の圧縮応力層の圧縮応力値及び / 又は圧縮応力深さを制御することを特徴とする強化ガラス球の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、強化ガラス球の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

絶縁性が要求される用途に用いられる転動体には、窒化珪素や炭化珪素等の非酸化物系セラミックが広く使用されている。(特許文献 1) これらは、絶縁性が高く、高強度であるというメリットを有するが、その一方で、球形状に加工し難いというデメリットを有する。

【0003】

そこで、非酸化物系セラミック系に替わる材料として、ガラスが着目されている。ガラスは絶縁材料であり、更に成形性、加工性が良好である。しかし、ガラスは脆性材料であるため、転動体を使用する場合には、高速回転や高摩擦、高荷重等の過酷な条件で破損する虞がある。そこで、ガラスの機械的強度を高めるために、ガラスをイオン交換処理することにより、圧縮応力層を形成する方法がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2017 - 015147 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

ところで、強化ガラス球を転動体用途にした場合、圧縮応力層の圧縮応力値 (CS) や圧縮応力深さ (DOL) をそれぞれ適切な範囲に規制しないと、転動時に破損し易くなるため、それらを厳密に管理することが求められる。

【0006】

具体的には、所望の圧縮応力値 (CS) 及び圧縮応力深さ (DOL) を示すような圧縮応力層を精密に形成するために、強化ガラス球の圧縮応力層をより精度良く計測し、かつ適切に管理することが求められている。

【0007】

強化ガラスが板状の場合は、表面応力計による干渉縞の観察が容易であるが、強化ガラスが曲面を有する場合は、曲面に存在する圧縮応力層の圧縮応力値 (CS) や圧縮応力深さ (DOL) を適切に測定することは極めて困難である。更に、仮に平板形状のガラスを用いてこれらを見積もる場合でも、球形状のガラスと平板形状のガラスは、異なる製造工程を経て製造されるため、強化ガラス球の圧縮応力値 (CS) や圧縮応力深さ (DOL)

10

20

30

40

50

を、適切に管理することは困難であると考えられてきた。

【0008】

本発明は、上記事情に鑑みなされたものであり、強化ガラス球の応力状態を適切に管理しうる方法を創案することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者等は、鋭意検討を行った結果、第一に、強化用ガラス球と強化用ガラス板を同一のイオン交換溶液に浸漬させてイオン交換処理することにより、強化ガラス球と強化ガラス板に同様の圧縮応力層を形成させることが可能であることを見出した。特に、強化用ガラス球の直径と強化用ガラス板の板厚（すなわち、対向する表面同士の間隔のうち最も短い距離）との関係や強化用ガラス球の表面粗さ  $R_a$  と強化用ガラス板の表面粗さ  $R_a$  との関係とを厳密に規制することにより、強化ガラス球の圧縮応力値（CS）や圧縮応力深さ（DOL）を強化ガラス板の圧縮応力値（CS）や圧縮応力深さ（DOL）から精度よく推定できることを見出し、本発明として提案するものである。

10

【0010】

すなわち、本発明の強化ガラス球の製造方法は、強化用ガラス球をイオン交換処理して強化ガラス球を得る強化ガラス球の製造方法であって、強化用ガラス球の直径の $\pm 20\%$ 以内の板厚を有する強化用ガラス板を、強化用ガラス球と同一のイオン交換溶液に浸漬させてイオン交換処理することを特徴とする。なお、圧縮応力層の圧縮応力値（CS）や圧縮応力深さ（DOL）は、表面応力計（例えば折原製作所 F S M - 6 0 0 0）で観察される干渉縞の本数とその間隔から算出することが可能である。

20

【0011】

本発明の強化ガラス球の製造方法では、まず、強化用ガラス球と強化用ガラス板を同一のイオン交換溶液に浸漬させてイオン交換処理することによって、同様の圧縮応力層を得易くしている。更に、強化用ガラス板の板厚を強化用ガラス球の直径の $\pm 20\%$ 以内に規制することで、両者の圧縮応力層を精密に合わせることが可能になる。また、得られる強化ガラス板の圧縮応力値（CS）と圧縮応力深さ（DOL）を測定することにより、強化ガラス球の圧縮応力値（CS）と圧縮応力深さ（DOL）を精度良く推定できるため、より適切に強化ガラス球の品質を管理することができる。

30

【0012】

また、本発明の強化ガラス球の製造方法は、強化用ガラス球をイオン交換処理して強化ガラス球を得る強化ガラス球の製造方法であって、強化用ガラス球の表面粗さ  $R_a$  の $\pm 20\%$ 以内の表面粗さ  $R_a$  を有する強化用ガラス板を、強化用ガラス球と同一のイオン交換溶液に浸漬させてイオン交換処理することを特徴とする。なお、表面粗さ  $R_a$  は、SEM I D 7 - 9 7 「F P D ガラス基板の表面粗さの測定方法」に準拠した方法で測定可能である。このようにすることで、両者の圧縮応力層を精密に合わせることが可能になる。また、得られる強化ガラス板の圧縮応力値（CS）と圧縮応力深さ（DOL）を測定することにより、強化ガラス球の圧縮応力値（CS）と圧縮応力深さ（DOL）を精度良く推定できるため、より適切に強化ガラス球の品質を管理することができる。

40

【0013】

本発明の強化ガラス球の製造方法は、強化用ガラス球と同一条件でアニールされた強化用ガラス板を使用することが好ましい。一般に、球形状のガラスと、平板形状のガラスは、異なる工程を経て製造されるものの、成形後に同一条件でアニールすることにより、強化ガラス球と強化ガラス板の熱履歴を同等にできる。イオン交換処理に供する強化用ガラス球と強化用ガラス板の熱履歴を同等にすることにより、強化後の圧縮応力値（CS）と圧縮応力深さ（DOL）の値を合わせることが容易になる。

【0014】

本発明の強化ガラス球の製造方法は、強化用ガラス球と強化用ガラス板が、徐冷点から歪点までの温度域を  $0.2$  /分以上  $200$  /分以下の冷却速度で冷却する条件でアニールされていることが好ましい。このようにすることで、両者の熱履歴をより同等にでき

50

る。また、アニール条件の中でも、特に徐冷点から歪点までの温度域を管理することで、強化用ガラス球と強化用ガラス板の熱履歴をより精密に合わせることが可能になる。

【0015】

本発明の強化ガラス球の製造方法は、強化用ガラス球と強化用ガラス板を100以上の温度に熱処理した後、イオン交換処理を行うことが好ましい。これにより、ガラスが熱衝撃によって破損する事態を防ぐことができる。

【0016】

本発明の強化ガラス球の製造方法は、イオン交換処理を、350以上、且つ強化ガラス球の歪点以下の温度で行うことが好ましい。このようにすると、ガラスを熱変形させることなくイオン交換処理の効果を十分に発揮でき、ガラスの強度が向上する。

10

【0017】

本発明の強化ガラス球の製造方法は、強化用ガラス板の板厚が、3~100mmであることが好ましい。このようにすることで、強化ガラス球が大型化しても、強化ガラス球の品質を適正に管理することができる。また、強化ガラス板が破損し難くなる。

【0018】

本発明の強化ガラス球の製造方法は、強化用ガラス球の表面処理方法と同じ方法で処理した強化用ガラス板を使用することが好ましい。このようにすることで、強化用ガラス球と強化用ガラス板の表面状態を同じにできるため、イオン交換時の挙動も同様にし易い。これにより、強化ガラス球の圧縮応力値(CS)と圧縮応力深さ(DOL)をより精度良く推定することが可能になる。

20

【0019】

本発明の強化ガラス球の製造方法は、強化用ガラス球及び強化用ガラス板の表面が、何れも研磨面である又は何れも化学エッチング面であることが好ましい。強化用ガラス球の表面を研磨面又は化学エッチング面にした場合は、強化用ガラス板の表面も研磨面又は化学エッチング面とすることで、イオン交換時の挙動を同様にし易い。これにより、強化ガラス球の圧縮応力値(CS)と圧縮応力深さ(DOL)をより精度良く推定することが可能になる。

【0020】

本発明の強化ガラス球の製造方法は、得られる強化ガラス板の圧縮応力層の圧縮応力値(CS)が50MPa以上、且つ圧縮応力深さ(DOL)が10 $\mu$ m以上となる条件で、強化用ガラス球をイオン交換処理することが好ましい。このようにすることで、強化ガラス球の強度を向上させることが可能になり、様々な用途に用い易くなる。例えば、ガラス転動体としても好適である。

30

【0021】

本発明の強化ガラス球の製造方法は、強化用ガラス球の液相粘度(液相温度における粘度)が10<sup>4</sup>・<sup>0</sup>dPa・s以上であることが好ましい。球形状のガラスを成形する場合、例えば、液滴成型法が考えられる。液相粘度を上記のように規制することで、液滴成型法を適用し易くなる。

【0022】

本発明の強化ガラス球の製造方法は、強化ガラス球を駆動装置の転動体に用いることが好ましい。

40

【0023】

本発明の強化ガラス球の製造方法は、イオン交換処理後に、強化ガラス板の圧縮応力層の圧縮応力値(CS)及び/又は圧縮応力深さ(DOL)を測定する工程と、測定した強化ガラス板の圧縮応力層の圧縮応力値(CS)及び/又は圧縮応力深さ(DOL)に基づき、強化ガラス球の圧縮応力層の圧縮応力値(CS)及び/又は圧縮応力深さ(DOL)を管理する工程とを有することが好ましい。

【0024】

本発明の強化ガラス球の製造方法は、強化ガラス板の圧縮応力層の圧縮応力値(CS)及び/又は圧縮応力深さ(DOL)の測定結果に基づき、イオン交換処理条件を変更する

50

工程を有することが好ましい。

【0025】

本発明の強化ガラス球の製造方法は、同一のイオン交換溶液に浸漬させてイオン交換処理した強化ガラス板の圧縮応力層の圧縮応力値（CS）及び/又は圧縮応力深さ（DOL）の測定結果に基づき、強化用ガラス球のイオン交換処理条件を決定し、強化ガラス球の圧縮応力層の圧縮応力値（CS）及び/又は圧縮応力深さ（DOL）を制御することを特徴とする。

【0026】

このようにすることで、強化用ガラス板を使用することなく、すなわち強化ガラス球のみをイオン交換処理した場合でも、所望の強化特性を有する強化ガラス球を得ることができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0027】

【図1】本発明の強化ガラス球の製造方法の一例を示す断面概念図である。

【発明を実施するための形態】

【0028】

本発明の強化ガラス球の製造方法は、まず、強化用ガラス球と強化用ガラス板を用意する。強化用ガラス球と強化用ガラス板は、例えば、所定のガラス組成になるように調合したガラス原料をガラス溶融炉にて溶融、清澄した後、所望の形状で成形し、徐冷することで得ることができる。なお、強化用ガラス球と強化用ガラス板のガラス組成や特性は、略

20

【0029】

本発明の強化ガラス球の製造方法の一態様として、強化用ガラス球の直径と強化用ガラス板の板厚の関係を規制する。このようにすることで、熱処理を行った際にガラス内部の両者の温度変化の挙動をより等しくすることができる。その結果、強化用ガラス球と強化用ガラス板で同様の圧縮応力層を得易いため、強化ガラス板を表面応力計で測定することにより、強化ガラス球の圧縮応力値（CS）と圧縮応力深さ（DOL）を精度良く推定でき、それらを適切に管理することができる。そのため、強化用ガラス板の板厚は、強化用ガラス球の直径の $\pm 20\%$ 以内であり、好ましくは $\pm 15\%$ 以内、 $\pm 12\%$ 以内、 $\pm 10\%$ 以内、 $\pm 8\%$ 以内、 $\pm 5\%$ 以内、 $\pm 3\%$ 以内である。

30

【0030】

本発明の強化ガラス球の製造方法の別の態様として、強化用ガラス球の表面粗さ $R_a$ と強化用ガラス板の表面粗さ $R_a$ の関係を規制する。このようにすることで、球形状ガラス表面で起こるイオン交換の挙動を板状ガラス表面で起こるイオン交換の挙動により近づけることができる。結果として、強化ガラス板を表面応力計で測定することにより、強化ガラス球の圧縮応力値（CS）と圧縮応力深さ（DOL）を精度良く推定でき、それらを適切に管理することができる。そのため、強化用ガラス板の表面粗さ $R_a$ は、強化用ガラス球の表面粗さ $R_a$ の $\pm 20\%$ 以内、 $\pm 15\%$ 以内、 $\pm 12\%$ 以内、 $\pm 10\%$ 以内、 $\pm 8\%$ 以内、 $\pm 6\%$ 以内、 $\pm 3\%$ 以内である。

40

【0031】

本発明の強化ガラス球の製造方法は、強化用ガラス球と同一条件でアニールされた強化用ガラス板を使用することが好ましい。アニールとは、ガラスを熱処理した後に、適切な冷却速度で温度を下げてゆき、ガラスの残留歪等を除く工程のことである。一般に、球形状のガラスは、平板状のガラスと製造工程や表面状態が異なるが、本発明の強化ガラス球の製造方法において、イオン交換処理に供する前の強化用ガラス球と強化用ガラス板のアニール条件を同一にすることで表面状態を同等にできる。結果として、イオン交換処理を行った際に、同等の表面圧縮層を得易くなる。熱処理温度は、好ましくはガラスの徐冷点以上、（徐冷点+10）以上、（徐冷点+30）以上、（徐冷点+50）以上である。

【0032】

50

本発明の強化ガラス球の製造方法は、強化用ガラス球と強化用ガラス板が、徐冷点から歪点までの温度域を0.2 /分以上200 /分以下の冷却速度で冷却する条件でアニールされていることが好ましい。冷却速度が速過ぎると、ガラスに熱分布による引っ張り応力が発生して、ガラスが破損する虞がある。よって、冷却速度は、好ましくは100 /分以下、50 /分以下、特に10 /分以下である。一方、冷却速度が遅すぎると、強化ガラスの製造効率が低下し易くなる。よって、冷却速度は、好ましくは0.2 /分以上、0.3 /分以上、0.5 /分以上、1 /分以上、2 /分以上、特に3 /分以上である。

【0033】

本発明の強化ガラス球の製造方法は、イオン交換処理を行う前に、強化用ガラス球と強化用ガラス板を100 以上で熱処理（予熱）することが好ましい。常温のガラスを高温のイオン交換溶液に浸漬した場合、ガラスが熱衝撃によって破損する虞がある。そのため、強化用ガラスは、150 以上、200 以上、300 以上、（イオン交換溶液の温度 - 200） 以上、特に（イオン交換溶液の温度 - 100） 以上で熱処理しておくことが好ましい。

10

【0034】

次に、本発明の強化ガラス球の製造方法のうち、イオン交換処理について以下に詳述する。

【0035】

本発明の強化ガラス球の製造方法は、強化用ガラス球と強化用ガラス板を同一のイオン交換溶液（例えば、 $\text{KNO}_3$  溶液）に浸漬してイオン交換処理を行う。図1は、本発明の強化ガラス球の製造方法の一例を示す断面概念図である。図1から分かるように、イオン交換槽1内には、イオン交換溶液（ $\text{KNO}_3$  溶液）2が入れられている。 $\text{KNO}_3$  溶液2内には、バスケット3、4が浸漬している。バスケット3内には、強化用ガラス板5が収容されており、バスケット4内には、強化用ガラス球6が収容されている。つまり、強化用ガラス板4と強化用ガラス球5は、同一の $\text{KNO}_3$  溶液2に浸漬されることにより、同一の条件でイオン交換処理されて、それぞれ強化ガラス板と強化ガラス球になる。なお、図1では、バスケット3、4はいずれもイオン交換槽1に浸漬されているが、イオン交換溶液の濃度や温度、時間等の条件が同一である場合、強化用ガラス球と強化用ガラス板を別々にイオン交換処理しても良い。

20

30

【0036】

イオン交換処理を行う際、イオン交換溶液の温度が低いと、イオン交換が十分に起こらず、イオン交換処理によるガラスの強度上昇が望めない。一方、イオン交換溶液の温度が歪点を超えると、応力緩和によりガラスの強度が低下してしまう。そのため、イオン交換処理温度は、好ましくは350 以上、歪点以下、360 ~歪点以下、370 ~歪点未満、400 ~（歪点 - 50） 、410度~550 、特に420~440 である。

【0037】

また、イオン交換処理の時間が短すぎると、イオン交換が十分に起こらず、ガラスの強度上昇が望めない。一方、イオン交換処理の時間が長すぎると、強化後のガラスの強度が向上する一方で、内部の引っ張り応力値（CT）が高くなりすぎて自己破壊が起こる虞がある。そのため、イオン交換処理の時間は、好ましくは0.5~120時間、1~110時間、1.5~100時間、3~80時間、5~70時間、特に24~60時間である。

40

【0038】

イオン交換溶液として、種々のイオン交換溶液を採用することができるが、イオン交換効率の観点から、 $\text{KNO}_3$  溶液、 $\text{KNO}_3$  と $\text{NaNO}_3$  の混合溶液が好ましい。

【0039】

また、本発明の強化ガラス球の製造方法は、生産効率の観点から、複数の強化用ガラス球を同時にイオン交換処理することが好ましく、その場合、ガラス同士が接触しないように、球形状のガラスの直径よりもメッシュ幅が小さい金属製治具等に複数の球形状ガラス

50

を等間隔に配列し、この治具を積層した状態でイオン交換処理することがより好ましい。

【0040】

イオン交換処理は、複数回行ってよい。イオン交換処理を複数回行うと、深さ方向のKイオン濃度の分布曲線を屈曲させることができ、圧縮応力層の圧縮応力値(CS)と圧縮応力深さ(DOL)を増大させつつ、内部に蓄積される引っ張り応力の総量を低減することができる。

【0041】

イオン交換処理を二回行う場合、イオン交換処理の間に熱処理工程を設けてもよい。このようにすれば、同一のKNO<sub>3</sub>溶液により、深さ方向のKイオン濃度の分布曲線を屈曲させることができる。更に一回目のイオン交換処理の時間を短縮することができる。

10

【0042】

本発明の強化ガラス球の製造方法は、イオン交換処理後に、強化ガラス板の圧縮応力層の圧縮応力値(CS)及び/又は圧縮応力深さ(DOL)を測定する工程と、強化ガラス板の圧縮応力層の圧縮応力値(CS)及び/又は圧縮応力深さ(DOL)を管理する工程とを有することが好ましい。イオン交換処理後に測定した強化ガラス板の測定値は、強化ガラス球の測定値として採用し、品質管理の為に用いても良いし、強化ガラス球の製造方法を管理する手段に用いても良い。強化ガラス球の製造方法を管理する手段に用いる場合、測定値はイオン交換処理条件の他、強化ガラス球のガラス組成、強化ガラス球の直径の管理にも用いることができる。また、測定値を用いて、当該強化ガラス板と強化ガラス球の特性を再度調整しても良いし、イオン交換処理時の特性管理の手段として用いても良い。

20

【0043】

強化ガラス板の圧縮応力層の圧縮応力値(CS)及び/又は圧縮応力深さ(DOL)の測定結果に基づき、イオン交換処理条件を変更する工程を有することが好ましい。このようにすることで、所望の圧縮応力層の圧縮応力値(CS)及び/又は圧縮応力深さ(DOL)を有する強化ガラス球を得易くできる。

【0044】

また、本発明の強化ガラス球の製造方法は、同一のイオン交換溶液に浸漬させてイオン交換処理した強化ガラス板の圧縮応力層の圧縮応力値(CS)及び/又は圧縮応力深さ(DOL)の測定結果に基づき、強化用ガラス球のイオン交換処理条件を決定し、強化ガラス球の圧縮応力層の圧縮応力値(CS)及び/又は圧縮応力深さ(DOL)を制御することも可能である。

30

【0045】

なお、強化用ガラス球のイオン交換処理条件の調整には、前記測定結果を、強化用ガラスのイオン交換処理前に、最低でも1回、好ましくは2回以上、3回以上、5回以上集積することが望まれる。このようにすることで、イオン交換処理条件とガラス球の圧縮応力特性の相関を把握することが可能となり、強化ガラス球の圧縮応力層の圧縮応力値(CS)及び/又は圧縮応力深さ(DOL)を精度良く制御することができる。一方、前記測定結果の集積回数が多いほど精度が向上するが、生産効率やコストの観点からは、100回以下、50回以下、30回以下にすることが好ましい。

40

【0046】

次に、本発明に係る強化用ガラス球について以下に詳述する。

【0047】

本発明に係る強化用ガラス球は、一例として、以下のようにして作製することができる。まず所望のガラス組成になるように調合したガラス原料を連続溶融炉に投入し、1500~1600で加熱溶融して、溶融ガラスを得た後、清澄容器、攪拌容器を経由して、成形装置に供給した上で球形状に成形し、徐冷する。次に、球形状ガラスの表面を回転させながら研磨処理を行う。

【0048】

強化用ガラス球の成形方法として、例えば、ダイレクトプレス法、モールドプレス法、

50

リヒートプレス法、浮遊法等様々な成形方法を採用することができるが、特にマーブル成形法や液滴成形法を採択することが好ましい。このようにすれば、寸法精度が高い球形状ガラスを成形し易くなる。結果として、ガラス表面を少量の研磨で、或いはガラス表面を研磨しなくても、直径の寸法公差を低減することができる。その他の成形方法として、一旦平板形状のガラスやガラス塊を成形した後、それらを切断及び/又は研磨することで強化用ガラス球を得てもよい。

**【0049】**

本発明に係る強化用ガラス球において、直径の寸法公差は $\pm 0.1\%$ 以内であり、好ましくは $\pm 0.05\%$ 以内、 $\pm 0.02\%$ 以内、 $\pm 0.01\%$ 以内、 $\pm 0.005\%$ 以内、特に $\pm 0.002\%$ 以内である。また、直径の寸法公差は、好ましくは $\pm 10\mu\text{m}$ 以内、 $\pm 5\mu\text{m}$ 以内、 $\pm 3\mu\text{m}$ 以内、 $\pm 2\mu\text{m}$ 以内、 $\pm 1\mu\text{m}$ 以内、 $\pm 0.5\mu\text{m}$ 以内、特に $\pm 0.1\mu\text{m}$ 以内である。直径の寸法公差が大き過ぎると、高速の回転、高摩擦、高荷重等の過酷な条件で、応力が一部分に偏り易くなり、破損し易くなる上、駆動動作等が不安定になる。そのため、強化ガラス球をガラス転動体として用いる場合、使用が困難になる。

10

**【0050】**

本発明に係る強化用ガラス球において、直径は、好ましくは $100\text{mm}$ 以下、 $80\text{mm}$ 以下、 $50\text{mm}$ 以下、 $30\text{mm}$ 以下、 $20\text{mm}$ 以下、特に $10\text{mm}$ 以下であり、また好ましくは $1\text{mm}$ 以上、 $2\text{mm}$ 以上、 $4\text{mm}$ 以上、特に $5\text{mm}$ 以上である。このようにすれば、既存の設備を用いて成形でき、均質なガラスを得易い。また、軸受装置等に組み込まれるガラス転動体にも好適なサイズとなる。

20

**【0051】**

本発明に係る強化用ガラス球において、表面が、研磨面であることが好ましい。このようにすることで、直径の寸法公差を更に低減し、機械的強度を向上させることができる。なお、研磨工程は、イオン交換処理前及びイオン交換処理後の2回に分けて行っても良いし、何れか一方だけで行っても良い。

**【0052】**

本発明に係る強化用ガラス球において、研磨面の表面粗さ $R_a$ は、好ましくは $10\text{nm}$ 以下、 $10\text{nm}$ 未満、 $7\text{nm}$ 以下、特に $5\text{nm}$ 以下である。表面粗さ $R_a$ が大き過ぎると、直径の寸法公差が悪化する上、高速の回転、高摩擦、高荷重等の過酷な条件で破損し易くなる。なお、ガラス転動体に用いる場合、表面粗さ $R_a$ は $10\text{nm}$ 未満であることが好ましい。

30

**【0053】**

本発明に係る強化用ガラス球において、表面が、化学エッチング面であることが好ましい。このようにすれば、表面の微細なキズを低減、消失できる。その結果、直径の寸法公差を低減し、高速の回転、高摩擦、高荷重等の過酷な条件で破損し難くなる。なお、化学エッチング処理は、表面研磨後に行うことが好ましく、また、イオン交換処理前に行うことが好ましい。また、化学エッチング処理は、強化用ガラス球を回転または遙動させながら行うことが好ましい。このようにすれば満遍なくエッチングできるため、直径の寸法公差をより低減できる。

**【0054】**

本発明に係る強化用ガラス球は、 $430$  の $\text{KNO}_3$  溶液に $72$  時間浸漬したときに、圧縮応力値(CS)が $300\text{MPa}$  以上、 $500\text{MPa}$  以上、特に $700\text{MPa}$  以上になることが好ましい。また $380$  の $\text{KNO}_3$  溶液に $72$  時間浸漬したときに、圧縮応力値(CS)が $400\text{MPa}$  以上、 $500\text{MPa}$  以上、特に $700\text{MPa}$  以上になることが好ましい。圧縮応力値(CS)が大きい程、強化ガラス球の機械的強度が高くなる。なお、圧縮応力値(CS)を更に大きくするためには、イオン交換時間を短くする、或いはイオン交換温度(イオン交換溶液の温度)を下げると良い。一方、圧縮応力値(CS)が大き過ぎると、強化ガラス球に内在する内部の引っ張り応力値(CT)が極端に高くなる虞がある。よって、圧縮応力値(CS)は、 $2500\text{MPa}$  以下となるように強化することが好ましい。

40

50

## 【 0 0 5 5 】

本発明に係る強化用ガラス球は、430 の  $\text{KNO}_3$  溶液に72時間浸漬したときに、圧縮応力深さ(DOL)が10 $\mu\text{m}$ 以上、30 $\mu\text{m}$ 以上、50 $\mu\text{m}$ 以上、特に70 $\mu\text{m}$ 以上になることが好ましい。また380 の  $\text{KNO}_3$  溶液に72時間浸漬したときに、圧縮応力深さ(DOL)が30 $\mu\text{m}$ 以上、50 $\mu\text{m}$ 以上、特に70 $\mu\text{m}$ 以上になることが好ましい。圧縮応力深さ(DOL)が大きい程、高回転時の摩耗や異物により、強化ガラス球の表面に深い傷が付いてもガラス転動体が割れ難くなる。なお、応力深さ(DOL)を更に大きくするためには、イオン交換時間を長くする、或いはイオン交換温度を上げると良い。一方、圧縮応力深さ(DOL)が大き過ぎると、強化ガラス球に内在する内部の引っ張り応力値(CT)が極端に高くなる虞がある。よって、圧縮応力深さ(DOL)は、500 $\mu\text{m}$ 以下、300 $\mu\text{m}$ 以下、特に200 $\mu\text{m}$ 以下となるように強化することが好ましい。

10

## 【 0 0 5 6 】

本発明に係る強化用ガラス球は、430 の  $\text{KNO}_3$  溶液に72時間浸漬したときに、内部の引っ張り応力値(CT)が200MPa以下、150MPa以下、100MPa以下、特に50MPa以下になることが好ましい。また380 の  $\text{KNO}_3$  溶液に72時間浸漬したときに、内部の引っ張り応力値(CT)が150MPa以下、100MPa以下、特に50MPa以下になることが好ましい。内部の引っ張り応力値(CT)が小さい程、内部の欠陥によって強化ガラス球が破損し難くなるが、内部の引っ張り応力値(CT)が極端に小さくなると、圧縮応力値(CS)や圧縮応力深さ(DOL)が低下して、強化ガラス球の機械的強度が低下してしまう。よって、内部の引っ張り応力値(CT)は、1MPa以上、10MPa以上、特に15MPa以上となるように強化することが好ましい。

20

なお、「内部の引っ張り応力値(CT)」は、下記の数式1により算出した値を指す。ここで「t：強化用ガラス球の直径」とは、強化用ガラス球の対向する表面同士の距離のうち最も短い距離を指す。また、圧縮応力値(CS)や圧縮応力深さ(DOL)は、既述のとおり、強化ガラス球と同時にイオン交換処理した強化ガラス板を測定することにより得られた値である。

## 【 0 0 5 7 】

[ 数 1 ]

$$CT = CS \times DOL / (t \times 1000 - 2 \times DOL)$$

CT：内部の引っ張り応力値(MPa)

t：強化用ガラス球の直径(mm)

CS：強化ガラス板の圧縮応力値(MPa)

DOL：強化ガラス板の圧縮応力深さ( $\mu\text{m}$ )

30

## 【 0 0 5 8 】

次に、本発明に係る強化用ガラス球のガラス組成に関し下記に詳述する。

## 【 0 0 5 9 】

本発明に係る強化用ガラス球は、ガラス組成として、質量%で、 $\text{SiO}_2$  45~75%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  10~30%、 $\text{Na}_2\text{O}$  5~25%を含有することが好ましい。上記のように各成分の含有範囲を限定した理由を以下に説明する。なお、各成分の含有範囲の説明において、以下の%表示は、特段の断りがない限り、質量%を指す。

40

## 【 0 0 6 0 】

$\text{SiO}_2$  は、ガラスのネットワークを形成する成分であり、その含有量は、好ましくは45~75%、45~70%、45~65%、45~63%、特に48~61%である。 $\text{SiO}_2$  の含有量が多過ぎると、溶融性、成形性、熱膨張係数が低下し易くなる。一方、 $\text{SiO}_2$  の含有量が少な過ぎると、ガラス化し難くなり、また熱膨張係数が不当に高くなるため、耐熱衝撃性が低下し易くなる。

## 【 0 0 6 1 】

$\text{Al}_2\text{O}_3$  は、イオン交換性能、歪点、ヤング率を高める成分である。しかし、 $\text{Al}_2$

50

$O_3$ の含有量が多過ぎると、ガラスに失透結晶が析出し易くなって、所望の形状に成形し難くなる。また溶融性、熱膨張係数が低下し易くなる。よって、 $Al_2O_3$ の好適な上限範囲は30%以下、28%以下、24%以下、23%以下、22%以下、21.5%以下、特に21%以下であり、好適な下限範囲は10%以上、12%以上、13%以上、15%以上、17%以上、特に18%以上である。

【0062】

$Na_2O$ は、イオン交換成分であると共に、溶融性や成形性を高める成分である。また耐失透性を改善する成分でもある。しかし、 $Na_2O$ の含有量が多過ぎると、体積電気抵抗率が低くなったり、熱膨張係数が不当に高くなるため、耐熱衝撃性が低下し易くなる。またガラス組成のバランスが崩れて、耐失透性が低下する虞がある。よって、 $Na_2O$ の含有量は、好ましくは5~25%、10~25%、11~22%、12~20%、13~19%、特に14~18%である。

10

【0063】

上記成分以外にも、例えば、以下の成分を導入してもよい。

【0064】

$P_2O_5$ は、イオン交換性能を高める成分であり、特に圧縮応力深さ(DOL)を増大させる成分である。上記の通り、イオン交換性能を高めるためには、 $Al_2O_3$ の増量が有効であるが、 $Al_2O_3$ の含有量が多過ぎると、耐失透性が低下し易くなる。よって、 $Al_2O_3$ の導入量には限界がある。しかし、 $P_2O_5$ を導入すると、 $Al_2O_3$ を増量しても、ガラスが失透し難くなるため、 $Al_2O_3$ の導入許容量を高めることができる。結果として、イオン交換性能を飛躍的に高めることができる。一方、 $P_2O_5$ の含有量が多く過ぎると、ガラスが分相したり、耐水性や耐失透性が低下し易くなる。以上の点を踏まえると、 $P_2O_5$ の好適な上限範囲は10%以下、9%以下、8%以下、7%以下、特に6%以下であり、好適な下限範囲は0%以上、0.1%以上、0.5%以上、1%以上、2%以上、3%以上、特に4%以上である。

20

【0065】

$B_2O_3$ は、液相温度、高温粘度、密度を低下させる成分であると共に、イオン交換性能、特に圧縮応力値(CS)を高める成分であるが、その含有量が多過ぎると、イオン交換によって表面にヤケが発生したり、耐水性、液相粘度、圧縮応力深さ(DOL)が低下する虞がある。よって、 $B_2O_3$ の含有量は、好ましくは0~6%、0~4%、0.1~3%、0.1~2%、特に0.5~1%未満である。

30

【0066】

$Li_2O$ は、イオン交換成分であると共に、高温粘度を低下させて、溶融性や成形性を高める成分である。更にヤング率を高める成分である。しかし、 $Li_2O$ の含有量が多過ぎると、液相粘度が低下して、ガラスが失透し易くなる。また低温粘性が低下し過ぎて、イオン交換処理の際に応力緩和が生じ易くなり、かえって圧縮応力値(CS)が低下する虞がある。よって、 $Li_2O$ の含有量は、好ましくは0~10%、0~8%、0~5%、0~3%未満、0~2%、0~1%未満、0~0.1%未満、特に0~0.01%未満である。

40

【0067】

$K_2O$ は、イオン交換を促進する成分であり、特にアルカリ金属酸化物の中では圧縮応力深さ(DOL)を増大させる効果が高い成分である。また高温粘度を低下させて、溶融性や成形性を高めたり、耐失透性を改善する成分である。しかし、 $K_2O$ の含有量が多過ぎると、熱膨張係数が不当に高くなり、耐熱衝撃性が低下したり、周辺材料と熱膨張係数が整合し難くなる。更に歪点が低下し過ぎたり、ガラス組成のバランスが崩れて、逆に耐失透性が低下する虞がある。 $K_2O$ の好適な上限範囲は10%以下、9%以下、8%以下、7%以下、特に6%以下であり、好適な下限範囲は0%以上、0.5%以上、1%以上、2%以上、3%以上、特に4%以上である。

【0068】

$Li_2O + Na_2O + K_2O$ の好適な上限範囲は30%以下、25%以下、特に22%

50

以下であり、好適な下限範囲は8%以上、10%以上、13%以上、特に15%以上である。 $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ の含有量が多過ぎると、耐失透性が低下したり、熱膨張係数が不当に高くなって、耐熱衝撃性が低下したり、周辺材料と熱膨張係数が整合し難くなる。一方、 $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ の含有量が少な過ぎると、イオン交換性能と溶融性が低下し易くなる。なお、「 $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 」は、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 及び $\text{K}_2\text{O}$ の含量である。

【0069】

モル%比 $\text{K}_2\text{O} / \text{Na}_2\text{O}$ は、好ましくは0~1、0~0.8、0.05~0.7、0.1~0.5、0.15~0.4、0.15~0.3、特に0.15~0.25である。このようにすれば、短時間で圧縮応力値(CS)と圧縮応力深さ(DOL)が大きくなり易い。また、周知の混合アルカリ効果により比較的高い電気抵抗率を得ることができる。なお、「 $\text{K}_2\text{O} / \text{Na}_2\text{O}$ 」は、 $\text{K}_2\text{O}$ の含有量を $\text{Na}_2\text{O}$ の含有量で割った値である。

10

【0070】

$\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ の含有量は、好ましくは0~15%、0~9%、0.5~6%、特に1~5%である。 $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ の含有量が多過ぎると、密度や熱膨張係数が不当に高くなったり、耐失透性やイオン交換性能が低下し易くなる。なお、「 $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ 」は、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 及び $\text{BaO}$ の含量である。

【0071】

$\text{MgO}$ と $\text{CaO}$ は、高温粘度を低下させて、溶融性や成形性を高めたり、歪点やヤング率を高める成分であり、アルカリ土類金属酸化物の中では、イオン交換性能を高める効果が大きい成分である。しかし、 $\text{MgO}$ と $\text{CaO}$ の含有量が多くなると、密度や熱膨張係数が高くなったり、ガラスが失透し易くなる。よって、 $\text{MgO}$ の含有量は、好ましくは10%以下、8%以下、6%以下、0.5~5%、特に1~4%である。 $\text{CaO}$ の含有量は、好ましくは6%以下、4%以下、2%以下、1%未満、特に0.5%未満である。

20

【0072】

$\text{SrO}$ と $\text{BaO}$ は、高温粘度を低下させて、溶融性や成形性を高めたり、歪点やヤング率を高める成分である。しかし、 $\text{SrO}$ と $\text{BaO}$ の含有量が多くなると、密度や熱膨張係数が高くなったり、イオン交換性能が低下し易くなる。よって、 $\text{SrO}$ の含有量は、好ましくは3%以下、2%以下、1%以下、0.5%以下、特に0.1%未満である。 $\text{BaO}$ の含有量は、好ましくは3%以下、2%以下、1%以下、0.5%以下、特に0.1%未満である。

30

【0073】

質量比 $(\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}) / (\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ は、耐失透性を高めるために、好ましくは0.5以下、0.4以下、特に0.3以下である。なお、「 $(\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}) / (\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ 」は、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 及び $\text{BaO}$ の含量を $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 及び $\text{K}_2\text{O}$ の含量で割った値である。

【0074】

$\text{ZnO}$ は、イオン交換性能を高める成分である。また低温粘性を低下させずに、高温粘性を低下させる成分である。しかし、 $\text{P}_2\text{O}_5$ の存在下で $\text{ZnO}$ を増量すると、ガラスが分相したり、失透し易くなる。よって、 $\text{ZnO}$ の含有量は、好ましくは8%以下、4%以下、1%以下、0.1%以下、特に0.01%以下である。

40

【0075】

$\text{ZrO}_2$ は、イオン交換性能、ヤング率、歪点を高める成分であり、高温粘性を低下させる成分である。しかし、 $\text{ZrO}_2$ の含有量が多くなると、耐失透性が低下し易くなる。よって、 $\text{ZrO}_2$ の含有量は、好ましくは0~10%、0~5%、0~3%、0~1%未満、0~0.4%、特に0~0.1%未満である。

【0076】

$\text{TiO}_2$ は、イオン交換性能を高める成分であり、高温粘性を低下させる成分である。

50

しかし、 $TiO_2$ の含有量が多くなると、ガラスが着色したり、失透し易くなる。特に溶解雰囲気や原料不純物により、透過率が変動し易くなる。よって、 $TiO_2$ の含有量は、好ましくは0～4%、0～1%未満、0～0.1%未満、特に0～0.01%未満である。

【0077】

$SnO_2$ は、イオン交換性能、特に圧縮応力値(CS)を高める成分である。しかし、 $SnO_2$ の含有量が多くなると、 $SnO_2$ に起因する失透が発生したり、ガラスが着色し易くなる。よって、 $SnO_2$ の含有量は、好ましくは0～3%、0.01～2%、0.05～1%、特に0.1～0.5%である。

【0078】

清澄剤として、 $As_2O_3$ 、 $Sb_2O_3$ 、 $CeO_2$ 、F、 $SO_3$ 、Clの群から選択された一種又は二種以上を含有させてもよい。但し、環境に対する配慮から、 $As_2O_3$ と $Sb_2O_3$ を添加しないことが好ましく、 $As_2O_3$ と $Sb_2O_3$ の含有量は、それぞれ0.1%未満、特に0.01%未満が好ましい。 $CeO_2$ の含有量は、透過率を高めるために、0.1%未満、特に0.01%未満が好ましい。Fの含有量は、低温粘性の低下による応力緩和を抑制するため、0.1%未満、特に0.01%未満である。

【0079】

$CoO$ 、 $NiO$ 等の遷移金属酸化物は、ガラスを着色させる成分である。よって遷移金属酸化物の含有量は、好ましくは0.5%以下、0.1%以下、特に0.05%以下である。

【0080】

$Nb_2O_5$ 、 $La_2O_3$ 等の希土類酸化物は、ヤング率を高める成分である。しかし、希土類酸化物の含有量が多くなると、原料コストが高騰し、耐失透性が低下し易くなる。よって、希土類酸化物の含有量は、好ましくは3%以下、2%以下、1%未満、0.5%以下、特に0.1%以下である。

【0081】

$PbO$ と $Bi_2O_3$ の含有量は、環境に対する配慮から、それぞれ0.1%未満が好ましい。

【0082】

また、本発明に係る強化用ガラス球は、以下のガラス特性を有することが好ましい。

【0083】

密度は、好ましくは $2.60\text{ g/cm}^3$ 以下、 $2.55\text{ g/cm}^3$ 以下、 $2.50\text{ g/cm}^3$ 以下、 $2.49\text{ g/cm}^3$ 以下、特に $2.48\text{ g/cm}^3$ 以下である。密度が低い程、ガラス転動体の軽量化を図ることができる。なお、「密度」とは、周知のアルキメデス法で測定した値を指す。

【0084】

30～380の温度範囲における熱膨張係数は、好ましくは $70 \times 10^{-7} \sim 110 \times 10^{-7} /$ 、 $75 \times 10^{-7} \sim 110 \times 10^{-7} /$ 、 $80 \times 10^{-7} \sim 110 \times 10^{-7} /$ 、特に $85 \times 10^{-7} \sim 110 \times 10^{-7} /$ である。上記のように熱膨張係数を規制すれば、高速回転時に発生する熱により周辺の金属部材が膨張したとしても、適正に駆動させることができる。ここで、「熱膨張係数」とは、30～380の温度範囲において、ディラトメーターで測定した平均値である。

【0085】

歪点は、好ましくは520以上、550以上、560以上、特に570以上である。歪点が高い程、耐熱性が向上する。また歪点が高いと、イオン交換処理時に応力緩和が生じ難くなるため、高い圧縮応力値(CS)を確保し易くなる。

【0086】

高温粘度 $10^2 \cdot 5\text{ dPa}\cdot\text{s}$ に相当する温度は、好ましくは1650以下、1600以下、1580以下、1550以下、1540以下、特に1530以下である。高温粘度 $10^2 \cdot 5\text{ dPa}\cdot\text{s}$ に相当する温度が低い程、低温でガラスを溶解するこ

10

20

30

40

50

とができる。よって、高温粘度  $10^{2.5} \text{ dPa}\cdot\text{s}$  に相当する温度が低い程、熔融窯等のガラス製造設備への負担が小さくなると共に、球形状ガラスの泡品位を高めることができる。

【0087】

液相温度は、好ましくは1200以下、1150以下、1130以下、1110以下、1090以下、特に1070以下である。液相温度が高過ぎると、球形状に成形し難くなる。

【0088】

液相粘度は、好ましくは  $10^{4.0} \text{ dPa}\cdot\text{s}$  以上、 $10^{4.3} \text{ dPa}\cdot\text{s}$  以上、 $10^{4.5} \text{ dPa}\cdot\text{s}$  以上、 $10^{5.0} \text{ dPa}\cdot\text{s}$  以上、特に  $10^{5.4} \text{ dPa}\cdot\text{s}$  以上である。液相粘度が低過ぎると、球形状に成形し難くなる。なお、液相温度が1200以下であり、且つ液相粘度が  $10^{4.0} \text{ dPa}\cdot\text{s}$  以上であれば、マール成形法等で球形状に成形可能である。

10

【0089】

150における体積電気抵抗率の比Rは、好ましくは10以上、50以上、100以上、200以上、特に300以上である。Rの値が大きい程、イオン交換処理によりガラスの絶縁性が向上し易くなる。

【0090】

150における体積電気抵抗率は、好ましくは  $10^{5.0} \cdot \text{cm}$  以上、 $10^{5.5} \cdot \text{cm}$  以上、 $10^{6.0} \cdot \text{cm}$  以上、 $10^{6.5} \cdot \text{cm}$  以上、 $10^{7.0} \cdot \text{cm}$  以上、 $10^{7.5} \cdot \text{cm}$  以上、 $10^{8.0} \cdot \text{cm}$  以上、 $10^{8.5} \cdot \text{cm}$  以上、 $10^{8.7} \cdot \text{cm}$  以上、 $10^{9.0} \cdot \text{cm}$  以上、特に  $10^{9.5} \cdot \text{cm}$  以上である。体積電気抵抗率が低いと、ガラスの絶縁性が低下し易くなる。

20

【0091】

次に、本発明に係る強化用ガラス板について詳述する。

【0092】

強化用ガラス板のガラス組成は、強化用ガラス球のガラス組成と略同一であることが好ましい。なお、強化用ガラス球と強化用ガラス板の製造工程の相違による揮発成分の有無や、ロット間変動により、微視的な組成差があった場合も、ガラス全体として見た場合、ガラス組成は、実質的に同じであると考えてよい。また、同様に、本発明の趣旨から、強化用ガラス板の特性と強化用ガラス球の特性も同様であることが理想的である。

30

【0093】

強化用ガラス板の成形方法は、オーバーフローダウンドロー法、フロート法、スロットダウン法、リドロ法、ロールアウト法、プレス法等を採用することができる。また、厚板やガラス塊から所望の厚さの板を切断、研磨することで平板形状としてもよい。

【0094】

本発明に係る強化用ガラス板において、板厚は1~200mm、2~150mm、3~120mmが好ましく、更に、100mm以下、80mm以下、50mm以下、30mm以下、20mm以下、特に10mm以下、また1mm以上、2mm以上、4mm以上、特に5mm以上が好ましい。このようにすることで、平板形状のガラスに一定以上の厚みを持たせることができ、破損し難くなる。更に、強化用ガラス球と強化用ガラス板の厚みを近づけることで、熱処理を行った際のガラス内部の両者の温度変化の挙動をより等しくすることができる。

40

【0095】

本発明に係る強化用ガラス板において、表面粗さRaは、10nm以下、10nm未満、7nm以下、特に5nm以下であることが好ましい。表面粗さRaが小さいほど、ガラスを破損し難くできる。また、強化ガラス球と強化用ガラス板のRaを近づけることで、球形状ガラス表面で起こるイオン交換の挙動を板状ガラス表面で起こるイオン交換の挙動により近づけることができる。

【0096】

50

本発明に係る強化用ガラス板は、その表面を、強化用ガラス球の表面処理方法と同じ方法で処理することが好ましい。表面処理方法としては、研磨処理、化学エッチング処理、洗浄、粗面化処理等を採用できる。

【0097】

本発明に係る強化用ガラス板は、表面が研磨面であることが好ましい。一般に、球形状のガラスを成形する場合、成形後に精密研磨を行うことで製造することが多い。そこで、強化用ガラス板の表面を研磨面とすることで、強化ガラス球の表面に近づけることができるため、同様の圧縮応力層を得易くできる。

【0098】

本発明に係る強化用ガラス板は、表面が化学エッチング面であることが好ましい。強化用ガラス球の表面がエッチング面である場合、強化用ガラス板の表面をエッチング面とすることで、強化ガラス球の表面と強化ガラス板で、同様の圧縮応力層を得易くできる。

10

【実施例】

【0099】

実施例に基づいて、本発明を説明する。但し、本発明は、以下の実施例に何ら限定されない。以下の実施例は、単なる例示である。

【0100】

表1は、本発明に係る強化用ガラスのガラス組成及び特性を示している。

【0101】

【表1】

20

		A	B	C	D	E
ガラス組成 (質量%)	SiO <sub>2</sub>	61.5	66.0	49.3	71.8	59.3
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.0	14.0	24.3	1.8	23.6
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	2.5	0.0	0.0	0.0
	Na <sub>2</sub> O	14.5	13.4	15.2	13.0	15.3
	K <sub>2</sub> O	2.0	0.6	0.0	0.5	0.0
	MgO	3.0	3.0	1.0	4.0	1.6
	CaO	0.0	0.0	0.0	8.6	0.0
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.0	0.0	9.7	0.0	0.0
	SnO <sub>2</sub>	0.5	0.5	0.5	0.0	0.2
密度 $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	2.45	2.42	2.44	2.50	2.45	
$\alpha$ ( $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ )	91	79	89	88	87	
E	71	68	未測定	73	71	
P <sub>s</sub> (°C)	562	542	634	510	647	
T <sub>a</sub> (°C)	612	587	690	550	704	
T <sub>s</sub> (°C)	862	821	953	735	971	
10 <sup>4.0</sup> dPa·s (°C)	1254	1222	1335	1033	1359	
10 <sup>3.0</sup> dPa·s (°C)	1460	1439	1515	1209	1670	
10 <sup>2.5</sup> dPa·s (°C)	1591	1578	1628	1333	1675	
TL (°C)	970	944	1044	990	1093	
液相粘度 (dPa·s)	10 <sup>6.26</sup>	10 <sup>6.10</sup>	10 <sup>6.47</sup>	10 <sup>4.34</sup>	10 <sup>6.00</sup>	
圧縮応力値 (MPa)	1020	860	1080	420	1416	
応力深さ ( $\mu\text{m}$ )	38	28	62	20	43	
体積電気抵抗率 $\rho_b$	10 <sup>7.1</sup>	10 <sup>8.2</sup>	未測定	未測定	10 <sup>6.0</sup>	
体積電気抵抗率 $\rho_a$	10 <sup>9.6</sup>	10 <sup>10.1</sup>	未測定	未測定	未測定	
R	316	126	未測定	未測定	未測定	

30

40

50

## 【0102】

表1に記載の各試料は次のようにして作製した。まず、表中のガラス組成となるように、ガラス原料を調合し、白金容器を用いて1580で8時間熔融した。その後、熔融ガラスをカーボン板の上に流し出して板状に成形してガラス板を得た。

## 【0103】

次に、得られたガラスの各種特性を評価した。

## 【0104】

密度は、周知のアルキメデス法によって測定した値である。

## 【0105】

熱膨張係数は、30～380の温度範囲において、ディラトメーターで測定した平均値である。

## 【0106】

ヤング率Eは、周知の共振法によって測定した値である。

## 【0107】

歪点Ps、徐冷点Taは、ASTM C336の方法によって測定した値である。

## 【0108】

軟化点Tsは、ASTM C338の方法によって測定した値である。

## 【0109】

高温粘度 $10^4 \cdot 0$  dPa·s、 $10^3 \cdot 0$  dPa·s、 $10^2 \cdot 5$  dPa·sに相当する温度は、白金球引き上げ法によって測定した値である。

## 【0110】

液相温度TLは、標準篩30メッシュ(篩目開き500 $\mu$ m)を通過し、50メッシュ(篩目開き300 $\mu$ m)に残るガラス粉末を白金ポートに入れ、温度勾配炉中に24時間保持して、結晶の析出する温度を測定した値である。

## 【0111】

イオン交換処理前の体積電気抵抗率bは、0.7mm厚の板状試料を測定試料とし、ASTM C657-78に基づいて150における値を測定したものである。

## 【0112】

続いて、各ガラス板の両表面に精密研磨を施した後、イオン交換処理を行った。イオン交換処理は430のKNO<sub>3</sub>溶液中に4時間浸漬することで行った。イオン交換処理後、各ガラス板の表面を洗浄し、表面応力計(折原製作所製FSM-6000)を用いて観察される干渉縞の本数とその間隔から圧縮応力層の圧縮応力値(CS)と圧縮応力深さ(DOL)を算出した。算出に当たり、各ガラス板の屈折率を1.50、光学弾性定数を30[(nm/cm)/MPa]とした。

## 【0113】

イオン交換処理後の体積電気抵抗率aは、0.7mm厚の板状試料を測定試料とし、ASTM C657-78に基づいて150における値を測定したものである。

## 【0114】

イオン交換処理前後の体積抵抗率の比Rは、 $a/b$ の数式により算出したものである。

## 【0115】

なお、ガラス表層のガラス組成は、イオン交換処理の前後で微視的に変動するものの、ガラス全体として見た場合、ガラス組成は、実質的に同じであると考えてよい。

## 【0116】

次に、表1の試料Aのガラス組成を有するガラス球及びガラス板を用意した。表2は、本発明の実施例(No.1～11)を示している。

## 【0117】

10

20

30

40

【表 2】

	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9	No.10	No.11
イオン交換処理条件	処理温度(°C)	430	430	380	380	380	380	380	380	380	380
	処理時間(hr.)	72	72	72	72	72	72	72	72	72	72
強化用ガラス球 (イオン交換処理前)	直径(mm)	3.983	3.982	3.982	9.524	9.525	9.525	9.524	9.524	3.967	3.967
	直径の寸法公差(%)	0.00603	0.00477	0.00427	0.00115	0.00126	0.00105	0.00147	0.00105	0.00933	0.00580
	Ra(nm)	未測定	未測定	未測定	2.4	2.5	2.6	2.6	2.4	2.6	2.6
強化ガラス球 (イオン交換処理後)	直径(mm)	3.988	3.987	3.987	9.527	9.527	9.527	9.526	9.526	3.970	3.971
	直径の寸法公差(%)	0.00426	0.00426	0.00301	0.00273	0.00294	0.00367	0.00231	0.00357	0.02242	0.02191
	Ra(nm)	未測定	未測定	未測定	未測定	未測定	2.5	2.7	2.4	2.8	2.7
強化ガラス板 (イオン交換処理後)	CS(MPa)	565	565	565	984	984	982	991	991	985	985
	DOL(μm)	184	184	184	86	86	93	89	89	92	92

各実施例のガラス球は次のようにして作製した。まず表1の試料Aのガラス組成を有する溶融ガラスをマール成形法にて球状に成形した。次に、ガラス表面を精密研磨して、強化用ガラス球を得た。得られた強化用ガラス球について、直径、寸法公差、表面粗さRaを測定した結果を表2に示す。

【0119】

なお、強化用ガラス球の直径及びその寸法公差は、接触式測長機によって測定した値である。具体的には、球状ガラスの直径は、ガラスを回転させながら、少なくとも10箇所の直径を測定し、その平均値を測定値としたものであり、平均値の計算はJIS B1563:2009に準拠している。そして、この時の測定値から直径の寸法公差を算出した。なお、測定時の圧子の測定力は3N未満である。

10

【0120】

また、強化用ガラス球の表面粗さRaは、JIS B0601:2001年に準拠した方法で、超高精度三次元測定器(UA3P-4)により測定した。

【0121】

また、各実施例のガラス板は次のようにして作製した。まず表1の試料Aのガラス組成を有する溶融ガラスを板状に成形し、精密研磨した。ここで、実施例No.1~5のガラス板は、板厚が強化用ガラス球の直径の±1%以内になるようにした。実施例No.6~11のガラス板は、表面粗さRaが強化用ガラス球の±5%以内になるようにした。

【0122】

続いて、各試料毎に強化用ガラス球及び強化用ガラス板をまとめ、同一条件で同時にアニールを行なった。アニール条件は、試料Aの徐冷点の温度で熱処理した後、徐冷点から歪点までの温度域を8/分の平均冷却速度で冷却した。

20

【0123】

測定後の強化用ガラス球と強化用ガラス板のガラス表面は、アルカリ性洗剤、純水、アルコール等によって洗浄し、イオン交換処理時のKNO<sub>3</sub>溶液の汚染を抑制した。

【0124】

続いて、強化用ガラス球を金網製の治具に固定した後、強化用ガラス球と強化用ガラス板を同一のイオン交換槽内のKNO<sub>3</sub>溶液に浸漬してイオン交換し、強化ガラス球と強化ガラス板を同時に得た。なお、実施例No.1~3については、KNO<sub>3</sub>溶液の温度を430とし、実施例No.4~11については、KNO<sub>3</sub>溶液の温度を380とし、イオン交換処理の時間は各試料とも72時間とした。

30

【0125】

強化ガラス球と強化ガラス板をKNO<sub>3</sub>溶液から取り出し、室温雰囲気中で冷却した後、アルカリ性洗剤、純水、アルコール等によってガラス表面を洗浄し、ガラス表面に付着したKNO<sub>3</sub>溶液を除去した。

【0126】

このようにして得られた強化ガラス球について、前述した方法により、直径及び寸法公差を測定した。また、強化ガラス板については、圧縮応力値(CS)と圧縮応力深さ(DOL)の値を測定した。

【0127】

強化ガラス板の測定値より、強化ガラス球の圧縮応力値(CS)と圧縮応力深さ(DOL)の値は、実施例No.1~11と同様、圧縮応力値(CS)が565~991MPaであり、圧縮応力深さ(DOL)が86~184µmであると推定される。

40

【0128】

なお、強化ガラス板の圧縮応力値(CS)と圧縮応力深さ(DOL)が、強化ガラス球の目標値と異なる場合、ガラス板の圧縮応力値(CS)と圧縮応力深さ(DOL)の値が目標値となるように、イオン交換処理の条件を変更すればよい。

【0129】

また、上記の実験では、ガラス組成として試料Aの材質を用いたが、試料B~Eの材質でも同様の実験を行うことができる。

50

## 【産業上の利用可能性】

## 【0130】

本発明によれば、強化ガラス球の強化状態を精度良く推定することが可能であり、強化ガラス球の品質を適切に管理することが可能である。また、本発明の強化ガラス球の製造方法は、球形状のガラスだけでなく、楕円形状、凹形状、凸形状等を有する強化ガラスの製造方法にも応用可能である。

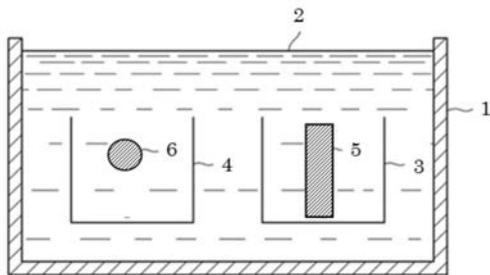
## 【符号の説明】

## 【0131】

- 1・・・イオン交換槽
- 2・・・イオン交換溶液（ $\text{KNO}_3$  溶液）
- 3、4・・・バスケット
- 5・・・強化用ガラス板
- 6・・・強化用ガラス球

10

【図1】



---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G062 AA18 BB01 BB06 DA05 DA06 DA07 DB04 DC01 DD01 DE01  
DF01 EA01 EB03 EB04 EC01 ED01 EE01 EF01 EG01 FA01  
FA10 FB01 FC01 FD01 FE01 FF01 FG01 FH01 FJ01 FK01  
FL01 GA01 GA10 GB01 GC01 GD01 GE01 HH01 HH03 HH05  
HH07 HH09 HH11 HH13 HH15 HH17 HH20 JJ01 JJ03 JJ05  
JJ07 JJ10 KK01 KK03 KK05 KK07 KK10 MM40 NN29 NN33