

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780011597.8

[51] Int. Cl.

C03B 5/225 (2006.01)
C03C 3/089 (2006.01)
C03C 3/078 (2006.01)
C03C 3/091 (2006.01)
C03C 3/083 (2006.01)
C03C 3/095 (2006.01)

[43] 公开日 2009年4月15日

[11] 公开号 CN 101410333A

[51] Int. Cl. (续)

C03C 3/087 (2006.01)

[22] 申请日 2007.3.2

[21] 申请号 200780011597.8

[30] 优先权

[32] 2006.3.27 [33] JP [31] 085698/2006

[86] 国际申请 PCT/JP2007/054088 2007.3.2

[87] 国际公布 WO2007/111079 日 2007.10.4

[85] 进入国家阶段日期 2008.9.27

[71] 申请人 旭硝子株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 浦田新吾 赤田修一 米津丰作
伊藤肇

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司
代理人 刘多益

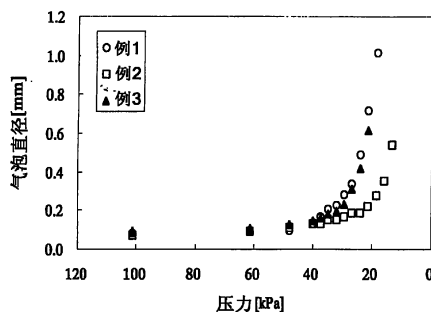
权利要求书 1 页 说明书 13 页 附图 2 页

[54] 发明名称

玻璃的制造方法

[57] 摘要

本发明提供在几乎不使用澄清剂的情况下，可以减少制造后的玻璃中残留的泡的玻璃的制造方法。玻璃的制造方法的特征在于，所制造的玻璃是含有水分的钠钙玻璃，包括在压力为以下述式(1)表示的泡成长起始压 P_{eq} (kPa) 以下的气氛下对熔融玻璃进行减压脱泡的工序； $P_{eq} = -80.8 + 98.2 \times [\beta - OH] + 68.0 \times [SO_3] + 0.0617 \times T \dots (1)$ 在这里，式(1)中， $[\beta - OH]$ 表示玻璃的 $\beta - OH$ 值 (mm^{-1})， $[SO_3]$ 表示以氧化物基准的质量百分比表示的玻璃的 SO_3 的含有比例， T 表示熔融玻璃的温度 ($^{\circ}C$)。



1. 玻璃的制造方法, 其特征在于,

所制造的玻璃含有H₂O, 且以氧化物基准的质量百分比表示实质上由SiO₂ 65~75%、Al₂O₃ 0~3%、CaO 5~15%、MgO 0~15%、Na₂O 10~20%、K₂O 0~3%、Li₂O 0~5%、Fe₂O₃ 0~3%、TiO₂ 0~5%、CeO₂ 0~3%、BaO 0~5%、SrO 0~5%、B₂O₃ 0~5%、ZnO 0~5%、ZrO₂ 0~5%、SnO₂ 0~3%、SO₃ 0~0.1%形成,

包括在压力为以下述式(1)表示的泡成长起始压P_{eq}(kPa)以下的气氛中对熔融玻璃进行减压脱泡的工序;

$$P_{eq} = -80.8 + 98.2 \times [\beta - OH] + 68.0 \times [SO_3] + 0.0617 \times T \cdots (1)$$

式(1)中, $[\beta - OH]$ 表示玻璃的 $\beta - OH$ 值(mm⁻¹), $[SO_3]$ 表示以氧化物基准的质量百分比表示的玻璃的SO₃的含有比例, T表示熔融玻璃的温度(°C)。

2. 如权利要求1所述的玻璃的制造方法, 其特征在于, 所制造的玻璃还含有选自F、Cl、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Se、Mo、Ag、In、Te、La、Pr、Nd、Er、W、Au的至少一种。

3. 如权利要求1或2所述的玻璃的制造方法, 其特征在于, 所制造的玻璃中, 以下述式表示的所有铁中的FeO的比例为20~90%;

$$FeO / (FeO + Fe_2O_3) \times 100$$

式中, FeO和Fe₂O₃表示以氧化物基准的质量百分比表示的所制造的玻璃中的换算为Fe₂O₃的FeO和Fe₂O₃的含有比例。

4. 如权利要求2或3所述的玻璃的制造方法, 其特征在于, 所制造的玻璃以氧化物基准的质量百分比表示含有0.05~0.5%的NiO。

5. 如权利要求2~4中的任一项所述的玻璃的制造方法, 其特征在于, 所制造的玻璃含有Se, 投入玻璃原料中的Se中, 残存于所制造的玻璃中的Se的比例为30~60%。

玻璃的制造方法

技术领域

本发明涉及玻璃的制造方法，更具体涉及被用作建筑用或车辆用的平板玻璃或加工玻璃的钠钙玻璃的制造方法。

背景技术

对于被用作建筑用或车辆用的平板玻璃或加工玻璃的钠钙玻璃，将以规定的配比调合的原料在熔融炉中加热熔融而玻璃化，将该熔融玻璃澄清后，通过浮法等成形为规定厚度的玻璃板。接着，通过将该玻璃板切断成规定的形状，制成建筑用或车辆用的平板玻璃。加工玻璃的情况下，将切断后的玻璃板进行强化处理，加工成夹层玻璃，或者加工成复层玻璃。

钠钙玻璃的澄清一般采用芒硝(Na_2SO_4)，使原料中含有所需量的芒硝。然而，使用芒硝作为澄清剂时，以下的方面是不理想的。

第一，废气中的硫氧化物(SO_x)浓度增加，因此可能会对环境造成不良影响。第二，所制造的玻璃中所含的2价的铁氧化物的比例($\text{FeO}/(\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3)$)高的情况下， Na_2SO_4 和 FeO 反应而发生琥珀色显色。

一般，如果提高所制造的玻璃中所含的2价的铁氧化物的比例，则玻璃的红外线吸收能力提高，进而玻璃的隔热性能提高。然而，由于琥珀色显色的问题，所以玻璃中所含的2价的铁氧化物的比例存在上限。第三，强化玻璃的情况下，存在 NiS 引起的自然破损的问题。 NiS 由玻璃中作为显色成分而含有的镍和来自芒硝的S的反应生成。 NiS 会引起强化玻璃的自然破损，因此所制造的玻璃中可含的Ni量被限制为不会发生 NiS 引起的自然破损的量。第四，作为玻璃的显色成分，有时使用硒(Se)，但使用芒硝作为玻璃的澄清剂的情况下，熔融中的Se的挥散变得剧烈。因此，需要在原料中投入比制造后的玻璃中的Se的含量多出许多的Se。

发明的揭示

因此，本发明的目的在于提供在几乎不使用澄清剂的情况下，可以减少制造后的玻璃中残留的泡的玻璃的制造方法。

为了实现上述的目的，本发明提供的玻璃的制造方法的特征在于，所制造的玻璃含有H₂O，且以氧化物基准的质量百分比表示实质上由SiO₂ 65~75%、Al₂O₃ 0~3%、CaO 5~15%、MgO 0~15%、Na₂O 10~20%、K₂O 0~3%、Li₂O 0~5%、Fe₂O₃ 0~3%、TiO₂ 0~5%、CeO₂ 0~3%、BaO 0~5%、SrO 0~5%、B₂O₃ 0~5%、ZnO 0~5%、ZrO₂ 0~5%、SnO₂ 0~3%、SO₃ 0~0.1%形成，包括在压力为以下述式(1)表示的泡成长起始压P_{eq}(kPa)以下的气氛下对熔融玻璃进行减压脱泡的工序。

$$P_{eq} = -80.8 + 98.2 \times [\beta - \text{OH}] + 68.0 \times [\text{SO}_3] + 0.0617 \times T \cdots (1)$$

式(1)中， $[\beta - \text{OH}]$ 表示玻璃的 $\beta - \text{OH}$ 值(mm⁻¹)， $[\text{SO}_3]$ 表示以氧化物基准的质量百分比表示的玻璃的SO₃的含有比例，T表示熔融玻璃的温度(°C)。

本发明的玻璃的制造方法中，所制造的玻璃可以还含有选自F、Cl、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Se、Mo、Ag、In、Te、La、Pr、Nd、Er、W、Au的至少一种。

此外，所制造的玻璃中，以下述式表示的所有铁中的FeO的比例较好是20~90%。

$$\text{FeO} / (\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3) \times 100$$

式中，FeO和Fe₂O₃表示以氧化物基准的质量百分比表示的所制造的玻璃中的换算为Fe₂O₃的FeO和Fe₂O₃的含有比例。

本发明的玻璃的制造方法中，所制造的玻璃可以以氧化物基准的质量百分比表示含有0.05~0.5%的NiO。

本发明的玻璃的制造方法中，所制造的玻璃可以含有Se，该情况下，投入玻璃原料中的Se中，残存于所制造的玻璃中的Se的比例较好是30~60%。

本发明的玻璃的制造方法中，通过减压脱泡来澄清熔融玻璃，因此不需要使用如芒硝等澄清剂。由于不使用芒硝作为澄清剂，可以获得以下的效果。

废气中的SO_x浓度减少。关于废气中的SO_x浓度的基准一年比一年严格。玻璃制造者一般被要求减少废气中的SO_x浓度，通过新设置废气净化装置或改良已有的废气净化装置等来应对该要求，但废气净化装置的新设置或改良导致玻璃的制造成本上升。如果采用本发明的玻璃的制造方法，则可以在不使用废气净化装置等的情况下使废气中的SO_x浓度减少。还有，不使用澄清剂本身也可以降低玻璃的制造成本。

即使在所制造的玻璃中所含的2价的铁氧化物的比例高的情况下，也不会发生琥珀色显色，因此可以提高所制造的玻璃中所含的2价的铁氧化物的比例。因此，可以制造红外线吸收能力比以往好，进而玻璃的隔热性能良好的玻璃。

即使在所制造的玻璃含有Ni的情况下，也不会发生NiS引起的自然破损，因此使玻璃中含有的Ni量的范围拓宽。由此，所制造的玻璃的颜色的选择增加。

所制造的玻璃含有Se的情况下，熔融中的Se的挥散少。其结果是，投入玻璃原料中的Se中，残存于所制造的玻璃中的Se的比例(以下也称“Se残存率”)增加。Se是非常昂贵的物质，所以Se残存率的增加在玻璃的制造成本方面是非常理想的。

附图的简单说明

图1是表示真空减压容器内的绝对压力和熔融玻璃中的气泡的直径的关系的图。

图2是表示使用本发明的减压脱泡方法的减压脱泡装置的一结构例的截面图。

符号的说明

1:减压脱泡装置, 11:减压壳体, 12:减压脱泡槽, 13:上升管, 14:下降管, 15:隔热材料, 20:熔解槽, 30:上游槽, 40:下游槽, G:熔融玻璃, P:减压脱泡槽内的气氛压力

实施发明的最佳方式

通过本发明的制造方法制成的玻璃(以下称为“本发明的玻璃”)是建筑用或车辆用的平板玻璃或者被用作加工玻璃的钠钙玻璃,以氧化物基准的质量百分比表示实质上由 SiO_2 65~75%、 Al_2O_3 0~3%、 CaO 5~15%、 MgO 0~15%、 Na_2O 10~20%、 K_2O 0~3%、 Li_2O 0~5%、 Fe_2O_3 0~3%、 TiO_2 0~5%、 CeO_2 0~3%、 BaO 0~5%、 SrO 0~5%、 B_2O_3 0~5%、 ZnO 0~5%、 ZrO_2 0~5%、 SnO_2 0~3%、 SO_3 0~0.1%形成。

上述成分的限定理由如下所述。

SiO_2 为网络形成成分,是必需的。如果 SiO_2 含量不足65%,则耐候性恶化;如果超过75%,则粘度升高,熔融变得困难。 SiO_2 含量较好是68~73%。

Al_2O_3 不是必需的,但为了使耐候性提高,可以含有至多3%。如果超过3%,则熔融性下降。从耐候性的角度来看, Al_2O_3 含量较好是0.1%以上。 Al_2O_3 含量更好是0.7~2.2%。

CaO 为促进原料的熔解并改善耐候性的成分,是必需的。如果 CaO 含量不足5%,则上述的效果小;如果超过15%,则变得容易发生失透。 CaO 含量较好是7.0~12.0%。

MgO 由于是促进原料的熔解并改善耐候性的成分,可以含有至多15%。如果超过15%,则变得容易发生失透。为了获得上述的效果,较好是含有1%以上。 MgO 含量更好是2.0~7.0%。

Na_2O 为促进原料的熔解的成分,是必需的。如果不足10%,则上述的效果小;如果超过20%,则耐候性恶化。 Na_2O 含量较好是12.0~15.0%。

K_2O 为促进原料的熔解的成分,可以含有至多3%。如果超过3%,则耐候性恶化。为了获得上述的效果,较好是含有0.2%以上。 K_2O 含量更好是0.4~1.6%。

Li_2O 为促进原料的熔解的成分,可以含有至多5%。如果超过5%,则耐候性恶化。 Li_2O 含量较好是1%以下。

Fe_2O_3 不是必需的,但由于是提高所制造的玻璃的光线吸收能力、特别是红外线吸收能力和紫外线吸收能力的成分,且是玻璃的着色成分,所以可以含有至多3%。如果超过3%,则熔融时辐射热被阻断,热量难以到达

内部，熔融变得困难。

为了获得上述的效果， Fe_2O_3 较好是含有0.005%以上。 Fe_2O_3 含量更好是0.010~1.5%。

本说明书中，所制造的玻璃中的铁氧化物的总量按照标准分析法以 Fe_2O_3 的量表示，并不是存在于玻璃中的铁氧化物全部以 Fe_2O_3 的形式存在。通常，玻璃中存在除 Fe_2O_3 以外的2价的铁氧化物(FeO)。着眼于红外线吸收能力的情况下， FeO 比 Fe_2O_3 好。因此，为了提高玻璃的红外线吸收能力，所制造的玻璃中，较好是提高以下述式表示的所有铁中的 FeO 的比例(%)。

$$\text{FeO}/(\text{FeO和Fe}_2\text{O}_3) \times 100$$

在这里， FeO 和 Fe_2O_3 表示以氧化物基准的质量百分比表示的所制造的玻璃中的换算为 Fe_2O_3 的 FeO 和 Fe_2O_3 的含有比例。

还有，以下的本说明书中，将以上述式表示的所有铁中的 FeO 的比例称为“所有铁中的 FeO 的比例”。

然而，以往由于使用芒硝作为澄清剂，因此由于琥珀色显色的问题，无法使所有铁中的 FeO 的比例在40%以上。

详细如后所述，由于本发明的制造方法中不使用如芒硝等澄清剂，因此可以使所有铁中的 FeO 的比例比以往更高，可以达到40%以上，具体为40~90%。

通过本发明所制造的玻璃较好是所有铁中的 FeO 的比例为20~90%。如果所有铁中的 FeO 的比例为20~90%，则所制造的玻璃的红外线吸收能力良好。

所有铁中的 FeO 的比例较好是25~55%，更好是30~50%。

TiO_2 不是必需的，但为了调整所制造的玻璃的透光率、具体为可见光透射率和紫外线透射率，可以含有至多5%。即使超过5%，对透光率的调整也没有什么帮助，因此在成本方面是不理想的。此外，通过浮法将玻璃成形的情况下，在浮槽中 TiO_2 与熔融锡反应，无法获得所需色调的玻璃。

以透光率的调整为目的的情况下， TiO_2 含量较好是0.05~4.5%，更好是0.1~4.2%。

CeO_2 不是必需的，但为了提高所制造的玻璃的紫外线吸收能力，可以

含有至多3%。如果超过3%，则玻璃容易出现较孔状的缺陷。为了提高所制造的玻璃的紫外线吸收能力，CeO₂含量较好是0.05~2.0%，更好是0.1~1.8%。

BaO和SrO不是必需的，但为了提高熔解性，可以含有至多5%。如果超过5%，则变得容易发生失透。BaO和SrO的含量较好是2%以下。

ZnO不是必需的，但为了提高耐候性，可以含有至多5%。如果超过5%，则玻璃的热膨胀率下降，因此难以风冷强化。ZnO的含量较好是1%以下。

ZrO₂不是必需的，但为了提高玻璃的弹性模量，可以含有至多5%。如果超过5%，则原料的熔解变得困难。ZrO₂的含量较好是1%以下。

B₂O₃不是必需的，但为了提高熔解性，可以含有至多5%。如果B₂O₃的含量超过5%，则软化点降低。较好是1%以下。

SnO₂不是必需的，但为了调整所有铁中的FeO的比例，可以含有至多3%。如果超过3%，则玻璃容易出现较孔状的缺陷。SnO₂的含量较好是1%以下。

本发明中，因为实质上不使用作为澄清剂的芒硝，所以不需要使所制造的玻璃中含有SO₃(作为芒硝)。但是，原料中不可避免地含有作为杂质的SO₃。此外，SO₃具有提高原料的熔解性的效果，因此可以为了提高熔解性而含有微量的SO₃。该情况下，SO₃的含有比例在0.1%以下。但是，所制造的玻璃中较好是不含除不可避免的杂质以外的SO₃。

还有，后述的式(1)中，表示玻璃的SO₃的含有比例的[SO₃]与后述的[β-OH]同样，是使用将减压脱泡前的熔融玻璃成形为板状而得的试样求得的数值。通过上述方法求得的[SO₃]是与使用将减压脱泡后的熔融玻璃成形为板状而得的试样求得的数值基本相同的值。

除了上述的成分以外，本发明的玻璃可以含有选自F、Cl、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Se、Mo、Ag、In、Te、La、Pr、Nd、Er、W、Au的至少一种作为任意成分。

F和Cl可以为了促进原料的熔解而含有。此外，V、Cr、Mn、Co、Cu、Mo、Ag、In、Te、La、Pr、Nd、Er、W和Au可以作为光吸收成分含有。

Ni以NiO的形式作为玻璃的着色成分含有。本发明中，由于不使用如芒硝等澄清剂，即使玻璃中的NiO含量高，也不会发生NiS引起的自然破损。因此，可以使玻璃中的NiO含量比以往更高，可以含有至多0.5%，能够使玻璃的着色的自由度提高。特别是对于要求各种着色的汽车玻璃，其效果显著。如果超过0.5%，则在浮槽中NiO与熔融锡反应，可能会无法获得所需色调的玻璃。为了获得上述的效果，NiO含量较好是0.005~0.3%，更好是0.05~0.1%。

Se可以作为玻璃的着色成分含有至多0.05%。如果超过0.05%，对色调校正没有什么帮助，因此在成本方面是不理想的。为了获得上述的效果，Se含量较好是0.01%以下，更好是0.005%以下。

本发明中，由于不使用如芒硝等澄清剂，熔融中的Se的挥散少，Se残存率良好。本发明中，以下述式表示的Se残存率为30~60%。

Se残存率(%) = 所制造的玻璃中的Se含量(g) / 原料中投入的Se的量(g) × 100

除了上述成分以外，本发明的玻璃含有水分作为必需成分。水分是在后述的减压脱泡工序中使泡变大，增大泡的上浮速度而使脱泡变得容易的玻璃的澄清成分。玻璃中的水分来源于原料中的羟基、原料中的水分、熔解玻璃的气氛中的水分等。

本发明中，作为玻璃中的水分含量的指标，使用玻璃的 β -OH值。玻璃的 β -OH(mm^{-1})值可以通过对玻璃试样测定对波长2.75~2.95 μm 的光的吸光度，将其最大值 β_{max} 除以该试样的厚度(mm)而求得。

还有，求 β -OH值时使用的玻璃试样使用将减压脱泡前的熔融玻璃成形为板状而得的试样。

玻璃的 β -OH值较好是0.1~0.5 mm^{-1} 。 β -OH值由原料中的水分量、熔解槽中的水蒸气浓度和熔解槽中的熔融玻璃的滞留时间决定。原料和燃烧气氛恒定的情况下， β -OH值依赖于滞留时间，随滞留时间的增加而上升。为了将玻璃均质地熔解，在熔解槽内需要一定的滞留时间，过短则玻璃不均质，过长则浪费燃料。对于一般的工业原料和天然气或重油的燃烧气氛，如果玻璃的 β -OH值在上述范围内，则熔解槽中的滞留时间适当，可以高效

地获得均质的熔融玻璃。玻璃的 β -OH值更好是 $0.15\sim 0.4\text{mm}^{-1}$ 。

还有,也可以使用下述式根据玻璃的 β -OH值求出玻璃的水分含有比例 $W(\text{wt}\%)$ 。

$$W=18\times[\beta\text{-OH}]/(\epsilon\rho)$$

上述式中, ρ 表示玻璃试样的密度(g/cm^3)。 ϵ 表示摩尔消光系数($1/\text{mol}\cdot\text{cm}$)。摩尔消光系数根据玻璃的组成而不同,但一般钠钙玻璃的情况下为 $\epsilon=73(1/\text{mol}\cdot\text{cm})$ 。

因此,玻璃的 β -OH值为 $0.1\sim 0.5\text{mm}^{-1}$ 的情况下,玻璃的水分含有比例 W 为 $0.010\sim 0.049\text{wt}\%$ 。

但是,如上所述,玻璃的 β -OH值是使用将减压脱泡前的熔融玻璃成形为板状而得的试样而求得的价值,所以由上述式求得的玻璃的水分含有比例 W 是关于减压脱泡前的玻璃的数值,与减压脱泡后的玻璃的水分含有比例 W' 稍有不同。减压脱泡前的玻璃的水分含有比例 W 为 $0.010\sim 0.049\text{wt}\%$ 的情况下,减压脱泡后的玻璃的水分含有比例 W' 通常为 $0.007\sim 0.045\text{wt}\%$ 。

如上所述,剥离的 β -OH值由原料中的水分量、熔解槽中的水蒸气浓度和熔解槽中的熔融玻璃的滞留时间决定。因此,为了调整玻璃的 β -OH值,调整这些参数即可。例如,希望提高玻璃的 β -OH值的情况下,在原料中加水、提高熔解槽中的水蒸气浓度或者延长熔解槽中的熔融玻璃的滞留时间即可。作为提高熔解槽中的水蒸气浓度的方法,可以例举例如通过氧浓度在90体积%以上的氧气使燃料燃烧的所谓全氧燃烧。

获得熔融玻璃时,将硅砂、硼酸、石灰石等原料根据最终玻璃制品的组成调合、混合而得的批次投入熔解槽中,根据玻璃的种类加热熔融至约 1400°C 以上。这时,通过燃烧重油或天然气等燃料作为热源。重油或天然气等燃料可以与氧混合燃烧,也可以与空气混合燃烧。与氧混合燃烧的情况下,燃烧后的气体所含的水蒸气的量增多。具体来说,和与空气混合燃烧的情况相比,燃烧后的气体中所含的水蒸气的量达到约3.5倍。因此,与氧混合燃烧的情况和与空气混合燃烧的情况相比,在熔解槽中存在约3.5倍的量的水蒸气。另一方面,希望降低玻璃的 β -OH值的情况下,降低熔解槽中的水蒸气浓度或缩短熔解槽中的熔融玻璃的滞留时间即可。作为降低熔

解槽中的水蒸气浓度的方法，可以例举将重油或天然气等燃料与空气混合燃烧的方法。此外，加热熔融原料时使用电炉的情况下，通过调整电炉内的水蒸气的分压，可以调整玻璃的 β -OH值。

本发明的制造方法中，包括不使用如芒硝等澄清剂，在压力为以下述式(1)表示的泡成长起始压 P_{eq} (kPa)以下的气氛下对熔融玻璃进行减压脱泡的工序。

$$P_{eq} = -80.8 + 98.2 \times [\beta\text{-OH}] + 68.0 \times [\text{SO}_3] + 0.0617 \times T \cdots (1)$$

在这里，式(1)中， $[\beta\text{-OH}]$ 表示玻璃的 β -OH值(mm^{-1})， $[\text{SO}_3]$ 表示以氧化物基准的质量百分比表示的玻璃的 SO_3 的含有比例， T 表示熔融玻璃的温度($^{\circ}\text{C}$)。

还有，泡成长起始压依赖于 $[\beta\text{-OH}]$ 和 $[\text{SO}_3]$ 推测是由于如果各成分根据浓度达到某一特定的压力以下，则对泡的成长产生影响。

在这里，泡成长起始压 P_{eq} 的定义如下。

在温度恒定的条件下，使实施减压脱泡的气氛(通常为减压脱泡装置的减压脱泡槽内的气氛)减压的情况下，存在于该气氛中的熔融玻璃中存在的气泡的体积(气泡的直径)根据波义耳定律而增加。然而，如果该气氛被减压至某一压力，则熔融玻璃中的气泡的体积(气泡的直径)偏离波义耳定律而急剧增加。将该压力称为泡成长起始压 P_{eq} 。泡成长起始压 P_{eq} 通过以下的步骤求得。

为了再现实施减压脱泡的气氛，将加入了玻璃原料的坩埚配置于真空减压容器内。将坩埚加热至规定的温度(例如 1300°C)，使玻璃熔融。玻璃完全熔融后，将真空减压容器内减压的同时，观察熔融玻璃中的气泡的直径。熔融玻璃中的气泡的直径的观察例如使用CCD相机从设于真空减压装置的观察窗对熔融玻璃中的气泡摄影即可。

如果逐步降低真空减压容器内的压力，则熔融玻璃中的气泡的直径根据波义耳定律而增加。然而，如果真空减压容器内被减压至某一压力，则熔融玻璃中的气泡的直径偏离波义耳定律而急剧增加。将这时的真空减压容器内的真空度作为泡成长起始压 P_{eq} 。

改变熔融玻璃的 β -OH值和温度来实施上述步骤的结果示于表1和图1。

[表1]

	例1		例2		例3	
T[°C]	1290		1290		1350	
β -OH[mm ⁻¹]	0.292		0.272		0.280	
SO ₃ [wt%]	0.04		0.013		0.006	
	P[kPa]	D[mm]	P[kPa]	D[mm]	P[kPa]	D[mm]
	101.3	0.08	101.3	0.07	101.3	0.09
	61.3	0.09	61.3	0.09	61.3	0.11
	48.0	0.09	48.0	0.11	48.0	0.13
	40.0	0.13	40.0	0.13	40.0	0.15
	37.3	0.17	37.3	0.13	37.3	0.16
	34.7	0.20	34.7	0.15	34.7	0.18
	32.0	0.23	32.0	0.15	32.0	0.20
	29.3	0.28	29.3	0.17	29.3	0.23
	26.7	0.34	26.7	0.19	26.7	0.31
	24.0	0.49	24.0	0.19	24.0	0.42
	21.3	0.71	21.3	0.22	21.3	0.62
	18.7	1.01	18.7	0.28		
			16.0	0.35		
			13.3	0.54		
P _{eq} [kPa]	30.2		26.4		30.4	

上述表中，T表示熔融玻璃的温度(°C)。β-OH表示玻璃的β-OH值(mm⁻¹)。SO₃表示以氧化物基准的质量百分比表示的玻璃的SO₃的含有比例。D表示从熔融玻璃中存在的气泡中占最多数的代表性的尺寸的气泡中任意选择的气泡的直径(mm)。P表示真空减压容器内的绝对压力(kPa)。P_{eq}为通过上述步骤求得的泡成长起始压(kPa)。

还有，使用的玻璃的组成(氧化物基准的质量百分比)如下：SiO₂ 70.6%、Al₂O₃ 1.9%、CaO 8.8%、MgO 4.4%、Na₂O 13.1%、K₂O 0.7%、Li₂O 0%、Fe₂O₃ 0.54%、TiO₂不足0.01%、CeO₂ 0%、BaO 0%、SrO 0%、B₂O₃ 0%、ZnO 0%、ZrO₂ 0%、SnO₂ 0%、SO₃ 0.006~0.04%。

上述式(1)是根据表1所示的结果作为熔融玻璃的β-OH值和温度的回归式导出的。

通过在以上述式(1)表示的泡成长起始压P_{eq}(kPa)以下的气氛下对熔融玻璃进行减压脱泡，溶入熔融玻璃中的H₂O、O₂、CO₂等气体成分向泡内的流入速度显著增大，气泡半径变大，气泡的上浮速度变大。这时，在上述的气体成分中主要是H₂O。其结果是，气泡达到熔融玻璃表面的时间显著缩短，

减压脱泡得到促进。

图2是表示本发明中使用的减压脱泡装置的一结构例的截面图。图1所示的减压脱泡装置1中，呈圆筒状的减压脱泡槽12收纳配置于减压壳体11内，并使其长轴朝向水平方向。减压脱泡槽12的一端的下面安装有朝向垂直方向的上升管13，另一端的下面安装有下降管14。上升管13和下降管14的一部分位于减压壳体11内。

上升管13与减压脱泡槽12连通，是将来自溶解槽20的熔融玻璃G导入减压脱泡槽12的导入单元。因此，上升管13的下端部嵌入于上游槽30的开口端，浸渍于该上游槽30内的熔融玻璃G中。

下降管14与减压脱泡槽12连通，是使减压脱泡后的熔融玻璃G从减压脱泡槽12降下并导出至下一个处理槽(未图示)的导出单元。因此，下降管14的下端部嵌入于下游槽40的开口端，浸渍于该下游槽40内的熔融玻璃G中。

在减压壳体11内，减压脱泡槽12、上升管13和下降管14的周围配置有隔热被覆它们的隔热用砖等隔热材料15。

图2所示的减压脱泡装置1中，减压脱泡槽12、上升管13和下降管14由于是熔融玻璃的导管，使用耐热性和对于熔融玻璃的耐蚀性良好的材料制成。作为一例，可以例举铂或铂合金制的中空管。作为铂合金的具体例子，可以例举铂-金合金、铂-铑合金。此外，作为另一例，可以例举陶瓷类的非金属无机材料制、即致密质耐火物制的中空管。作为致密质耐火物的具体例子，可以例举例如氧化铝类电铸耐火物、氧化锆类电铸耐火物、氧化铝-氧化锆-二氧化硅类电铸耐火物等电铸耐火物以及致密质氧化铝类耐火物、致密质氧化锆-二氧化硅类耐火物和致密质氧化铝-氧化锆-二氧化硅类耐火物等致密质烧成耐火物。

本发明的制造方法中，为了在以上述式(1)表示的泡成长起始压 P_{eq} 以下的气氛下对熔融玻璃进行减压脱泡，在将减压脱泡槽12内部的气氛压力P保持在泡成长起始压 P_{eq} 以下的状态下，使熔融玻璃G在减压脱泡槽12内流通即可。该情况下，式(1)中的T为在减压脱泡槽12内流通的熔融玻璃的温度(°C)。

实施减压脱泡时，减压壳体11内的空气从外部通过真空泵等真空减压

装置(未图示)排气。藉此,收纳于减压壳体11内的减压脱泡槽12内的空气被间接地排气,减压脱泡槽12内部被减压。通过这样的步骤,可以将减压脱泡槽12内部的气氛压力 P 保持在泡成长起始压 P_{0q} 以下。

在减压脱泡槽12内流通的熔融玻璃 G 的温度并不一定恒定,根据减压脱泡槽12内的部位而不同。例如,在减压脱泡槽12的上游侧和下游侧,熔融玻璃 G 的温度不同。本发明中,作为式(1)的温度 T ,使用在减压脱泡槽12内流通的熔融玻璃 G 的平均温度。还有,平均温度是指减压脱泡槽12的上游侧的温度(例如,自上升管13进入减压脱泡槽12的熔融玻璃 G 的温度)和下游侧的温度(例如,自减压脱泡槽12进入下降管14的熔融玻璃 G 的温度)的平均值。

在减压脱泡槽12内流通的熔融玻璃 G 的平均温度较好是 $1050\sim 1350^{\circ}\text{C}$ 。上述中规定的玻璃组成的情况下,温度为 $1050\sim 1350^{\circ}\text{C}$ 的熔融玻璃 G 的粘度为 $200\sim 6500$ 泊。如果熔融玻璃 G 的粘度在上述范围内,则减压脱泡槽12内的熔融玻璃 G 的流通不会显著变慢,且熔融玻璃 G 不会从减压脱泡槽12的接缝部分漏出。

减压脱泡槽12为铂或铂合金制的中空管的情况下,存在铂或铂合金的接缝部分。在减压脱泡槽12内流通的熔融玻璃 G 的粘度低的情况下,具体为不足200泊的情况下,熔融玻璃可能会从这样的接缝部分漏出。此外,减压脱泡槽12为致密质耐火物制的中空管的情况下,熔融玻璃可能会与上述同样从致密质耐火物间的接缝漏出。

通过在减压脱泡槽12内流通而被减压脱泡的熔融玻璃 G 从下降管14经下游槽40移动至下一个处理槽(未图示)。然后,通过例如浮法成形法、滚轧成形法、熔融成形法等规定的成形方法,成形为建筑用或车辆用的平板玻璃,再根据需要由该平板玻璃加工成加工玻璃。

实施例

以下,基于实施例对本发明进行更具体的说明。但是,本发明并不受其限定。

实施例1~3

为了再现实施减压脱泡的气氛,将加入了玻璃原料的坩埚配置于真空

减压容器内。加热坩埚而使玻璃熔融，使熔融玻璃的温度达到表2所示的温度 $T(^{\circ}\text{C})$ 。然后，使真空减压容器内的绝对压力达到表2所示的压力 $P(\text{kPa})$ 。在该状态下使用CCD相机从设于真空减压装置的观察窗对熔融玻璃中的气泡摄影，测定直径 0.016mm 以上的气泡的个数，求得熔融玻璃的气泡密度(个/kg)。在这里，熔融玻璃的质量为 5.0kg 。还有，气泡密度通过测定存在于固化后的样品中的气泡的数量来求得。

表2中， P_{eq} 为使用上述式(1)求得的泡成长起始压(kPa)。 $\beta\text{-OH}$ 和 SO_3 与上述中的定义相同。 $P_{\text{eq}}-P$ 表示两者的差。结果示于表2。

还有，使用的玻璃的组成(氧化物基准的质量百分比)为： SiO_2 71.2%、 Al_2O_3 1.8%、 CaO 8.4%、 MgO 4.5%、 Na_2O 12.8%、 K_2O 0.7%、 Fe_2O_3 0.49%、 TiO_2 0.03%、 SO_3 0.01%，所有铁中的 FeO 的比例为57.4%。

[表2]

	$T(^{\circ}\text{C})$	$\beta\text{-OH}$ [mm^{-1}]	SO_3 [wt%]	P_{eq} [kPa]	P [kPa]	$P_{\text{eq}}-P$ [kPa]	气泡密度 [个/kg]
实施例 1	1339	0.279	0.016	30.3	24	6.3	0.02
实施例 2	1323	0.272	0.013	28.4	24	4.4	0.09
实施例 3	1304	0.271	0.013	27.2	26	1.2	0.25

由表2的结果可知，使真空减压容器内的气氛压力 P 在泡成长起始压 P_{eq} 以下的实施例1~3中，虽然未使用芒硝(Na_2SO_4)作为澄清剂，但获得了达到与不使用本发明的减压脱泡方法而使用芒硝(Na_2SO_4)作为澄清剂时的一般的气泡密度 0.25 [个/kg]同等以下的气泡密度的结果。另外，实施例1、2中，熔融玻璃的气泡密度在 0.1 [个/kg]以下，特别适合用作建筑用和车辆用的平板玻璃。

产业上利用的可能性

本发明适合于被用作建筑用或车辆用的平板玻璃或加工玻璃的钠钙玻璃的制造方法，可以低成本地制造泡少的平板玻璃。

另外，在这里引用2006年3月27日提出申请的日本专利申请2006-85698号的说明书、权利要求书、附图和摘要的所有内容作为本发明说明书的揭示。

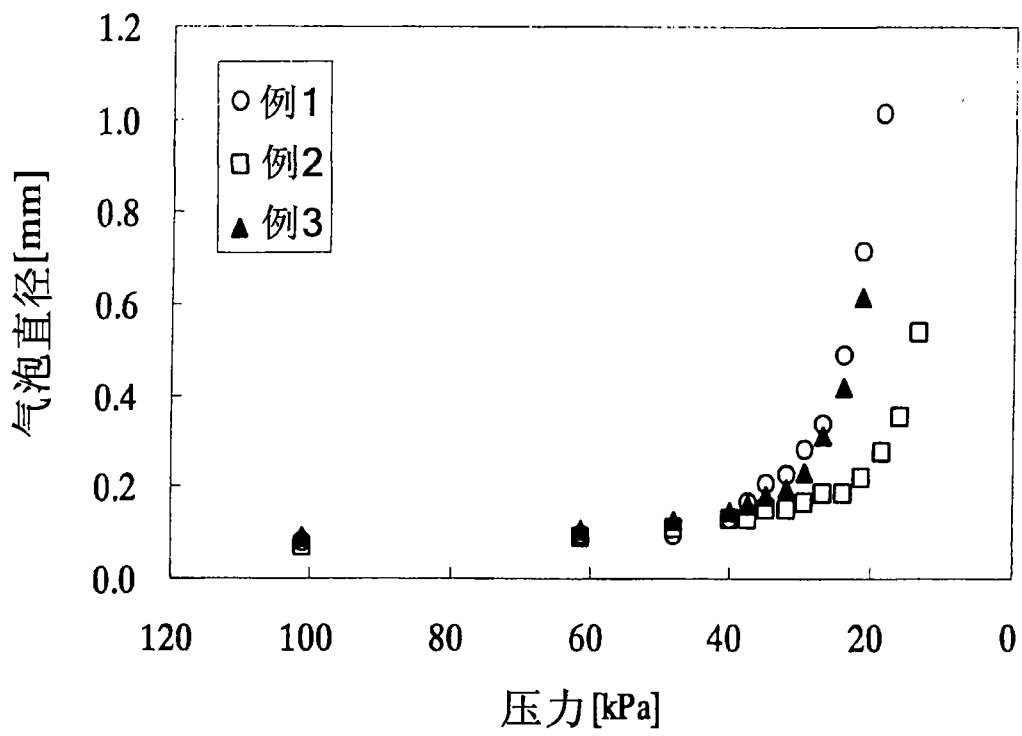


图 1

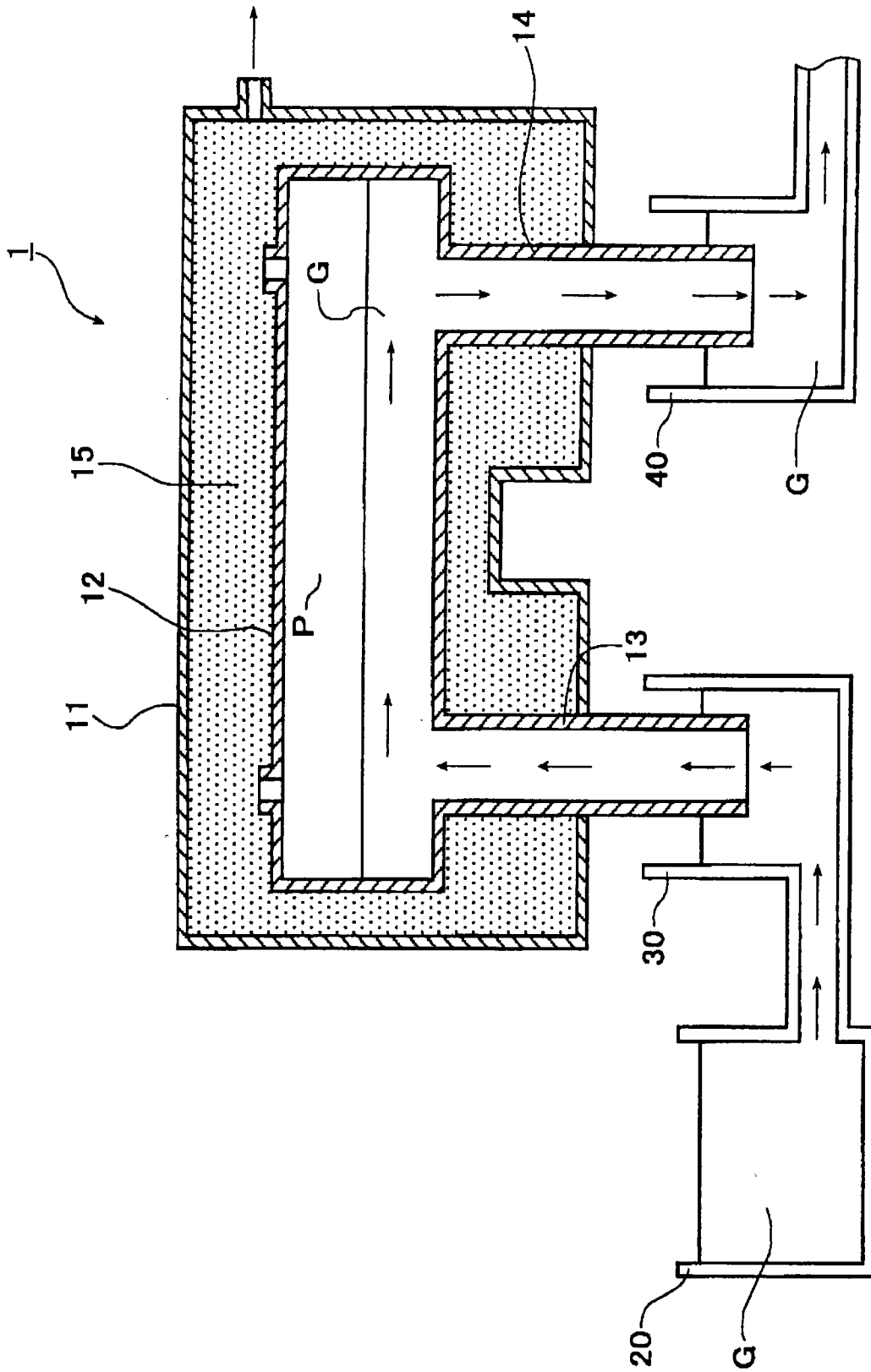


图 2