



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102007077 B

(45) 授权公告日 2014. 04. 23

(21) 申请号 200980113826. 6

(22) 申请日 2009. 02. 26

(30) 优先权数据

61/067, 562 2008. 02. 29 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 10. 15

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2009/001200 2009. 02. 26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/108320 EN 2009. 09. 03

(73) 专利权人 康宁股份有限公司

地址 美国纽约州

(72) 发明人 G·德安格利斯 A·J·哈德

S·卡拉杰伯利安 D·M·莱恩曼

W·B·马汀格利 M·C·莫斯

S·R·莫西尔

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 韦东 周承泽

(51) Int. Cl.

C03B 5/167(2006. 01)

C03B 5/187(2006. 01)

C03B 5/225(2006. 01)

C03B 17/06(2006. 01)

(56) 对比文件

US 2005/0026767 A1, 2005. 02. 03, 图 2、说明书第 [0005]—[0046] 段。

CN 101065333 A, 2007. 10. 31, 说明书第 3 页倒数第 3 段—第 6 页第 3 段、图 1-2。

JP 特开 2007-126297 A, 2007. 05. 24, 摘要、图 2A、2B。

审查员 李文静

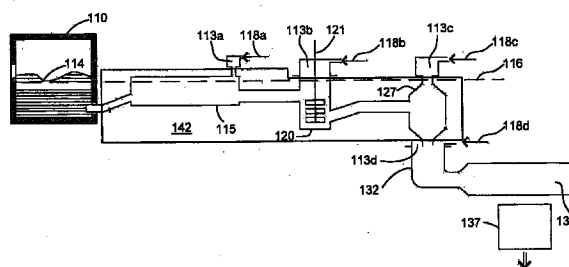
权利要求书1页 说明书12页 附图9页

(54) 发明名称

用于减少玻璃板中铂族缺陷的方法和设备

(57) 摘要

在用于制造玻璃板 (137) 的生产线中, 在流动的熔融玻璃的至少一个自由 (敞开) 表面上, 形成一种基本隔离 / 受控的限制体积的填充气体的空间 (如 113b), 所述制造玻璃板的生产线例如是采用熔合法制造适合用作液晶显示器基板的玻璃板的生产线。所述空间的至少一部分包含可用作铂族冷凝物缺陷的来源的铂族金属, 如铂-铑合金。使用这种基本隔离 / 受控的限制体积的填充气体的空间能显著降低玻璃板中这些铂族冷凝物缺陷的水平, 例如降低超过 50%。



1. 一种减小因制造过程在玻璃板中产生的铂族冷凝物缺陷水平的方法,在所述玻璃板的制造过程中,流动的熔融玻璃具有在包含作为所述缺陷来源的含铂族金属的结构处或结构之下的自由表面,所述方法包括:

(I) 提供位于流动的熔融玻璃的自由表面之上的壳罩,所述壳罩具有与所述自由表面和所述结构接触的限制体积的填充气体的空间;和

(II) 基本控制所述空间之内环境,将所述空间与周围环境基本隔离,从而使得:

(A) 所述空间之内任意两点之间的最大温差小于或等于 250℃;和

(B) 所述空间之内的气体流动满足以下至少一个条件:

(i) 所述空间的气体交换时间大于 3 分钟;

(ii) 通过计算机模拟测得,所述空间之内的最大对流速度小于或等于 15 厘米/秒;
和/或

(iii) 通过计算机模拟测得,所述空间之内的对流流速小于或等于 1 标准立方英尺/分钟。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述空间填充有气体,所述气体的平均氧含量小于或等于 10 体积%。

3. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述空间之内任意两点之间的最大温差通过计算机模拟测得。

4. 如权利要求 1、2 或 3 所述的方法,其特征在于,所述自由表面是搅拌室的自由表面,所述结构包括搅拌室的壁。

5. 通过一种采用了如权利要求 1 所述方法的玻璃板制造工艺生产的 100 个连续玻璃板的组,其中:(i) 各板的体积至少为 1800 立方厘米,和(ii) 这 100 个连续玻璃板的铂族冷凝物缺陷水平小于或等于 0.02 个缺陷/千克。

用于减少玻璃板中铂族缺陷的方法和设备

[0001] 在先提交的美国申请的优先权声明

[0002] 本申请要求 2008 年 2 月 29 日提交的美国临时申请序列第 61/067562 号的优先权。该文献的内容以及本文提及的出版物、专利和专利文献的全部揭示内容都通过参考结合。

发明领域

[0003] 本发明涉及玻璃板的制造,具体涉及用于降低玻璃板中铂族缺陷水平的方法和设备。虽然本发明可用于各种玻璃板的制造,但是本发明在制造用作生产液晶显示器 (LCD) 之类显示器中的基板的大玻璃板方面特别有利,生产液晶显示器时,对低缺陷水平的要求特别严格。

技术背景

[0004] 通过本领域中已知的各种技术制造玻璃板,包括浮法和下拉法,例如也称为熔合法的溢流下拉法。在所有这些方法中,将流动的熔融玻璃形成连续的玻璃带,将该玻璃带分割成独立的玻璃板。

[0005] 对于具有高熔化温度的玻璃,例如用于制造 LCD 基板的那些玻璃,熔化、澄清、搅拌、调节、递送和成形设备中的至少一些设备由包含铂族金属的材料制造,其中铂和铂合金如铂-铑合金是最常用的材料。(如本文所用,铂族金属是铂、铑、钯、铱、铇、钌和铱。)

[0006] 存在含铂缺陷已经是 LCD 玻璃板制造中长期存在的问题。共同转让的美国专利第 7127919 号讨论了这些缺陷的一个来源,即,用于均化熔融玻璃的含铂部件(如搅拌器和搅拌室壁)的腐蚀。第 7127919 号专利提供了用于显著降低这种来源产生的缺陷水平而不损害完成的玻璃基板的均一性的方法和设备。

[0007] 本发明涉及铂族缺陷的另一种来源,即,在制造过程中在存在流动的熔融玻璃的自由(敞开)表面的位置形成铂族金属如铂的冷凝物。共同转让的美国专利申请公开第 US 2006/0042318 号揭示了一种解决冷凝物问题的方法。在第 US2006/0042318 号公开中,采用沿着均化玻璃熔体所用的搅拌器轴的气体如空气流减少轴上含铂冷凝物的形成。

[0008] 本发明涉及该冷凝物问题的另一种方法,已经令人惊讶地发现该方法能显著减少玻璃板中出现的基于冷凝物的铂族缺陷的数量。以下更全面讨论的图 12 显示了采用本发明的一种实施方式的一种实验研究的结果(参见垂直柱之后的区域)。由该图可看出,采用本发明能停止(减少)这类缺陷的形成。

[0009] 发明概述

[0010] 根据第一方面,本发明提供一种降低因制造过程在玻璃板中产生的铂族冷凝物缺陷水平的方法,在该玻璃板的制造过程中,流动的熔融玻璃具有在包含作为所述缺陷来源的含铂族金属的结构处或结构之下的自由表面(敞开表面),所述方法包括:

[0011] (a) 提供与所述自由表面和所述结构接触的限制体积的填充气体的空间;和

[0012] (b) 充分控制该空间内的环境,并将该空间与周围环境基本上隔离,使得该方法制造的玻璃板中的铂族冷凝物缺陷的平均水平小于或等于 0.02 个缺陷/千克。

[0013] 根据第二方面,本发明提供一种用于降低因制造过程在玻璃板中产生的铂族冷凝物缺陷水平的方法,在该玻璃板的制造过程中,流动的熔融玻璃具有在包含作为所述缺陷来源的铂族金属的结构处或结构之下的自由表面(敞开表面),所述方法包括:

[0014] (a) 提供与所述自由表面和所述结构接触的限制体积的填充气体的空间;和

[0015] (b) 充分控制该空间内的环境,并使该空间与周围环境基本上隔离,使得该方法制造的玻璃板中的铂族冷凝物缺陷的平均水平至少比通过相同方法制造但是未进行充分控制和隔离的玻璃板中的铂族冷凝物缺陷的平均水平低 50%。

[0016] 在本发明第一和第二方面的一些实施方式中,所述空间中填充的气体的平均氧含量小于或等于 10 体积%。

[0017] 根据第三方面,本发明提供一种设备,其包括:

[0018] (a) 位于流动的熔融玻璃的自由表面(敞开表面)上的壳罩,所述壳罩具有有限的内部体积,所述体积与含铂族金属的材料接触;

[0019] (b) 至少一个热源,该热源为壳罩提供热量;和

[0020] (c) 至少一个进口,通过该进口以选定的速率将规定组成的气体引入壳罩中;

[0021] 其中:

[0022] (i) 壳罩内任意两点之间的最大温差小于或等于 250℃;和

[0023] (ii) 选定速率导致壳罩的气体交换时间大于 3 分钟。

[0024] 根据第四方面,本发明提供通过玻璃板制造工艺生产的 100 个连续玻璃板的组,其中:

[0025] (i) 各板的体积至少为 1800 立方厘米(例如,该板大到足以制造 Gen 6LCD 基板),优选体积至少为 3500 立方厘米(例如,该板大到足以制造 6en 8LCD 基板),和

[0026] (ii) 这 100 个连续玻璃板的铂族冷凝物缺陷水平小于或等于 0.02 个缺陷/千克。

[0027] 以下详细说明中提出本发明的其他特点和优点,其中一部分是本领域普通技术人员从说明中显而易见的,或者能通过如本文所述实施本发明而了解。应该理解,本文所述的具体实施方式仅仅是本发明的示例,意在提供理解本发明性质和特征的概览或框架,而非限制其范围。

[0028] 包括附图以提供对本发明的进一步理解,附图结合在说明书中并构成说明书的一部分。应该理解,说明书和附图中揭示的本发明的各种特点可以按任意和全部的组合形式采用。

[0029] 附图简要描述

[0030] 图 1 是对于从 1200℃(最低的曲线)到 1550℃(较高的曲线)的四种温度,铂的质量损失(纵轴)与氧分压(横轴)的关系图。

[0031] 图 2 是对于两种氧水平(10%较低的曲线;20%较高的曲线),铂的质量损失(纵轴)与温度(横轴)的关系图。

[0032] 图 3 是对于两种温度(1550℃较低的曲线;1645℃较高的曲线),铂的质量损失(纵轴)与气流(横轴)的关系图。

[0033] 图 4 是对于三种不同的氧浓度,各种铂族金属(铂和铑)的总压(纵轴)与温度(横轴)的关系图。

[0034] 图 5 和 6 是两种情况中限制体积的填充气体的空间中计算的对流流动的图,所述

空间与搅拌室的熔融玻璃的自由表面接触,图 5 显示没有对该空间进行基本隔离 / 控制的情况,图 6 显示对该空间进行基本隔离 / 控制的情况。

[0035] 图 7 是说明在制造玻璃板的熔合法中,将本发明的实施方式应用于流动的熔融玻璃的自由表面的代表性例子。

[0036] 图 8 是可用于在通过搅拌室的熔融玻璃的自由表面处和表面之上产生基本隔离 / 受控的限制体积的填充气体的空间的设备的透视图。

[0037] 图 9 是图 8 中圆圈 310 之内的设备的透视图。

[0038] 图 10 显示图 9 中的设备除去其前段的情况。

[0039] 图 11 是图 9 中设备的前段和后段的分解图。

[0040] 图 12 是显示在对流过搅拌室的玻璃的自由表面处和表面之上的空间进行充分隔离 / 控制之前和之后,采用熔合法制造的玻璃板中每磅玻璃的铂缺陷数的时间序列图,其中图中的阴影垂直柱显示进行充分隔离 / 控制的情况。

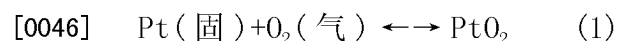
[0041] 发明详述

[0042] 如以上讨论的,本发明涉及玻璃板中铂族缺陷的问题。更具体来说,本发明涉及在制造过程中,在流动的熔融玻璃具有自由表面以及在该自由表面处或表面之上存在一个或多个含铂族金属如铂或铂合金的暴露表面的位置形成铂族金属冷凝物。(如本文所用,对含铂族金属的结构或表面与流动的熔融玻璃的自由表面之间的空间关系应用“(表面)处或(表面)之上”的词语时,该词语包括位于该自由表面处和表面之上的结构或表面。类似地,用于相同目的的“(结构或表面)处或(结构或表面)之下”的词语包括流动的熔融玻璃的自由表面位于含铂族金属的结构或表面处和所述结构或表面之下的情况。)

[0043] 由于涉及高温,所以在自由表面处或表面之上的一些位置处,铂族金属会经历氧化形成金属蒸气(如 PtO_2 蒸气),可以在该自由表面处或表面之上的其他位置处将该金属蒸气恢复成金属并冷凝成金属颗粒。然后可以使这些铂族金属颗粒回落到该自由表面上,或者使它们夹杂在玻璃流中,从而在完成的玻璃板中形成缺陷(通常是内含物)。

[0044] 通过这种机制形成的含铂族金属的缺陷(在本文中称为“铂族冷凝物缺陷”或简称为“冷凝物缺陷”)具有使其不同于通过其他机制形成的含铂族金属的缺陷的特征。因此,冷凝物缺陷是晶体形状的,它们的最大尺寸等于或大于 50 微米。

[0045] 铂族冷凝物缺陷由以下化学和热力学效应产生。这种问题的主要来源是双向反应范围,在这些反应中,铂族金属能与氧结合。例如,对于铂和铑,双向反应之一可写作:



[0047] $4\text{Rh(固)} + 3\text{O}_2(\text{气}) \rightleftharpoons 2\text{Rh}_2\text{O}_3$ (2) 涉及铂的其他反应会产生 PtO 和其他氧化物,涉及铑的其他反应会产生 RhO 、 RhO_2 和其他氧化物。

[0048] 这些反应的正向可以看作铂族冷凝物缺陷的“产生源”(起点)。如图 1-3 中所示,影响这些反应的正向速率的主要因素是 $p\text{O}_2$ 、温度和流速。

[0049] 具体来说,图 1 显示对于四种不同温度, $p\text{O}_2$ 对铂的正向反应的影响,即, 1200°C - 星形数据点; 1450°C - 三角形数据点; 1500°C - 正方形数据点; 和 1550°C - 菱形数据点。该图的横轴是按 % 表示的氧分压,而纵轴是按克 / 平方厘米 / 秒表示的铂的质量损失。直线是对实验数据的线性拟合。由图 1 可看出,铂的氧化和汽化随着氧分压基本线性地增加,影响的斜率随着温度升高变得更大。

[0050] 图 2 显示更详细的温度影响。该图中的横轴是按 $^{\circ}\text{C}$ 表示的温度,而纵轴也是按克/平方厘米/秒表示的铂的质量损失。菱形数据点用于氧分压为 10% 的气氛,而正方形数据点用于 20% 的氧分压。通过数据点的曲线是指数拟合。由该数据明显看出,铂的氧化和汽化随着温度升高而快速(指数)增加。虽然图 2 中未显示,但是其他实验显示 Pt 汽化在约 600°C 开始。

[0051] 图 3 显示铂族金属的氧化和汽化中涉及的第三种主要参数的影响,即,金属表面上含氧气氛的流速。该图中的横轴是按标准升每分钟(SLPM)表示的通过容纳测试用铂样品的容器的流速,与图 1 和图 2 相同,纵轴是按克/平方厘米/秒表示的铂的质量损失。三角形数据点用于 1550°C 的温度,而菱形数据点在 1645°C 获得。两种情况中的氧分压都是 20%。

[0052] 由图 3 可看出,对于两种温度,离开停滞区后铂的质量损失都快速增大,然后随着流速增大,倾向于一定程度的稳定,温度较低时尤为明显。虽然不希望被任何具体的工作理论限制,但是发明人相信,暴露的金属表面处的流量增大,剥除金属-气体界面处的氧化物层,并促进更快速的氧化。发明人还相信,流动抑制金属表面上氧化物平衡蒸气压的建立,而平衡的建立会从动力学上减小挥发性物质的产生速率。

[0053] 作为整体考虑图 1-3,可以看出,铂族冷凝物缺陷的产生来源(即,铂族金属的氧化和汽化)分别随着 p_{O_2} 、温度和流速增加,组合的效果基本是相加的。因此,冷凝物缺陷的产生来源可以看作流动的熔融玻璃的自由表面附近的结构的区域,在这些区域中,含铂族金属的材料接触的氧浓度、温度和/或流速大于在其他区域中接触的值,这些条件中两种或全部三种的组合是最引起麻烦的产生来源。

[0054] 铂族金属中的氧化/汽化及其自身的氧化/汽化不会导致冷凝物缺陷。相反,在流动的熔融玻璃的自由表面上需要固体从蒸气/气相气氛冷凝,以产生能回落到该自由表面上或以其他方式夹杂到该流动的玻璃中并由此变成玻璃板中的冷凝物缺陷的颗粒。以上主导性方程式(1)和(2)的逆向反应促进铂族金属的冷凝,由此可看作为固体颗粒形成的“汇集”。

[0055] 导致逆向反应速率加快的因素包括温度和/或 p_{O_2} 的降低。图 4 说明冷凝过程中涉及的热力学。该图中的横轴是按 $^{\circ}\text{C}$ 表示的温度,而纵轴是含铂族金属的气相物质气氛中的总压。该图中所示的热力学计算是针对 80 重量%铂-20 重量%铑合金。成对的(i)实线、(ii)虚线和(iii)点线分别表示 p_{O_2} 值分别为 0.2 个大气压、0.01 个大气压和 0.001 个大气压的气氛。对于各成对线,对中较高的数字表示铂,较低的数字表示铑。

[0056] 由该图可看出,随着高温区域中产生的铂和/或铑蒸气移动到较冷的区域中,该蒸气变得不稳定,导致冷凝成母体金属的固体颗粒。图中顶部的三个画有圆圈的点显示了对于铂在 p_{O_2} 值为 0.2 个大气压的气氛中的效应。由这些点可看出,随着温度从 1450°C 降低到 1350°C ,该气氛中含铂物质的总压必须从约 0.5×10^{-6} 个大气压降低到约 0.8×10^{-7} 个大气压。这种含铂物质的气压降低的机制是冷凝,即,从气态转变成固态。

[0057] 图 4 还显示,随着高度氧化的区域中产生的铂和/或铑蒸气移动到具有较低的氧水平的区域中,同样发生固体物质的形成。沿着 $T = 1450^{\circ}\text{C}$ 线的三个圆圈的点说明了这种效应。随着 p_{O_2} 从 0.2 个大气压(这三个点中的最高点)降低到 0.001 个大气压(最低点),该气氛中含铂物质的总压必须从约 0.5×10^{-6} 个大气压降低到约 0.8×10^{-9} 个大气压。

同样,这种降低意味着必须形成固体形式的铂。这种固体形式构成能回落到熔融玻璃物流中或夹杂到熔融玻璃物流中并在凝固的玻璃板中形成金属斑点的金属冷凝物颗粒。

[0058] 与缺陷形成过程的“来源”部分相同,气流在“汇集”(冷凝)部分也起到一定作用。虽然同样不希望受到任何具体工作理论的限制,但是发明人相信,充分的流动可抑制在可能形成固体颗粒的位置处的氧化物平衡蒸汽压的建立。

[0059] 根据本发明,通过针对铂族冷凝物缺陷问题的来源和汇集两个方面解决了该问题。通过提供基本隔离/受控的限制体积的填充气体的空间实现这一点,该空间与以下(1)、(2)和(3)接触(例如受以下(1)、(2)和(3)限制和/或包含以下(1)、(2)和(3)):(1)流动的熔融玻璃的自由表面,(2)含铂族金属作为缺陷的产生来源的一种或多种材料,和(3)位于自由表面处或表面之上的结构,预计在该结构上可形成冷凝物,随后回落到该自由表面上和/或夹杂到流动的玻璃中。

[0060] 空间中填充有气体,并非抽空的。该气体具有规定的组成。具体来说,该气体优选具有低的氧含量。这样不仅从缺陷产生过程的来源方面起到减少作用,还通过减小空间的氧梯度量级从汇集方面起到减少作用。如以下讨论的,填充气体的空间优选具有小于或等于10体积%的氧含量,更优选小于或等于2体积%,最优选小于或等于1体积%。气体的剩余部分可以由惰性组分构成,例如氮气或氩气。

[0061] 填充气体的空间具有有限的体积,该体积用于隔离/控制位于熔融玻璃的特定自由表面处和表面之上的空间,而不是玻璃生产线的较大部分(参见例如以下讨论的图7的空间142)。当然,该体积随着自由表面的面积而变化,所以例如澄清器的体积大于搅拌室的体积。作为参考,对于搅拌室,由图8-11中所示设备产生的限制体积的填充气体的空间的体积约为100升。一般来说,限制体积的填充气体的空间的体积在从下限的约50升到上限的约1000升的范围内。优选该体积小于1000升,更优选小于500升,最优选小于或等于100升,因为较小的体积更容易进行充分隔离/控制,而且将较小的基本隔离/受控的空间结合到生产线中的成本较低。

[0062] 限制体积的填充气体的空气是“基本隔离/受控的”,意味着使用者在物质流和热流方面基本确定了其内部环境及其与周围环境的相互作用。关于物质流,基本隔离/受控允许使用者确定限制体积的填充气体的空间的化学组成。具体来说,允许对空间中的平均氧含量进行规定和控制,从而决定氧在缺陷产生过程中的来源方面(参见例如图1和2)和汇集方面(参见例如图4)所起的作用。另外,关于物质流,基本隔离/控制允许使用者确定通过空气的总气流,以减小气流在缺陷产生中的影响(参见例如图3)。

[0063] 由于在制造设施中很难对进入或离开填充气体的空间的所有流动进行预防,例如,难以将所有泄漏都减小为零,尤其是在熔融玻璃的升高温度条件下,关于物质流,基本隔离/控制通常涉及为限制体积的填充气体的空间提供在一定程度上高于其周围环境的压力,所以净流动是从该空间向外,例如大于零的正压差,最大为0.01个大气压,优选最大为0.001个大气压,最优选最大为0.0001个大气压。这便于控制空间内的化学组成,因为这避免了气体从周围环境进入,而周围环境的气体组成可能是不受控的和/或随时间变化的。

[0064] 通过为空间提供一个或多个用于将具有所需化学组成的气体引入该空间的空气进口,实现该空间内的压力以及由此产生的从该空间向外的净流动。对进口的位置进行选

择,使得在空间内产生冷凝物缺陷的典型来源/汇集问题点处的流动最小。例如,通过以下图 5 和 6 的计算机模拟说明,典型的来源问题点位于玻璃线中填充气体的空间的周边表面的壁部分中温度最高的位置或该位置附近,典型的汇集问题点位于填充气体的空间的顶部中温度最低的位置附近。因此,用于将气体引入填充气体的空间的进口通常要避免这些位置。

[0065] 关于热流,限制体积的填充气体的空间相对于其环境基本隔离/受控,所以可以降低该空间内的温度梯度。通过这种方式,该空间可以在缺陷产生过程的来源方面(参见例如图 1-3)和汇集方面(参见例如图 4)发挥温差起到的作用。而且,由于温度梯度导致对流气流(参见例如图 5 和 6),所以温度梯度的控制还能提供减小局部和/或总体对流气流的机制,从而减少气流对缺陷形成的影响(参见例如图 3)。

[0066] 热流隔离/控制一般涉及在限制体积的填充气体的空间周围使用绝热材料,将热源设置在选定位置,以及在与外部环境的边界处采用自由或强制对流。通常沿着空间的周边壁设置热源,或者将热源设置在空间的周边壁附近,但是需要时也可采用空间内的热源。热源是可调节的,使得可以控制空间内的温度而不考虑空间之外环境中的温度分布的时间和/或空间变化。除了在空间的外围使用绝热材料以外,还可以在空间的内侧使用绝热材料,用以减小内部温度梯度。例如,在搅拌室的情况中,可以使用中间盖将空间分隔成两个具有限制的气体连通的区域。通过使该盖绝热,可以减小最靠近熔融玻璃的区域中的温度梯度。

[0067] 对限制体积的填充气体的空间的隔离/控制采用“基本”词语,表示不需要完全隔离/控制,而仅仅需要实用和有效量的隔离/控制以实现本发明实际应用可以接受的铂族冷凝物缺陷的水平。例如,在 LCD 基板的情况中,这几年来对基板的尺寸要求有所提高,表面不连续的要求变得更严格了。由于铂族冷凝物缺陷是被拒收的基板的主要来源,所以在实践中对限制体积的填充气体的空间采用一定水平的隔离/控制,提供可接受的较低的拒收水平。当然,从经济角度考虑,拒收水平越低越好,所以为了这个目的,采用的隔离/控制水平取决于实现较高水平的隔离/控制的总体成本与得到的较低缺陷水平方面的益处之间的成本/获益分析。

[0068] 图 8-11 说明一种可用于实现铂族冷凝物缺陷显著减少的设备。该设备采用市售材料和部件,本领域普通技术人员能根据本发明容易地制造该设备获类似设备。该设备实现对限制体积的填充气体的空间的显著但非完全的隔离/控制,在该情况中,所述空间位于通过搅拌室的熔融玻璃的自由表面处和表面之上(参见以下讨论)。

[0069] 鉴于以上内容,隔离/控制水平可方便地表达为采用本发明制造的玻璃板中的铂族冷凝物缺陷水平。优选以一定水平对限制体积的填充气体的空间进行隔离/控制,使得采用该空间能将单位重量玻璃板的铂族冷凝物缺陷平均数量减小至少 50%,优选至少 75%,最优选至少 90%。关于缺陷的绝对水平,采用基本隔离/受控的限制体积的填充气体的空间(当配备一个以上的玻璃自由表面时,存在一个以上的这样的空间)导致铂族冷凝物缺陷的平均水平优选小于或等于 0.01 个缺陷/磅(0.02 个缺陷/千克),更优选小于或等于 0.005 个缺陷/磅(0.01 个缺陷/千克),最优选小于或等于 0.001 个缺陷/磅(0.002 个缺陷/千克)。

[0070] 缺陷水平还可以表达为通过玻璃板制造工艺如熔合法生产的具有规定尺寸的按

顺序的一系列玻璃板的每磅缺陷。这是对制造工艺的拒收水平的直接测量,显然具有很大的商业重要性。通过采用本发明的基本隔离 / 受控的限制体积的填充气体的空间,可以实现现有技术无法达到的拒收水平。具体来说,可以制造 100 个连续玻璃板,这些玻璃板各自具有至少 1800 立方厘米的体积,这些玻璃板的铂族冷凝物缺陷水平小于或等于 0.01 个缺陷 / 磅 (0.02 个缺陷 / 千克)。

[0071] 根据应用,限制体积的填充气体的空间的隔离 / 控制水平还可以通过以下方式表征:(i) 填充气体的空间内的氧浓度,(ii) 填充气体的空间内的温差,(iii) 离开空间的气体净流动,和 / 或 (iv) 空间内对流气流。

[0072] 对于局部氧浓度接近平均氧浓度的情况,空间中的氧浓度特别适合于表征限制体积的填充气体的空间的隔离 / 控制水平。如以下结合图 7 讨论的,对于熔合法,可以在澄清器、搅拌室、碗体、和递送系统至熔合机的过渡装置中存在的熔融玻璃的自由表面上形成基本隔离 / 受控的限制体积的填充气体的空间。在这些位置中,只有澄清器通常会表现出局部氧浓度的大的空间变化,例如在澄清器中,熔融玻璃表面处的氧浓度通常高于澄清器中各处的氧浓度,因为澄清器的目的是除去熔融玻璃中的气相内含物,包括含氧的气相内含物。对于其他的三种位置,限制体积的填充气体的空间内的氧浓度较为均匀,因此其平均值为本发明目的提供了一种测量这些空间的隔离 / 控制水平的有效方式。

[0073] 定量地说,空间中的平均氧含量优选小于或等于 10 体积% (即,小于空气中的氧体积百分比),更优选小于或等于 2 体积%,最优选小于或等于 1 体积%。除了减少冷凝物缺陷以外,较低的氧水平还有助于通过减小玻璃中的氧含量来减少气态内含物,已知减小玻璃中的氧含量会导致熔融玻璃中的含氧气态内含物收缩。

[0074] 限制体积的填充气体的空间中任意两点之间的最大温差是用于表征该空间的隔离 / 控制水平的另一种有用的参数。如以下结合图 5-6 讨论的,最高温度通常在空间壁和玻璃线之间的连接处附近出现,而最低温度通常在空间的顶部附近出现,但是根据本发明的具体应用,还可能不存在其他分布。

[0075] 可以通过例如将热电偶放置在沿着空间壁的不同位置,来测量限制体积的填充气体的空间的温度分布。但是在实践中,已经发现更实用和有效的做法是使用计算机模拟来估计温度分布,并采用有限数量的实际测量值如热电偶测量值来验证计算机模拟。这是以下讨论的用于图 5-6 的方法。

[0076] 不论是通过实际测量还是通过模拟确定,基本隔离 / 受控的限制体积的填充气体的空间中任意两点之间的最大温差优选小于 250°C,更优选小于或等于 125°C,最优选小于或等于 25°C。

[0077] 离开限制体积的填充气体的空间的气体净流动也是有用的对空间隔离 / 控制程度进行测量的方式。定量地说,净流动可表征为空间的气体交换时间,即,在空间内实现气体体积完全交换需要的时间。优选气体交换时间大于或等于 3 分钟,更优选大于或等于 10 分钟,最优选大于或等于 30 分钟。

[0078] 关于对流流动,虽然可以在空间内的不同位置进行气流测量,但是事实上更经济和有效的做法是使用计算机模拟来计算基于输入数据对流流动,所述输入数据是例如熔融玻璃温度、模拟空间选定位置处的温度、以及从空间向外的净气流,以及已知的空间几何形状和限定空间的材料的热性质。

[0079] 图 5-6 说明用于填充气体的空间 240 的模拟方法,空间 240 的底表面 200 是熔融玻璃,其侧表面 210 是垂直的,其顶表面 220 是圆锥形的。为了说明的目的,已经假设搅拌器的轴 230 通过该空间。对于填充气体的空间,在搅拌室的自由表面处和表面之上存在这样的轴(本发明的特别有利的应用;参见以下),但是通常不存在(参见例如以下图 7 的讨论)。

[0080] 优选使用计算流动动力学(CFD)计算中采用的技术种类进行模拟。概括地说,根据 CFD,规定要研究的几何形状,分割成例如有限元的网格,还规定边界条件和材料性质,然后对于规定的几何形状以及规定的边界条件和材料性质,求解流体动力学等式的数值。

[0081] 可以采用用户化的软件或者优选采用市售的软件包进行这些模拟步骤,例如,对于 3-D CAD: AUTOCAD, PRO/ENGINEER, 或 SOLIDWORKS; 对于网格: GAMBIT ORICEMCFD; 对于计算流动、温度等: FLUENT, FLOW3-D 或 ACUSOLVE。例如,图 5-6 中曲线图的产生从 3-D CAD 软件包 SOLIDWORKS 开始,采用该软件包规定相关的几何形状。然后将该几何形状输出到 ICEMCFD 软件,网格化形成有限元。本发明考虑的系统模型种类通常需要 1-2 百万单元。然后使用有限元软件 ACUSOLVE 求解。该软件使用 ICEMCFD 网格以及材料性质和边界条件作为输入,通过迭代法,收敛到稳态解。该解包括整个体积中的温度场,以及模型中气体的压力和速度。需要时,本发明的实施中当然还可以使用例如以上列出的除了 SOLIDWORKS、ICEMCFD 和 ACUSOLVE 以外的其他软件包。

[0082] 在图 5-6 的模拟中,垂直搅拌室的顶部以三维方式表示。模型包括熔融玻璃,搅拌器轴,以及进行模拟的物理设备的绝热装置和加热器位置。在这种情况下,在模型几何形状中采用约 10.8 英寸的玻璃深度,使得模型的底面对应于在物理设备工作过程中进行温度测量的位置。基本情况模型(图 5)还包括在搅拌室之上一定体积的气体(空气),用以完全捕获对流现象。所有气体运动都是因为自然对流产生的,即,模型条件中没有规定气体运动。当然,需要时可以规定这种气体运动。

[0083] 输入的材料性质如下所述:对于固体—热导率,密度和比热;对于流体(气体)—热导率,密度,比热和粘度。对于固体—气体界面,有辐射传热时,还给出发射率值(取决于该固体材料)。熔融玻璃按照固体模型处理,其辐射性质通过 Rosseland 近似法包括在其热导率性质中。

[0084] 边界条件如下所述使用。设定模型底部的玻璃温度和搅拌器轴温度,与在物理设备的该位置测量的值匹配。还设定加热器功率,与物理设备的功率匹配。外部条件限定了离开模型的热量大小。这些条件并不是在各处都相同的,而是取决于围绕物理设备各部分的装置。主要区别在于边界上是否存在自由或强制的对流,以及靠近边界的环境温度。根据物理设备的已知的结构和环境,还规定了模型中的这些热损失条件。

[0085] 结果图示于图 5-6 中。由这些图可看出,采用基本隔离/控制(图 6)时的空间 240 中的温差小于不采用基本隔离/控制(图 5)时的情况。定量地说,对于图 5 的情况,沿着玻璃的自由表面计算的温度在搅拌器轴的 1285°C 到玻璃与搅拌室垂直壁的连接处的 1305°C 之间变化。对于图 6 的情况,该范围是 1302-1321°C。沿着垂直壁向上,对于图 5 的情况,计算的温度在紧邻与玻璃的连接处上方的 1304°C 到壁顶部处的 1208°C 之间变化(即,温差为 96°C),而对于图 6,即采用基本隔离和控制时,相应的值为 1321°C 和 1247°C(即,沿着壁的温差仅为 74°C)。

[0086] 在两种情况中,空间内的最高温度出现在玻璃和垂直壁之间的连接处(对于图 5 是 1305℃,对于图 6 是 1321℃),最低温度出现在空间顶部搅拌器棒离开空间的位置(对于图 5 是 992℃,对于图 6 是 1102℃)。所以在两种情况中,空间内的最大温差对于图 5 是 313℃,但对于图 6 仅为 219℃。这种通过内部空间进行基本隔离和控制实现减小的温差不仅解决了在冷凝物形成的来源和汇集方面,还减小空间内的气流,证据是,对于图 6,计算的最大对流线速度为 10.6 厘米/秒,对于图 5 为 16.5 厘米/秒。在各情况中,最大速度沿着搅拌器轴出现。

[0087] 使用对于图 5-6 计算的最高内部温度和最大对流线速度,可以估计铂/铑质量损失速率,例如通过采用图 1-3 的数据进行估计。对于相同的氧分压,图 6 的较低的线速度(与图 5 相比)通过较高的最高温度补偿,所以质量损失速率是基本相同的。但是,通过增加另一个控制空间中氧含量的变量,发现质量损失速率出现明显差别。因此,从图 5 数据和 21%的氧分压(空气)计算的质量损失速率为 7.8×10^{-9} 克/平方厘米/秒,而从图 6 数据和 1%的氧分压计算的质量损失速率为 3.4×10^{-10} 克/平方厘米/秒,减小超过 95%。

[0088] 采用以上种类的计算机模拟,可以通过计算的空间内的气体最大对流线速度量化限制体积的填充气体的空间内对流流动的基本控制。优选该速度小于或等于 15 厘米/秒,更优选小于或等于 10 厘米/秒,最优选小于或等于 5 厘米/秒。对流流动还可以通过其计算的总体流速值表征,确定该值时取通过限制体积的填充气体的空间的横截面,并计算单位时间通过该横截面的流量。对于该测量,限制体积的填充气体的空间内的对流流动的基本控制对应于优选小于或等于 1.0SCFM(5.28 立方英尺/分钟;2500 立方厘米/分钟)的流速,更优选小于或等于 0.5SCFM(2.64 立方英尺/分钟;1250 立方厘米/分钟),最优选小于或等于 0.25SCFM(1.32 立方英尺/分钟;625 立方厘米/分钟)。

[0089] 与其他测量方法相比,用于量化基本隔离/控制的对流流动方法通常不太实用。一般来说,采用限制体积的填充气体的空间导致玻璃板中铂族冷凝物缺陷水平的降低是最实用的测量空间的基本隔离/控制的方法,按照实用顺序,依次为通过以下方式测量:空间中的平均氧含量,空间内的最大温差,空间的气体交换时间,以及由于空间中的对流流动产生的最大线速度和总体流速值。在本发明的一些实施方式中,对基本隔离/控制的以上测量方法中只有一种方法是令人满意的,但是在一些优选的实施方式中,有多种测量方法(包括所有测量方法)是令人满意的。

[0090] 本发明的基本隔离/受控的限制体积的填充气体的空间可以用于玻璃制造工艺中的不同位置,在这些位置流动的熔融玻璃具有自由表面并且有一种或多种含铂族金属的结构作为冷凝物缺陷来源位于该自由表面处或表面之上的不同位置处。图 7 是采用熔合法的玻璃板生产线的示意图。应该理解,选择熔合法仅仅是为了说明的目的,本发明一般可以应用于全部种类的玻璃板制造工艺,例如狭缝拉制法和浮法。

[0091] 如图 7 中所示,原料 114 在熔化器 110 中熔化,然后向前通过澄清器 115、配备有搅拌器 121 的搅拌室 120 和碗体 127,到达等静压管(isopipe)133 的进口 132,形成玻璃带,将该玻璃带分割成独立的玻璃板 137,随后进行适当的修整,可以用作制造例如液晶显示器和其他种类显示器的基板。优选澄清器、搅拌室、碗体及其连接导管都容纳在舱室 142 中,该舱室在这些部件周围提供受控的环境,该环境通过使氢渗透通过这些容器的含铂壁,设计用于减小玻璃板 137 中气相内含物的发生率。参见美国专利公开第 US 2006/0242996

号,该文献的全部内容通过参考结合于此。

[0092] 图 7 中的虚线 116 表示系统的玻璃线,由图可看出,玻璃线构成澄清器 115、搅拌室 120 和碗体 127 中的自由表面。另外,还在从系统的递送部分到系统的成形部分的过渡装置处形成自由表面,例如,在等静压管 133 的进口 132 处形成自由表面。在这些位置的每一位置处存在含铂族金属的结构,因此可选择各位置应用于根据本发明的基本隔离 / 受控的限制体积的填充气体的空间。图 7 示意显示以下这样的填充气体的空间:用于澄清器的空间 113a,用于搅拌室的空间 113b,用于碗体的空间 113c,和用于从递送系统到熔合机的过渡装置的空间 113d。还用箭头 118a、118b、118c 和 118d 表示将具有受控组成的气体(如氧浓度等于或小于 10 体积%)引入这些空间中。应该注意,舱室 142 内的填充气体的空间即使在具有低的氧浓度时也不会充分隔离或受控,以避免形成铂族冷凝物缺陷。具体来说,舱室空间表现出明显的热梯度和氧梯度,以及明显的气流,所有这些因素都导致铂族冷凝物缺陷(参见例如图 1-4)。事实上,如以下进一步讨论的,使用舱室 142 获得图 12 中在垂直柱之前的时间点的数据,这些数据明显高于采用本发明时在垂直柱之后获得的数据。

[0093] 本发明的一种特别有利的应用是用于搅拌室 120。图 8-11 显示设备 300 的一种实施方式,该实施方式可用于在搅拌室的熔融玻璃的自由表面处和表面之上形成所需的基本隔离 / 受控的限制体积的填充气体的空间。图 8 的圆圈区域 310 显示组装状态的设备,可供附连到现有搅拌室顶部,以形成所需空间。如图所示,通过超结构 350 支承设备 300,该超结构载有马达组件 330 用于转动搅拌器 340。

[0094] 图 9-11 以更详细的方式显示设备 300。该设备包括后段 351 和前段 352,它们可以由金属板制造,可以与快速销 353 组装在一起,所述销把高温密封件 358 强行合为一体(参见图 11)。段 351 通过螺栓与波纹管装置 354 连接,允许填充气体的空间在将该设备从室温加热到其工作温度的过程中保持基本密封。对开轴承(split bearing)组件 355 在搅拌器轴 356 和设备顶部之间提供密封。要防止来自轴承组件的潜在污染,在轴承下方设置一个盘状集尘器 357,将该集尘器与搅拌器轴相连。可以使用多个电绝缘垫圈,避免设备发生计划外的接地。

[0095] 前段 352 具有带销门 359,允许对保护区进行维护。该门包括由防火玻璃制造的窗 360,该窗允许对密封空间进行观察而不需要打开门,打开门会破坏填充气体的空间的隔离。前段 352 和后段 351 具有多个用于压力控制 / 监视、氧和露点传感器和控制 / 监视热电偶的端口 370,以及用于将受控组成的气体引入填充气体的空间的端口 371。设备中可包括换热器(未显示),以便调节设备内的气体温度,以及保护温度敏感的电气部件以免过热。

[0096] 图 12 显示本发明在减少玻璃板中铂族冷凝物缺陷方面的效果。该图中的纵轴显示在凝固的玻璃板上测量的每磅的铂缺陷数,横轴是三周时间段内的一系列时间点。时间点不是均匀间隔的,在不同的日期在不同的时间进行不同数量的测量。每个测试日期进行至少两次测量。每个时间点代表四小时的玻璃板制造。

[0097] 时间点 50 和 60 之间的垂直柱代表实验过程中对从利用熔合法制造玻璃板的生产线的搅拌室通过的熔融玻璃的自由表面处和表面之上的限制体积的填充气体的空间内的氧梯度和温度梯度进行基本控制的点。在实验开始约一周之后对工作条件进行这种变化。

[0098] 对于垂直柱之前的时间点,允许空间内的氧含量和温度因为搅拌室较低部分周围

的舱室环境（参见图 7 的 142）以及搅拌室较高部分周围的环境空气之内的变化而发生变化。在垂直柱的位置处，通过密封空间体积与舱室环境隔离并且通过内部体积和外侧空气之间的有效流动允许内部体积与舱室环境外侧的空气平衡，从而减小限制体积的填充气体的空间之内的氧梯度。由于舱室中的氧含量较低，如 1.5 体积%，而且环境空气中的氧含量较高，如 21 体积%，所以在垂直柱之前存在明显的梯度。通过使内部体积中的氧含量基本等于环境中的氧含量，最大程度地减小梯度。还通过密封内部体积与舱室环境隔离来减小温度梯度，其中存在气体的稳定流动，在搅拌室的自由表面处和表面之上的空间中形成温度梯度。

[0099] 由图 12 中可看出，通过基本隔离 / 控制氧梯度和温度梯度实现的缺陷水平方面的改进在进行隔离 / 控制后立刻产生，即，在一天左右的时间内产生。虽然没有对结构与图 12 中所用实验相同的空间进行具体计算，但是通过对各种空间进行计算可知，隔离 / 受控的空间中的温度分布和对流气流与以上联系图 6 计算的结果类似，而不是与联系图 5 计算的结果类似。

[0100] 由图 12 中可看出，基本隔离 / 受控的限制体积的填充气体的空间对缺陷水平在平均值和分散性方面产生深远的影响。不对通过搅拌室的熔融玻璃的自由表面处和表面之上的空间进行基本隔离 / 控制时，缺陷水平发生很大变化，通常超过 0.05 个缺陷 / 磅（0.11 个缺陷 / 千克），而进行基本隔离 / 控制时，缺陷水平限制在较窄的范围内，其平均值低于 0.01 个缺陷 / 磅（0.02 个缺陷 / 千克）。如上所述，由该数据可看出，本发明对于铂族冷凝物缺陷基本起到开关作用。

[0101] 由以上内容可看出，本文所述的基本隔离 / 受控的限制体积的填充气体的空间通过以下至少一种方式、优选以下所有方式减小玻璃板中铂族冷凝物缺陷的水平：

[0102] (1) 通过降低气氛的氧含量减少在流动的熔融玻璃的自由表面处和表面之上的气氛中的铂族金属氧化物的量；

[0103] (2) 通过限制气氛的运动建立更停滞的条件，使得铂族金属的氧化和汽化速率变慢，减少在流动的熔融玻璃的自由表面处和表面之上的气氛中的铂族金属氧化物的量；

[0104] (3) 减小在流动的熔融玻璃的自由表面处和表面之上的气氛中的温度或温度梯度的范围，限制冷凝并形成会变成凝固玻璃中的缺陷（如内含物）的固体的铂族金属氧化物的量；和 / 或

[0105] (4) 减小在流动的熔融玻璃的自由表面处和表面之上的气氛中的氧浓度或氧梯度的范围，提供更均一的气相环境，从而限制冷凝并形成会变成凝固玻璃中的缺陷（如内含物）的固体的铂族金属氧化物的量。

[0106] 不同于其他方法，本发明的方法涉及并控制缺陷产生的来源和汇集两个方面。该方法可应用于所有种类的显示器玻璃，以及在采用铂族金属的系统中熔化或递送的任何玻璃，而不需要考虑玻璃的特定组成。而且另一个益处是，对于包含明显量的挥发性氧化物（如 B 和 / 或 Sn 的氧化物）的玻璃组成，基本隔离 / 受控的限制体积的填充气体的空间减少通过以下方式来自这些氧化物的冷凝物缺陷：氧化物在自由表面处离开熔融玻璃，在自由表面处或表面之上的结构上冷凝，然后回落到自由表面上或者夹杂在流动玻璃中，在玻璃板中形成另外的缺陷。

[0107] 根据以上内容，各种不偏离本发明的范围 and 精神的改进对于本领域普通技术人员

而言是显而易见的。以下权利要求意在包括本文列出的具体实施方式以及这些改进、变化和等同。

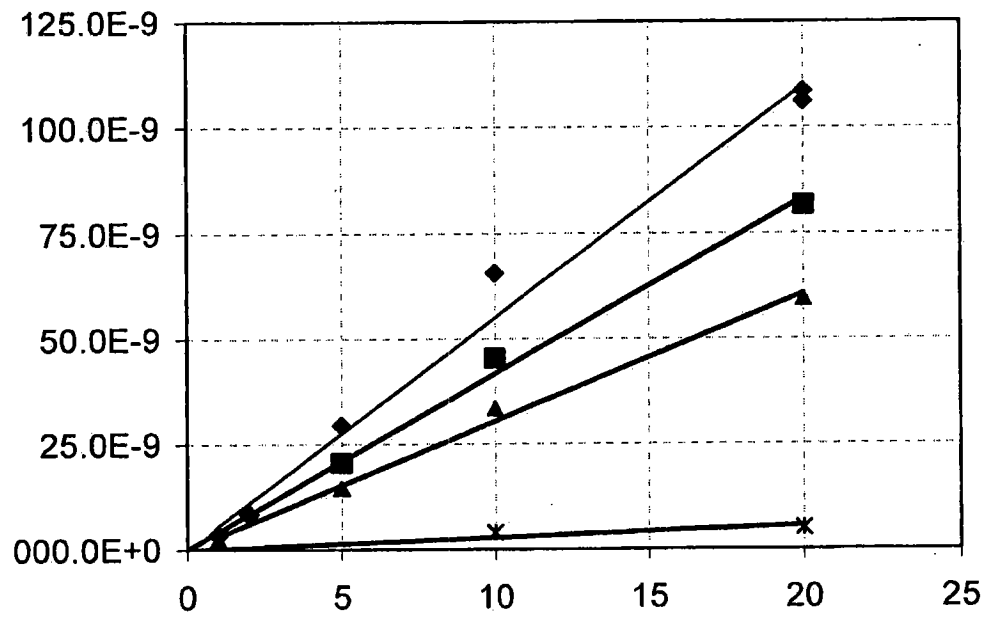


图 1

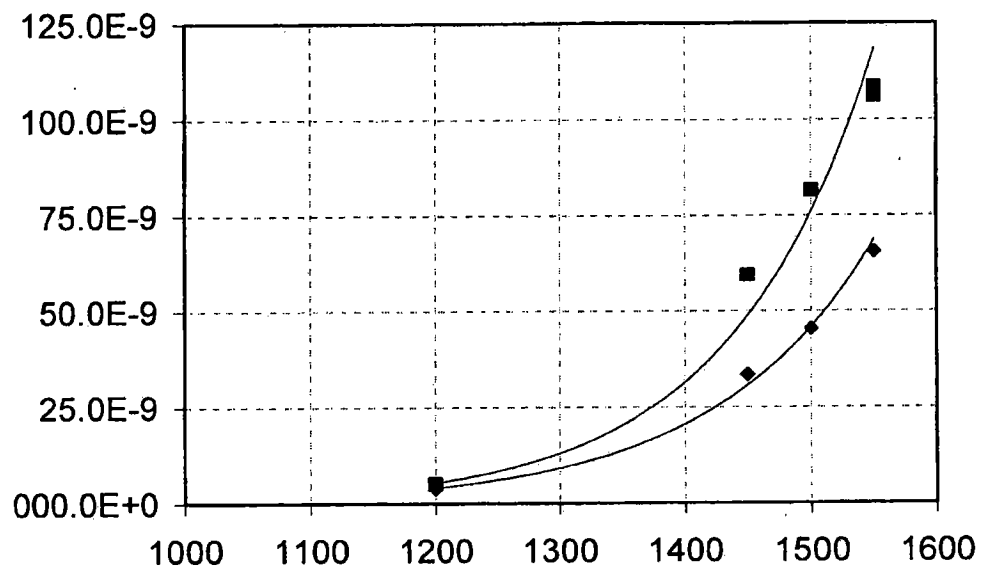


图 2

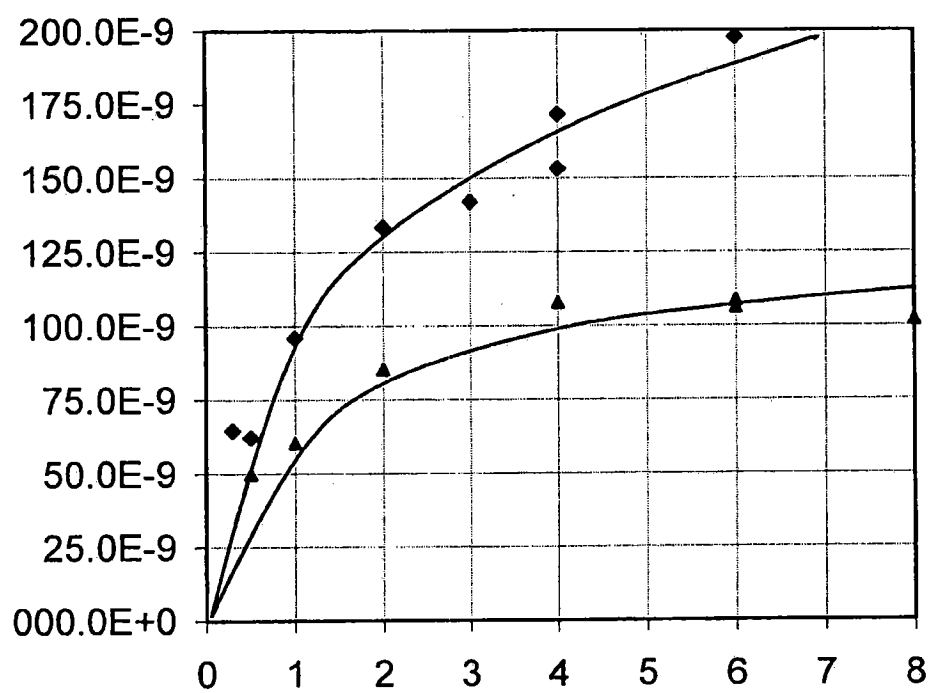


图 3

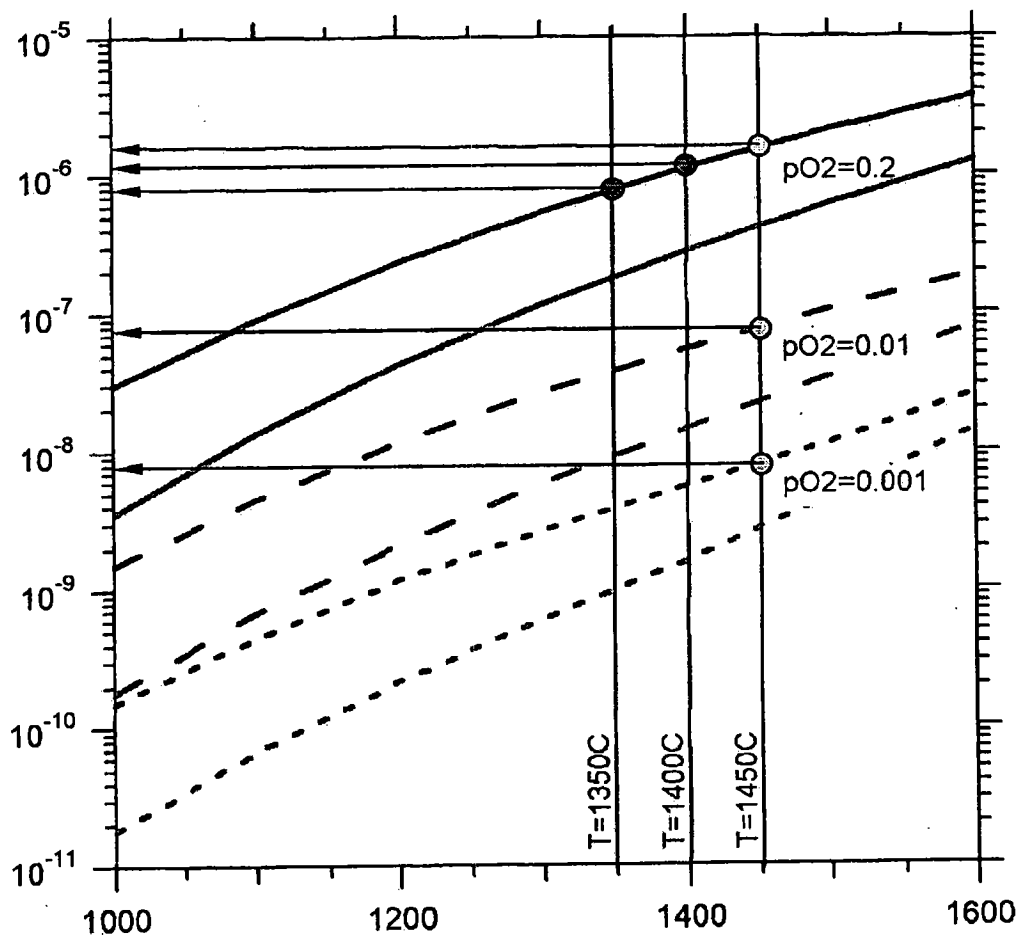


图 4

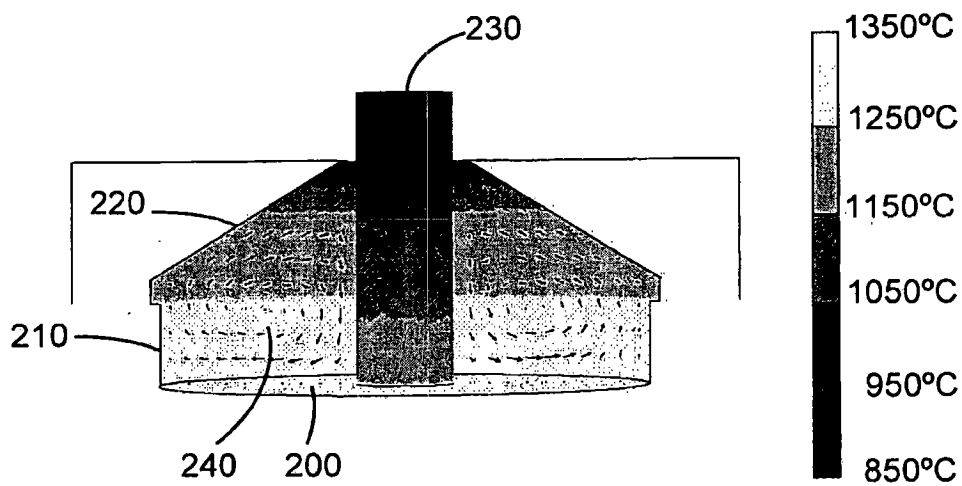


图 5

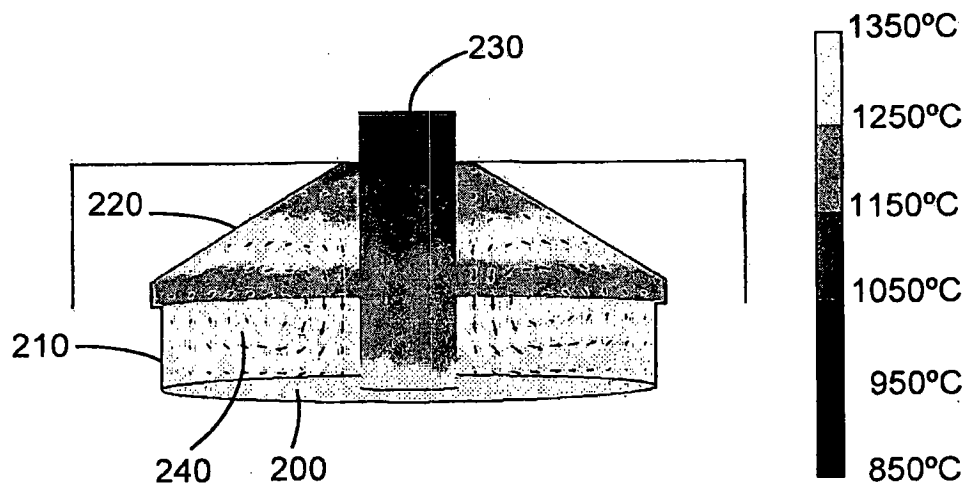


图 6

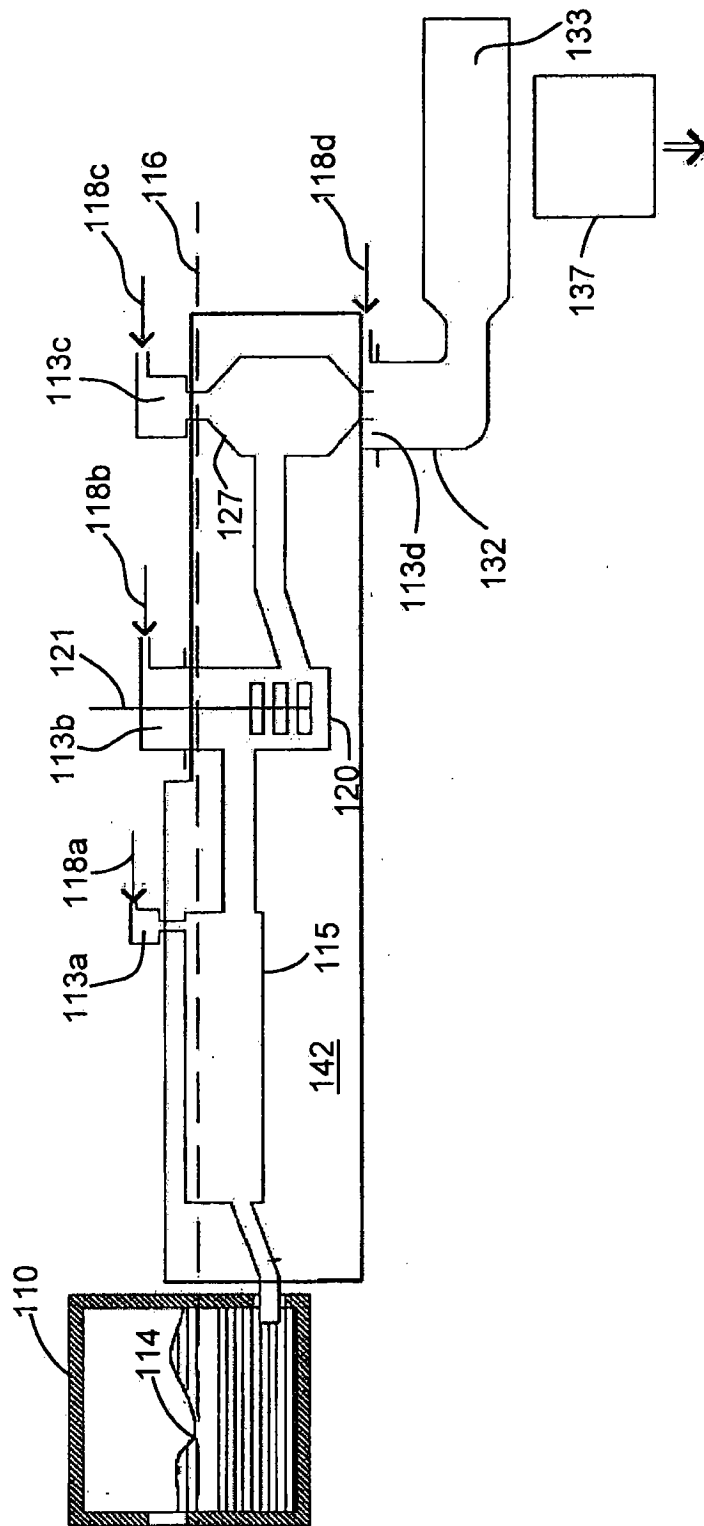


图 7

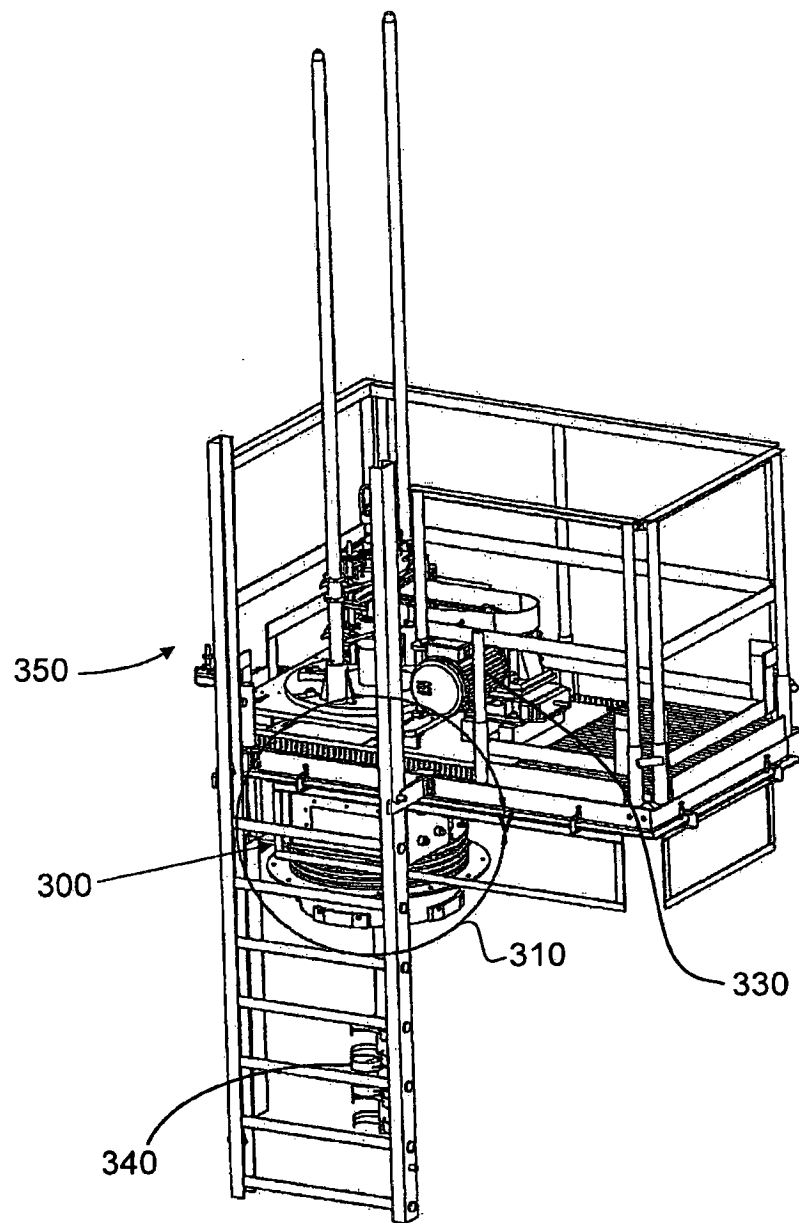


图 8

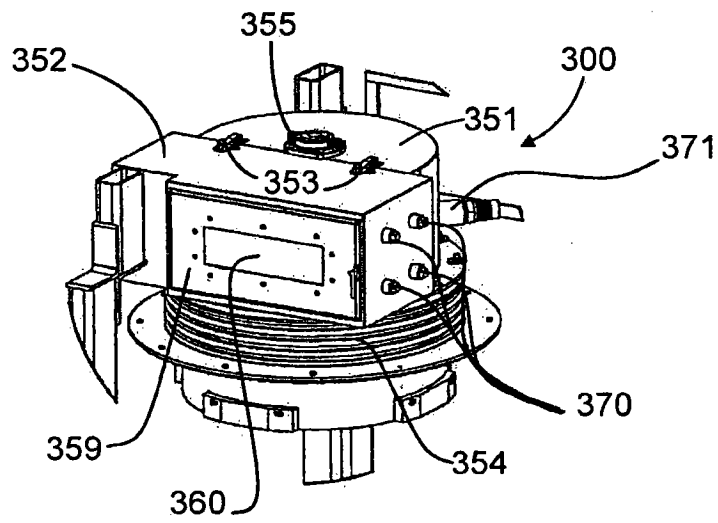


图 9

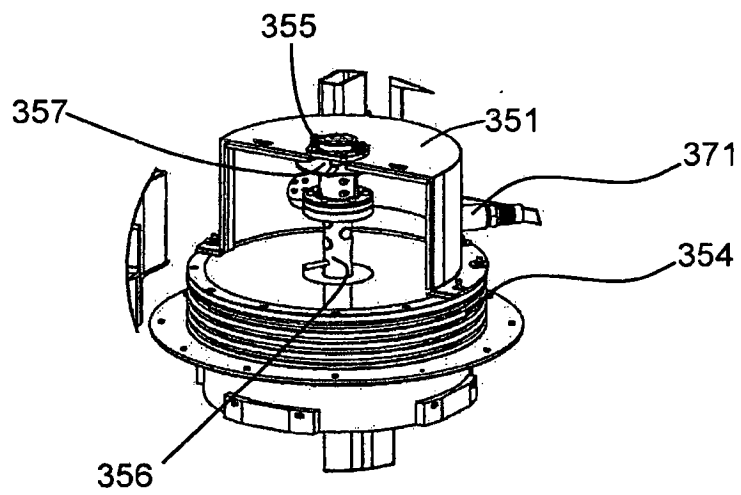


图 10

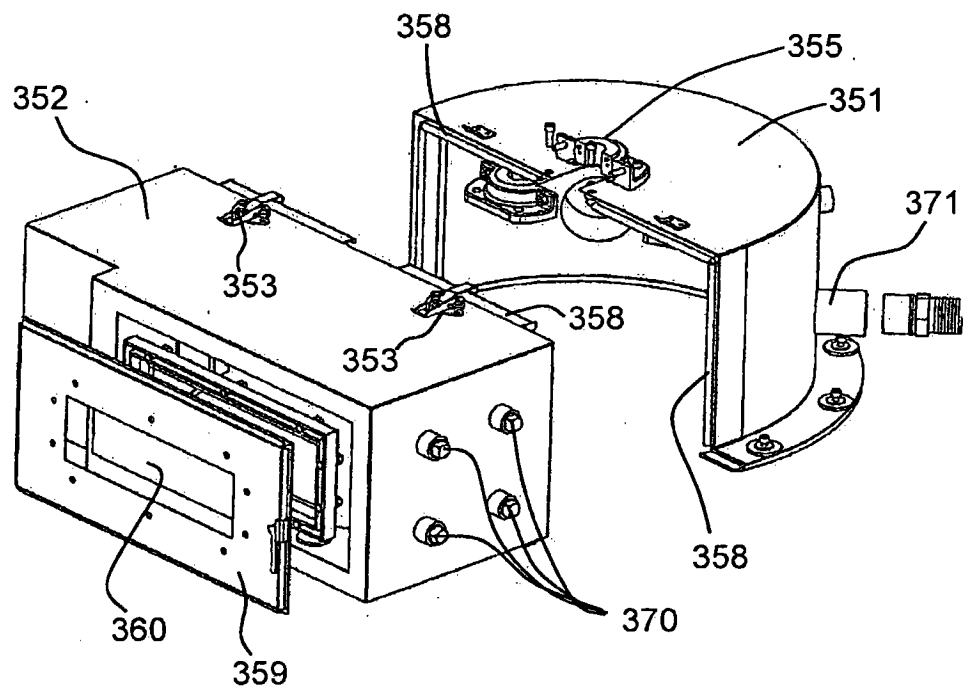


图 11

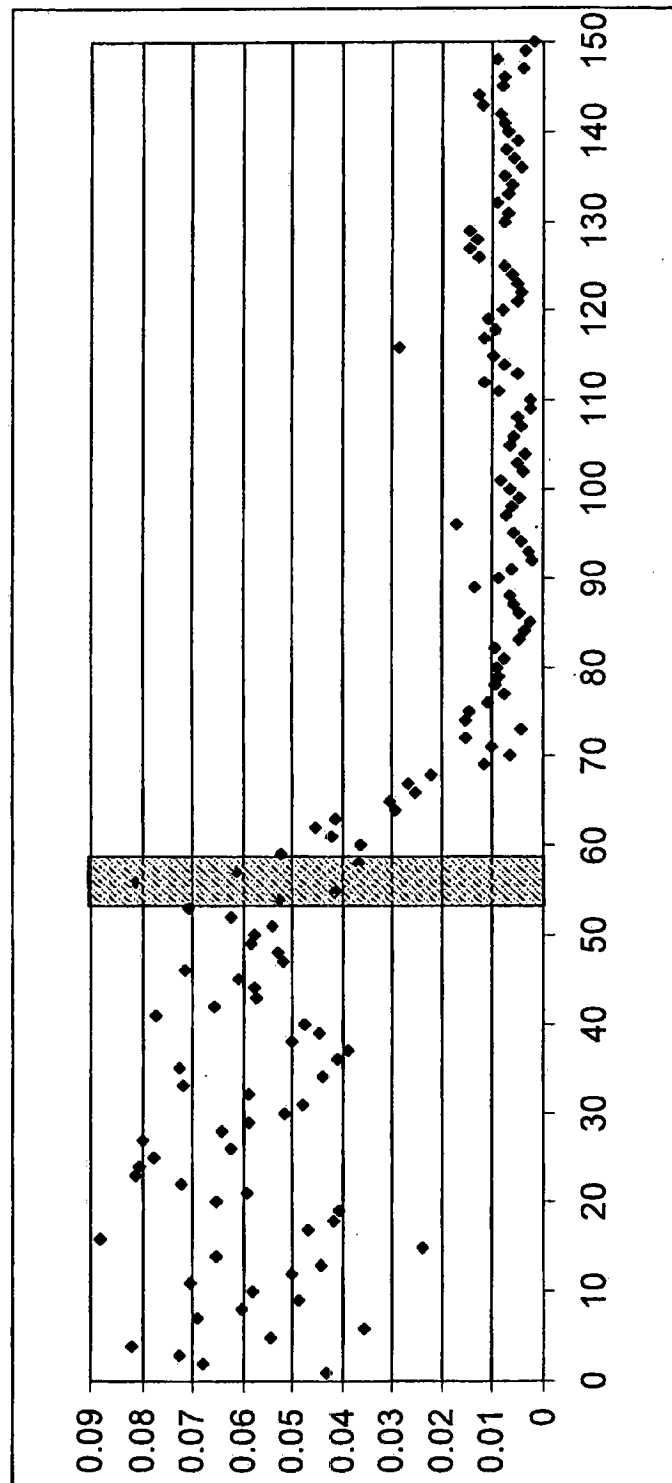


图 12