

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C03C 3/087

C03C 4/00 C03B 27/00

C03B 5/16



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02148222.5

[43] 公开日 2003 年 4 月 9 日

[11] 公开号 CN 1408663A

[22] 申请日 2002.9.5 [21] 申请号 02148222.5

[30] 优先权

[32] 2001. 9. 5 [33] JP [31] 269126/2001

[71] 申请人 日本板硝子株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 小山昭浩 黑田勇 山本信行

濑户康德

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 曹雯 孟凡宏

权利要求书 3 页 说明书 16 页 附图 2 页

[54] 发明名称 高透过玻璃板及高透过玻璃板的制造方法

[57] 摘要

本发明提供在玻璃原料熔融时可以有效抑制 NiS 生成的高透过玻璃板及其制造方法。本发明的高透过玻璃板是由含有换算为 Fe₂O₃ 不足 0.02 重量%的总的氧化铁的钠钙硅酸盐玻璃组成的玻璃板,是含有 0.006~2.0 重量%的锌氧化物的高透过玻璃板。

ISSN 1008-4274

1. 一种高透过玻璃板，其由含有用重量%表示不足 0.020%的总的氧化铁（换算为 Fe_2O_3 ）和 0.006~2.0%的锌氧化物的钠钙硅酸盐玻璃组合物制成。
- 5 2. 权利要求 1 中记载的高透过玻璃板，其中上述玻璃组合物在分别以上述总的氧化铁的含量作为 X 坐标轴、上述锌氧化物的含量作为 Y 坐标轴、ppm 为单位的时候，总的氧化铁和锌氧化物的含量在按顺序连接点 A (200,60)、点 B (200, 20000)、点 C (50,20000)和点 D (50,180)的四边形 ABCD 的范围内。
3. 权利要求 1 中记载的高透过玻璃板，其中用重量%表示，上述玻璃组
10 合物含有 0.005%以上不足 0.020%的上述总的氧化铁、不足 0.008%的 FeO 和 0~0.25%的氧化铈；换算为 Fe_2O_3 的 FeO 相对于上述总的氧化铁的比例（FeO 比）不足 40%；并且具有换算成 4.0mm 的厚度具有 87.5%以上日照透过率、90.0%以上可见光透过率、540~580nm 主波长和 0.35%以下色纯度，
这里，可见光透过率、主波长和色纯度是使用 C 光源测定的数值。
- 15 4. 权利要求 3 中记载的高透过玻璃板，其中用重量%表示，上述玻璃组合物含有 0~0.005%的氧化铈，上述 FeO 比为 22%以上不足 40%，换算成 4.0mm 的厚度具有 0.25%以下的色纯度；这里，色纯度是使用 C 光源测定的数值。
5. 权利要求 3 中记载的高透过玻璃板，其中用重量%表示，上述玻璃组
20 合物含有 0.02~0.25%的氧化铈、并且上述 FeO 比不足 22%，换算成 4.0mm 的厚度具有 90.0%以上的日照透过率和 90.5%以上的可见光透过率；这里，可见光透过率是使用 C 光源测定的数值。
6. 权利要求 3 中记载的高透过玻璃板，其中用重量%表示，上述玻璃组
合物含有 0~0.005%的氧化铈、0.03%以下的氧化锰、0.01%以下的氧化钒。
7. 权利要求 6 中记载的高透过玻璃板，其中通过暴露在波长 400nm 以
25 下的紫外线中，与暴露前相比在 4.0mm 厚度中、在 1000nm 的波长中的光透过率上升 0.1%以上。
8. 权利要求 6 中记载的高透过玻璃板，其中在波长 400nm 以下的紫外线中暴露之后，具有不足 22%的 FeO 比。
9. 权利要求 6 中记载的高透过玻璃板，其中在按照日本工业规格（JIS）
30 R3212 中规定的耐光性试验进行紫外线照射的时候，与紫外线照射前相比在

4.0mm 厚度中、在 1000nm 的波长中的光透过率上升 0.3%以上, 在紫外线照射后, 日照透过率为 90.0%以上、可见光透过率为 90.5%以上。

10. 权利要求 3 中记载的高透过玻璃板, 其中上述玻璃组合物含有 0.025~0.20 重量%的氧化铈、照射波长 335nm 的紫外线时在波长 395nm 处的荧光强度相对于波长 600nm 处的荧光强度之比(荧光强度比)为 10 以上。

11. 权利要求 1 中记载的高透过玻璃板, 其中上述玻璃组合物还含有用重量%表示 65~80%的 SiO_2 、0~5%的 Al_2O_3 、0~7%的 MgO 、5~15%的 CaO , 其中 $\text{MgO}+\text{CaO}$ 超过 7%在 17%以下、10~18%的 Na_2O 、0~5%的 K_2O , 其中 $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 为 10~20%、0.05~0.3%的 SO_3 。

10 12. 权利要求 11 中记载的高透过玻璃板, 其中上述玻璃组合物实质上不含氟、氧化硼、氧化钡和氧化锶。

13. 权利要求 11 中记载的高透过玻璃板, 其中上述玻璃组合物实质上不含 Se、 CoO 、 Cr_2O_3 、 NiO 、 V_2O_5 和 MoO_3 。

14. 权利要求 1 中记载的高透过玻璃板, 其为钢化玻璃。

15 15. 高透过玻璃板的制造方法, 即制造权利要求 1 中记载的高透过玻璃板的方法, 其特征在于含有在玻璃原料中添加硝酸锌或硫酸锌使得在上述高透过玻璃板中氧化锌为 0.006~2.0 重量%的工序, 和熔融上述玻璃原料并成形的工序。

20 16. 权利要求 15 中记载的高透过玻璃板的制造方法, 其中还含有在高透过玻璃板上实施急冷钢化处理的工序。

25 17. 抑制硫化镍粒子生成的方法, 即在高透过玻璃板中抑制硫化镍粒子生成的方法, 其特征在于包含调制玻璃原料使得高透过玻璃板的厚度为 4.0mm、日照透过率为 87.5%以上和/或可见光透过率为 90.0%以上, 高透过玻璃板中的总的氧化铁(换算为 Fe_2O_3) 不足 0.020 重量%、锌氧化物为 0.006~2.0 重量%的工序和熔融上述玻璃原料的工序。

30 18. 钠钙类玻璃的制造方法, 其特征在于在通过向玻璃原料中添加锌化合物、抑制熔融成形的玻璃中硫化镍粒子生成的钠钙类玻璃的制造方法中, 通过在 0.005 重量%~0.06 重量%的范围内由规定的值增加或减少玻璃中的总的氧化铁(换算为 Fe_2O_3) 含量时, 相应于上述总的氧化铁含量的增加和减少, 分别在 0.006~2.0 重量%的范围内由规定的值减少或增加上述锌氧化物的含量,

维持抑制玻璃中镍粒子生成，同时玻璃具有使用 4.0mm 厚的玻璃板可见光透过率为 90.0%以上的高透过性。

高透过玻璃板及高透过玻璃板的制造方法

5 技术领域

本发明涉及主要通过浮法制造的钠钙硅酸盐类高透过玻璃板及高透过玻璃板的制造方法，特别涉及在熔融玻璃原料时能够有效抑制硫化镍（NiS）在熔融玻璃中生成的高透过玻璃板及高透过玻璃板的制造方法。

背景技术

10 在通过浮法、碾出法等制造钠钙硅酸盐类玻璃板的方法中，在熔融窑中、在 1500℃左右的高温下熔融玻璃原料的过程中，通过含有混入至玻璃原料中的镍（Ni）的不锈钢等金属粒子与作为玻璃原料使用的芒硝（ Na_2SO_4 ）中的硫黄（S）成分反应，在熔融成形的玻璃制品中会以微小异物的形式产生硫化镍（NiS）。由于 NiS 在数 10 吨的玻璃制品中仅仅以小到 1 个左右的量存在，是
15 球状并且粒径为大约 0.3mm 以下极其微小，因此很难在生产线上检测。

对钠钙硅酸盐类玻璃板实施钢化处理，可用于建筑用玻璃、汽车用玻璃、太阳能电池面板的玻璃罩、利用太阳热的热水器用材料等中，在实施钢化处理的时候，加热玻璃板直至接近软化点（约 600℃）之后急冷，在玻璃板的表面上产生压缩应力。

20 在钢化玻璃中含有 NiS 的情况下，该 NiS 以在约 350℃以上的高温下稳定的 α 相存在，随着时间的推移同时相转移至在常温下稳定的 β 相。通过该相转移 NiS 的体积膨胀，其结果在 NiS 的周边玻璃上产生龟裂。由于钢化玻璃在玻璃板厚度方向的内部约 2/3 部分处存在很强的拉伸应力层，如果在该拉伸应力层中产生龟裂，龟裂将快速延伸直至钢化玻璃自然破损。

25 为了防止这种钢化玻璃的自然破损，已知的是将钢化的玻璃再次插入烧结炉（高温保温炉）中，通过在 300℃以下的温度下加热并保持一定时间，使得 NiS 从 α 相相转移至 β 相，强制使得钢化玻璃破损除去含有 NiS 的次品的方法（所谓高温保温处理）。

30 但是进行以像高温保温处理这样的热处理作为主要的操作，由于化费较多的能量和时间，造成制造成本上升，因此阻碍了交货日期缩短和生产率提高。另

外在高温保温处理中通过除去次品来降低制品的有效利用率。

在特开平 9—169537 号公报中，公开了通过在玻璃原料中添加 0.01~0.15 重量%硝酸锌、硫酸锌之类的锌化合物，抑制 NiS 生成的钠钙硅酸盐类玻璃的制造方法。

5 另一方面，作为室内用的玻璃、商品陈列用的玻璃、展示物保护外壳的玻璃、高透过无着色窗玻璃、高透过无着色镜、太阳能电池面板用的玻璃基板、太阳能电池面板用的玻璃罩、利用太阳热的热水器用材料、透过太阳热的窗玻璃材料和全面面板等平面显示器基板玻璃，对高透过玻璃板、特别是着色淡且透过率高的玻璃板的要求提高。

10 但是，迄今为止适合工业大量生产的高透过玻璃板还是未知的。

发明公开

本发明目的在于提供抑制 NiS 生成的高透过玻璃板及其制造方法。

本发明提供由含有用重量%表示不足 0.020% 的总的氧化铁（换算为 Fe_2O_3 ）和 0.006~2.0 重量%的锌氧化物的钠钙硅酸盐玻璃组合物组成的高透过
15 玻璃板。这里，全部的铁，即使以 FeO 存在，也按照 Fe_2O_3 计算。

构成本发明高透过玻璃板的钠钙硅酸盐类的玻璃组合物含有换算为 Fe_2O_3 不足 0.020 重量%（不足 200ppm）的总的氧化铁。通过较低地维持这样的总的氧化铁含量，容易得到按照 4.0mm 厚度换算的日照透过率为 87.5%以上的高透过玻璃板。总的氧化铁含量如下所述优选含有 0.005 重量%以上。

20 在总的氧化铁含量不足 200ppm 的钠钙硅酸盐类玻璃组合物中，为了有效地抑制 NiS 生成，锌氧化物的含量按照换算成 ZnO 为 0.006 重量%以上（60ppm 以上）。即使将锌氧化物添加至钠钙硅酸盐类的玻璃中，也不会增加在可见光区域内的吸收。可以发现总的氧化铁含量越小，为了抑制 NiS 生成就越希望增加锌氧化物的含量。在总的氧化铁含量接近 200ppm 值的时候，ZnO 的含量必需在 60ppm 以上，氧化铁含量为 50ppm 的时候，优选使 ZnO 的含量为 180ppm
25 以上。因此更优选的是，总的氧化铁含量接近 200ppm 值的时候使 ZnO 为 100ppm 以上，总的氧化铁含量为 50ppm 的时候使 ZnO 为 300ppm 以上。

在制造高透过玻璃的时候，为了防止熔融时发生 ZnO 挥发、损伤熔融炉的不利情况，ZnO 的含量应该为 2.0 重量%以下（20000ppm 以下）。在玻璃板
30 成形时利用浮槽的情况下，为了防止发生在浮槽中挥发·冷凝的 ZnO 落下至

玻璃带上而造成缺陷的不利情况,希望在 5000ppm 以下使用,更希望为 1000ppm 以下。在通过不使用浮槽的制法,例如通过滚筒轧制熔融的玻璃并在玻璃板表面上形成规定的凹凸面或平滑面的所谓轧出成形法,以及拉长通过缝隙间或从槽中溢出的熔融玻璃的玻璃成形法的情况下,不会发生这种由于挥发·冷凝物落下产生的问题。因此,如图 1 中所示,上述玻璃组合物在分别以上述总的氧化铁的含量作为 X 坐标轴、上述锌氧化物的含量作为 Y 坐标轴、以 ppm 为单位的时

5 候,总的氧化铁和锌氧化物的含量优选在按顺序连接点 A (200,60)、点 B (200, 20000)、点 C (50,20000)和点 D (50,180)的四边形 ABCD 的范围内,同样更优选在按顺序连接点 A' (200,100)、点 B (200, 20000)、点 C (50,20000)

10 和点 D' (50,300)的四边形 A'BCD'的范围内,另外同样最优选在按顺序连接点 A' (200,100)、点 B' (200, 5000)、点 C' (50,5000)和点 D' (50,300)的四边形 A'B'C'D'的范围内。

本发明也提供抑制硫化镍粒子生成的方法,即在高透过玻璃板中抑制硫化镍粒子生成的方法,特征在于包含调整玻璃原料使得高透过玻璃板的厚度为

15 4.0mm、日照透过率为 87.5%以上和/或可见光透过率为 90.0%以上,高透过玻璃板中的总的氧化铁(换算为 Fe_2O_3)不足 0.020 重量%、锌氧化物为 0.006~2.0 重量%的工序,和熔融玻璃原料的工序。

为了抑制玻璃中生成硫化镍粒子而必需的锌氧化物的含量是,在玻璃中总的氧化铁含量为 0.006~0.060 重量%的范围内随着总的氧化铁含量的减少而增加。由于锌氧化物原料比其他玻璃原料价格高,因此使用为了抑制镍粒子生成而必需的最低限量的锌氧化物是经济的。因此,在连续制造钠钙类玻璃的情况下,优选的是在玻璃中的总的氧化铁含量随着时间减少时,玻璃中的锌含量伴随其在 0.006~0.50 重量% (60~5000ppm) 的范围内增加,反过来优选的是在玻璃中的总的氧化铁含量随着时间增加时,玻璃中的锌含量伴随其在上述范围

25 内减少。

作为玻璃原料中添加的上述锌氧化物 (ZnO) 的原料,可列举的是硝酸锌 ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 硫酸锌 ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), 作为锌卤化物的氟化锌 ($\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、溴化锌 (ZnBr_2)、氯化锌 (ZnCl_2) 或碘化锌 (ZnI_2), 作为有机锌的安息香酸锌 ($\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)_2$)、醋酸锌 ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 或

30 磷酸锌 ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 等锌化合物。这些化合物具有大体上同样的效

果，但是从成本方面等来看，最优选选自硝酸锌和硫酸锌中的至少一种。

发明的实施方案

本发明的高透过玻璃板由含有上述总的氧化铁和锌氧化物的玻璃组合物组成，下面针对该玻璃组合物进行详细描述。

5 即本发明的高透过玻璃板由含有上述锌氧化物、以及重量%表示的0.005~0.020不足换算为 Fe_2O_3 的总的氧化铁(以下称为T- Fe_2O_3)、不足0.008%的FeO和0~0.25%的氧化铈，并且换算为 Fe_2O_3 的FeO相对于T- Fe_2O_3 的比例(以下称为FeO比)不足40%的钠钙硅酸盐类玻璃组合物组成，因此对于4.0mm的厚度，优选的是日照透过率为87.5%以上、使用C光源测定的可见光透过率为90.0%以上、使用C光源测定的主波长为540~580nm、使用C光源测定的色纯度为0.35%以下。还有锌氧化物的含量(重量%)用添加至除其以外成分的合计100重量%中的值表示。

更优选的范围是由事实上不含有氧化铈(CeO_2 含量不足0.005重量%)、FeO比为22%以上不足40%的组成构成，在4.0mm的厚度中，使用C光源测定的色纯度为0.25%以下，由此可以得到特别是没有着色的高透过玻璃板。

另外由含有0~0.005重量%的氧化铈、0.03重量%以下的氧化锰、0.01重量%以下的氧化钒的玻璃组合物组成的高透过玻璃板，暴露在波长400nm以下的紫外线中，例如如果按照日本工业规格(JIS) R3212中规定的耐光性试验的紫外线照射，与暴露前相比对于4.0mm厚度、在1000nm的波长中的光透过率(近红外区域)可以提高0.1%以上、根据情况提高0.3%以上。另外，在紫外线照射后，日照透过率也可以为90.0%以上、可见光透过率为90.5%以上。这种近红外区域的透过率提高的原因还不很清楚，但是好像与FeO比的降低有关。例如即使是含有22%以上FeO比的玻璃板，通过紫外线照射也可以使FeO比降低3~5%，使FeO不足22%。

25 另外别的更优选的范围，由用重量%表示含有0.02~0.25%氧化铈、并且FeO比不足22%的组成构成，对于4.0mm的厚度，日照透过率为90.0%以上、使用C光源测定的可见光透过率为90.5%以上，由此可以得到特别是从可见光至近红外光内的透过率高的高透过玻璃板。

另外，为了特别是将紫外线有效地转变为可见光，优选含有用重量%表示30 0.025~0.20%氧化铈、照射波长335nm的紫外线时在395nm处的荧光强度(作

为基础的荧光强度)相对于600nm处的荧光强度之比($f(395\text{nm})/f(600\text{nm})$),以下称为荧光强度比)为10以上的高透过玻璃板。还有优选含有0.03~0.15重量%氧化铈、荧光强度比为15以上的高透过玻璃板。而且,含有0.05~0.12重量%氧化铈、荧光强度比为25以上的高透过玻璃板由于最有效地将紫外线

5 转变为可见光,因此特别优选。

上述本发明的钠钙硅酸盐类玻璃组合物,作为除了上述氧化铁、锌氧化物和氧化铈以外的基本玻璃组成,优选的是用重量%表示65~80%的 SiO_2 、0~5%的 Al_2O_3 、0~7%的 MgO 、5~15%的 CaO 其中 $\text{MgO}+\text{CaO}$ 超过7%、17%以下,10~18%的 Na_2O 、0~5%的 K_2O 其中 $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 为10~20%、0.05~0.3

10 %的 SO_3 。还有,上述锌氧化物的含量用相对于上述基础玻璃组成成分总计100%的添加量表示。

另外,更优选的是上述 MgO 和 CaO 总计($\text{MgO}+\text{CaO}$)为10~17重量%,上述 SO_3 含量为0.08~0.15重量%,还有上述 MgO 含量为0.5~7重量%,由于提高了溶解性和成形性因此是希望的。另外上述 Al_2O_3 含量为0.5~5重量%,

15 由于提高了耐水性因此是希望的。

下面针对除了上述锌氧化物以外的成分说明本发明高透过玻璃板的组成限定的理由。其中下面的组成用重量%表示。

氧化铁在玻璃中以 Fe_2O_3 和 FeO 的状态存在。 Fe_2O_3 是提高紫外线吸收能的成分, FeO 是提高红外线吸收能的成分。为了获得所希望的高透过率, $\text{T-Fe}_2\text{O}_3$

20 (Fe_2O_3 和换算成 Fe_2O_3 的 FeO 的总计)希望不足0.020%,优选的是 FeO 不足0.008%、 FeO 不足40%。如果 $\text{T-Fe}_2\text{O}_3$ 、 FeO 、 FeO 比为各自的上限量以上,则可见光透过率变得过低,同时由 FeO 产生的蓝色色调变强。

在 $\text{T-Fe}_2\text{O}_3$ 不足0.005%的情况下,作为原料需要使用铁分少的高纯度原料,由于成本显著上升,因此优选含有0.005%以上。

另外,作为用于使用无定形硅的太阳能电池面板的基板玻璃板和玻璃罩,优选具有相对于500~600nm附近波长的光的高透过率和适度的日照吸收,在这种情况下在上述 $\text{T-Fe}_2\text{O}_3$ 量的范围内,优选的是 FeO 比0.003%多并且不足0.008%、 FeO 比在22%以上不足40%。

另一方面,作为用于使用结晶形硅的太阳能电池面板的基板玻璃板和玻璃

30 罩,优选具有相对于1000nm附近波长的光的高透过率,在这种情况下在上述

T-Fe₂O₃ 量的范围内, 优选的是 FeO 比 0.004% 少、FeO 比不足 22%。

氧化铈 (CeO₂) 是用于调整 FeO 含量和 FeO 比的有效成分。为了实现特别是希望在 1000nm 附近高透过率的情况下需要的少的 FeO、FeO 比, 优选添加 0.02~0.25% 的 CeO₂。

- 5 另外, 对于含有 0.005~0.08 重量% T-Fe₂O₃、0~0.20 重量% CeO₂ 的玻璃、对于 CeO₂ 的含量和荧光特性的关系如图 2 中所示, 发现在某个特定的 CeO₂ 的范围中特别有效, 吸收了紫外线并转变为可见光。即, 在含有不足 0.06% 的 T-Fe₂O₃ 和 0.025~0.20% CeO₂ 时, 荧光强度比为 10 以上, 另外 CeO₂ 为 0.03~0.15% 时, 荧光强度比为 15 以上, 因此 CeO₂ 为 0.05~0.12% 时, 发现可以得到荧光强度比为 25 以上的高透过玻璃板。

上述高透过玻璃板, 特别是从断面方向照射紫外线时, 可以得到有梯度的荧光发色, 适合于室内用、商品陈列橱窗等用途。

- 另外, 如果上述高透过玻璃板用于太阳能电池面板用基板和玻璃罩等中, 对于发电的作用是大体上没有紫外区域的能量转变至可见区域的光, 可以提高发电效率, 因此特别合适。

SiO₂ 是形成玻璃骨骼的主成分。SiO₂ 不足 65% 时玻璃的耐久性降低, 如果超过 80% 玻璃的溶解变得困难。

- Al₂O₃ 不是必须成分, 但是是提高玻璃耐久性、耐水性的成分。如果其含量变大玻璃的溶解变得困难, 因此 Al₂O₃ 的含量为 0~5%。为了提高耐久性、耐水性, 优选为 0.5% 以上, 为了玻璃的溶解性优选为 2.5% 以下。更优选是 1.0~2.5% 范围。

- MgO 和 CaO 均是可以提高玻璃的耐久性并调整成形时失透温度、粘度的成分。MgO 不是必须成分, 但是通过适度含有可以保持低的失透温度, 因此优选大于 0.5%, 更优选 2% 以上。如果 MgO 超过 7% 则失透温度过度上升。另一方面, CaO 不足 5% 时溶解性恶化。另外, 如果超过 15% 则失透温度上升。更优选为 13% 以下。MgO 和 CaO 总计为 7% 以下时, 玻璃的耐久性降低。另一方面, 如果超过 17% 则失透温度上升。更优选为 15% 以下。MgO 和 CaO 总计少、例如不足 10% 时, 为了补充溶解性的恶化和玻璃融液粘度的上升, 有必要增多 Na₂O, 造成成本上升和玻璃的化学耐久性降低, 因此更优选的是 MgO 和 CaO 总计为 10% 以上。

Na_2O 和 K_2O 均是促进玻璃溶解的成分。 Na_2O 不足 10% 或 Na_2O 和 K_2O 总计不足 10% 时缺乏促进溶解效果。如果 Na_2O 超过 18% 或 Na_2O 和 K_2O 总计超过 20%，玻璃的耐久性降低因此不是优选的。特别是在要求耐水性的用途中， Na_2O 优选为 15% 以下，更优选为 14.5% 以下。 K_2O 与 Na_2O 相比原料价格高，因此 K_2O 不是必须成分，即使使用时超过 5% 也是不优选的。

SO_3 是促进玻璃澄清的成分。不足 0.05% 时用通常的熔融方法澄清效果不充分，优选大于 0.1%。另一方面，如果超过 0.3%，由其分解产生的 SO_2 变成气泡残留在玻璃中，溶存的 SO_3 通过再沸器容易产生气泡。

TiO_2 不是必须成分，但是在作为本发明目的不损失光学特性的范围内，为了提高紫外线吸收能可以适当量加入。如果量过多玻璃容易带有黄色，另外 500~600nm 附近的透过率降低，因此优选其含量较低地抑制在不足 0.2% 的范围内。

另外，即使含有氟、氧化硼、氧化钡、氧化锶也不会损失本发明的效果，但是这些成分是给成本上升和窑寿命、有害物排放至大气等带来不良影响的成分，实际上希望不含有。

在上述组成范围的玻璃中作为氧化剂加入的成分，从其效果及所谓紫外吸收的其他优良效果方面考虑，限定在上述范围的氧化铈是希望的，也可以将 1% 以下范围的其他氧化剂例如氧化锰和氧化铈组合，或单独添加。

另外，作为还原剂也可以添加 1% 以下范围的 SnO_2 。或者另外在不损失作为本发明目的的高透过率的范围中，作为通常通用的着色剂，除了上述氧化铁、氧化铈和氧化锰以外，也可以同时添加至少一种 Se 、 CoO 、 Cr_2O_3 、 NiO 、 V_2O_5 、 MoO_3 等，但是着色剂过度的添加会增强色调同时降低可见光透过率，因此实际上希望不添加。例如希望 V_2O_5 的含量为 0.01% 重量以下。

本发明的高透过玻璃在实施急冷钢化处理时，其效果可以有效地发挥。

本发明的高透过玻璃板特别是作为太阳能电池面板用的玻璃材料要求较高，会形成防止反射膜和导电性膜来使用。即使形成这样的膜，也不会影响玻璃的特性。另外，不管有没有这些膜，都可以进行急冷钢化处理和弯曲加工等伴随加热的加工处理。急冷钢化处理通常是通过在将高透过玻璃板加热至其软化点附近的温度之后，与除了低温空气外其他流体接触并急冷进行的。

本发明的高透过玻璃板，通常具有 0.3mm~30mm 的厚度，因此适合室内

用的玻璃、商品陈列用的玻璃、展示物保护外壳的玻璃、高透过无着色窗玻璃、高透过无着色镜、太阳能电池面板用的基板玻璃、太阳能电池面板用的玻璃罩、利用太阳热的热水器用材料、太阳热透过窗玻璃材料和、电子范围用的窗玻璃材料或全面面板等平面显示器基板玻璃。

5 实施例

对于含有 Ni 金属的钠钙硅酸盐玻璃，针对总的氧化铁（换算成 Fe_2O_3 ）含量和 NiS 生成的容易度有目的进行了研究，结果可以得到图 3 中所示的结果，观察到随着总的氧化铁含量从 0.20 重量%开始减少，NiS 变得容易生成，特别是总的氧化铁含量为 0.060 重量%以下时 NiS 的生成急剧增大。图 3 的具体总的氧化铁的含量及 Ni 金属添加量和生成的 NiS 个数和 NiS 最大径如表 1 中所示。这是在 250cm^3 的坩埚中的实验结果，但是实际上即使在使用槽型熔融炉的钠钙硅酸盐玻璃的熔融和成形的实际操作中，也可以确定的是随着玻璃中氧化铁含量从 20%开始减少，由于高温保温处理造成钢化玻璃板的不良率增大。

表 1

	试样 1	试样 2	试样 3
总的氧化铁量（重量%）	0.018	0.050	0.200
Ni 含量*（ppm）	700	700	700
NiS 个数（个/100 克玻璃）	323	113	50
NiS 最大径（ μm ）	150	120	120

15 *含有的 Ni 的粒径为 $149\mu\text{m}$ 。

按照表 2 中所示的组成，混合 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 CaCO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 TiO_2 、 Na_2SO_4 、Fe 和碳（C）的精制试剂或以此为标准的各种原料，调制 Fe_2O_3 含量不同的 2 种玻璃原料。表 2 中组成 No.1 是 Fe_2O_3 含量不足 0.02 重量%的钠钙硅酸盐类玻璃，组成 No.2 是 Fe_2O_3 含量（0.05 重量%）的钠钙硅酸盐类玻璃。预先研究 Na_2SO_4 和碳的用量与 SO_3 残存量的关系，如表 2 中的残存量所示将 Na_2SO_4 换算为 Na_2O ，为 0.74 重量%，残余的 Na_2O 量调整至 Na_2CO_3 。还有，表 2 中的组成为重量%。

表 2

	组成 No.1	组成 No.2
SiO ₂	71.9	71.8
Al ₂ O ₃	1.9	1.9
MgO	3.9	3.9
CaO	8.2	8.2
Na ₂ O	13.6	13.6
K ₂ O	0.3	0.3
TiO ₂	0.030	0.030
CeO ₂	0	0
MnO ₂	0	0
SO ₃	0.200	0.200
T-Fe ₂ O ₃	0.018	0.050
内 FeO	0.005	0.015
合计	100.0	100.0

如表 3 和表 4 中所示分别向这 2 种玻璃原料中添加粒径为 149 μm 的 Ni 金属粉末和硝酸锌 (Zn(NO₃)₂ · 6H₂O) 或硫酸锌 (ZnSO₄ · 7H₂O) 粉末, 调整试样 4~47 的玻璃原料。还有表中添加剂列中的 A 和 B 分别表示硫酸锌 (ZnSO₄ · 7H₂O) 和硝酸锌 (Zn(NO₃)₂ · 6H₂O)。

将这些玻璃原料放入 250cc 容量的氧化铝制坩埚中, 在 600℃ 下预先加热 30 分钟之后, 插入保持 1370℃ 的电炉中并用 10 分钟升温至 1400℃。另外, 在该温度下保持 2.2 小时之后从电炉内取出, 慢慢冷却铸造的物质至室温得到玻璃。

对于得到的玻璃, 使用实体显微镜测定 NiS 的个数。其结果显示在表 3 和表 4 中。

表 3

	组成 No. (ppm)	Ni 添加量 (ppm)	添加剂*	ZnO 换算添加量 (个/100 克玻璃)	NiS 个数
试样 4	1	350	A	0	300
试样 5	1	350	A	100	270
试样 6	1	350	A	200	290
试样 7	1	350	A	300	220
试样 8	1	350	A	400	230
试样 9	1	350	A	1000	110
试样 10	1	140	A	0	52
试样 11	1	140	A	200	24
试样 12	1	35	A	0	4
试样 13	1	35	A	200	3
试样 14	1	35	A	300	2
试样 15	1	35	A	400	0
试样 16	1	140	B	0	52
试样 17	1	140	B	300	9
试样 18	2	350	B	0	57
试样 19	2	350	B	27	52
试样 20	2	350	B	68	46
试样 21	2	350	B	103	40
试样 22	2	350	B	205	33
试样 23	2	350	B	410	4
试样 24	2	175	B	0	27
试样 25	2	175	B	27	19

*添加剂 A 是硫酸锌 ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

添加剂 B 是硝酸锌 ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

表 4

	组成 No.	Ni 添加量 (ppm)	添加剂*	ZnO 换算添加量 (ppm)	NiS 个数 (个/100 克玻璃)
试样 26	2	175	B	68	17
试样 27	2	175	B	103	14
试样 28	2	175	B	205	10
试样 29	2	87.5	B	0	13
试样 30	2	87.5	B	27	8
试样 31	2	87.5	B	68	2
试样 32	2	87.5	B	103	1
试样 33	2	87.5	B	205	0
试样 34	2	350	A	0	57
试样 35	2	350	A	50	54
试样 36	2	350	A	126	50
试样 37	2	350	A	189	46
试样 38	2	350	A	378	35
试样 39	2	350	A	756	14
试样 40	2	175	A	0	27
试样 41	2	175	A	50	20
试样 42	2	175	A	126	10
试样 43	2	175	A	189	2
试样 44	2	175	A	378	2
试样 45	2	87.5	A	0	15
试样 46	2	87.5	A	50	9
试样 47	2	87.5	A	126	0

由表 3~4 可以看出, 在 T-Fe₂O₃ 含量为 0.050 重量%的玻璃 (组成 2) 中, 通过向玻璃原料中添加微量的硝酸锌 (Zn(NO₃)₂ · 6H₂O) 或硫酸锌 (ZnSO₄ · 7H₂O), 对于抑制玻璃制品中 NiS 的生成具有很大的效果。另一方面, 可以看出在 T-Fe₂O₃ 不足 0.02 重量%的玻璃 (组成 No.1) 中如果硝酸锌/

硫酸锌的添加量少则没有发现防止 NiS 生成的效果，通过增加硝酸锌、硫酸锌的添加量可以实现防止 NiS 生成的效果。

基于表 3~4 的结果，图 4 是用曲线画出的对于各 Fe_2O_3 含量的玻璃中 NiS 生成量减半的、换算为 ZnO 的添加比例的图。从该图中可以明显看出，与含有 T- Fe_2O_3 含量为 0.050 重量%的 T- Fe_2O_3 的玻璃相比，在 T- Fe_2O_3 含量为 0.018 重量%的玻璃中，为了减半 NiS 的产生量，换算为 ZnO 需要使用 2~4 倍、约 100ppm 以上的硝酸盐或硫酸盐。

(例 1~18)

用换算为氧化物的重量%表示如表 5~7 中所示组成的原料，使用低铁硅砂、氧化铝、石灰石、白云石、苏打灰、芒硝、氧化镁、氧化铈、二氧化锰、硫酸锌 ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 和碳类还原剂混合，该原料在电炉中加热至 1450°C ，熔融。熔融 4 小时之后，玻璃材料流出至不锈钢板上，缓慢冷却至室温，得到厚度约 10mm 的玻璃板。表中的浓度均用重量%表示。

接着，研磨该玻璃板的表面，得到 4.0mm 厚度的玻璃板样品。使用该样品，作为光学特性，分别使用 C 光源测定可见光透过率、主波长、色纯度、日照透过率和荧光强度比。荧光强度比是指，在上述样品上照射 335nm 的紫外线，测定各波长处的荧光强度，计算荧光强度比 = (395nm 处的荧光强度/600nm 处的荧光强度)，作为表示荧光强度的指标。另外，耐水性是按照 JIS3502 测定 Na_2O 的溶出量 (mg)。表 5~7 中显示得到的样品的光学特性值、耐水性。

在上述例 1~18 的各玻璃原料的调制中，除了还添加粒径 $149\mu\text{m}$ 的 Ni 金属粉末使得分别相对于上述原料总计（换算为氧化物）为 150ppm 之外，与例 1~18 同样得到 18 种厚度约 10mm 的玻璃板（添加 ZnO 添加 Ni 的样品）。另外，在上述例 1~18 的各玻璃原料的调制中，除了不添加硫酸锌并且添加粒径 $149\mu\text{m}$ 的 Ni 金属粉末使得分别相对于上述原料总计（换算为氧化物）为 150ppm 之外，与例 1~18 同样得到 18 种厚度约 10mm 的玻璃板（不添加 ZnO 添加 Ni 的样品）。

在对于这 2 组样品使用实体显微镜测定 NiS 的个数时，在不添加 ZnO 添加 Ni 的样品中观察到每 100 克玻璃中含有 30~50 个 NiS 粒子，但是在添加 ZnO 添加 Ni 的样品中观察到的 NiS 粒子为每 100 克玻璃 0~10 个。

表5

	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	71.1	70.4	69.8	69.7	68.0	71.5
Al ₂ O ₃	1.8	2.0	2.9	4.8	2.5	0.2
MgO	4.4	2.1	3.9	2.1	5.9	4.8
CaO	9.0	11.2	7.8	8.9	8.1	7.2
Na ₂ O	12.6	12.9	14.6	13.2	14.1	15.1
K ₂ O	0.8	1.1	0.7	0.9	0.9	0.9
SO ₃	0.23	0.22	0.28	0.09	0.12	0.14
T-Fe ₂ O ₃	0.019	0.019	0.018	0.018	0.016	0.016
TiO ₂	0.04	0.03	0.03	0.04	0.03	0.03
CeO ₂	0	0	0	0	0	0
MnO ₂	0	0	0	0	0	0
合计	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
ZnO	0.010	0.010	0.015	0.015	0.020	0.020
FeO	0.005	0.007	0.006	0.005	0.004	0.006
FeO比(%)	26	37	33	28	25	38
可见光透过率(%)	91.4	90.8	91.1	91.4	91.5	90.9
日照透过率(%)	90.3	89.1	89.8	90.3	90.7	89.5
主波长(nm)	558	552	553	557	562	552
色纯度(%)	0.19	0.18	0.18	0.19	0.19	0.17
荧光强度比(%)	0	1	2	0	0	1
耐水性(mg)	0.59	0.80	0.50	0.15	0.76	1.69

表6

	7	8	9	10	11	12
SiO ₂	71.7	71.7	71.6	71.6	71.5	71.5
Al ₂ O ₃	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
MgO	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2
CaO	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5
Na ₂ O	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0
K ₂ O	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
SO ₃	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12
T-Fe ₂ O ₃	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015
TiO ₂	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
CeO ₂	0	0.04	0.06	0.10	0.14	0.20
MnO ₂	0	0	0	0	0	0
合计	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
ZnO	0.040	0.040	0.040	0.040	0.040	0.040
FeO	0.004	0.003	0.003	0.002	0.002	0.001
FeO 比(%)	27	20	20	13	13	7
可见光透过率(%)	91.2	91.6	91.6	91.7	91.6	91.6
日照透过率(%)	90.0	90.7	90.6	91.0	91.0	91.3
主波长(nm)	554	565	565	570	571	573
色纯度(%)	0.19	0.20	0.20	0.20	0.24	0.30
荧光强度比(%)	2	21	31	28	16	11
耐水性(mg)	0.58	0.58	0.58	0.58	0.59	0.59

表7

	13	14	15	16	17	18
SiO ₂	71.0	71.7	71.6	72.0	71.1	71.1
Al ₂ O ₃	1.4	1.7	1.7	1.7	1.8	1.5
MgO	4.3	4.0	4.2	4.2	4.4	6.2
CaO	8.6	8.5	8.5	8.5	9.0	8.7
Na ₂ O	13.5	13.0	13.0	12.5	12.6	11.1
K ₂ O	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	1.0
SO ₃	0.22	0.23	0.20	0.21	0.23	0.23
T-Fe ₂ O ₃	0.019	0.019	0.011	0.011	0.013	0.013
TiO ₂	0.03	0.03	0.04	0.04	0.04	0.04
CeO ₂	0.22	0.10	0.05	0.06	0.10	0.10
MnO ₂	0	0.06	0	0.08	0	0
合计	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
ZnO	0.020	0.020	0.050	0.050	0.040	0.40
FeO	0.001	0.002	0.002	0.001	0.002	0.002
FeO比(%)	5	11	18	9	15	15
可见光透过率(%)	91.6	91.6	91.7	91.8	91.7	91.7
日照透过率(%)	91.2	91.0	91.0	91.3	90.9	90.9
主波长(nm)	573	570	567	570	568	568
色纯度(%)	0.31	0.23	0.20	0.21	0.20	0.20
荧光强度比(%)	9	26	27	27	28	28
耐水性(mg)	0.79	0.57	0.52	0.44	0.53	0.44

发明效果

如上所述, 根据本发明, 在含有换算成 Fe_2O_3 不足 0.02 重量%的总的氧化铁的钠钙硅酸盐类玻璃中, 通过含有 0.006~0.20 重量%的锌氧化物, 可以获得充分降低或完全消除 NiS 生成的效果, 可以提高玻璃制品的质量。

- 5 另外通过添加锌氧化物, 不仅可见光透过率和紫外线透过率几乎没有改变, 而且着色性和粘性或膨胀等玻璃的诸多物理性质值也没有改变, 特别是确保高透过率同时可以保持现有质量, 因此实际价值较大。

- 另外, 根据本发明可以制造几乎不含 NiS 的玻璃制品, 即使在钢化玻璃的制造工序中也不需要用于在急冷钢化处理后除去含有 NiS 的玻璃的热处理 (高温保温处理) 工序, 因此可以降低制造成本。另外在高温保温处理中可以减少玻璃的破损率并提高制品的有效利用率。

附图的简单说明

图 1 表示本发明玻璃组合物的合适的总的氧化铁含量与锌氧化物含量的关系。

- 15 图 2 表示 $T-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 CeO_2 的含量与荧光强度比的关系的图。

图 3 表示在钠钙硅酸盐类玻璃中 Fe_2O_3 含量与生成的 NiS 个数的关系的图。

图 4 表示在钠钙硅酸盐类玻璃中 Ni 添加量和 NiS 减半所需的 ZnO 含量的关系的图。

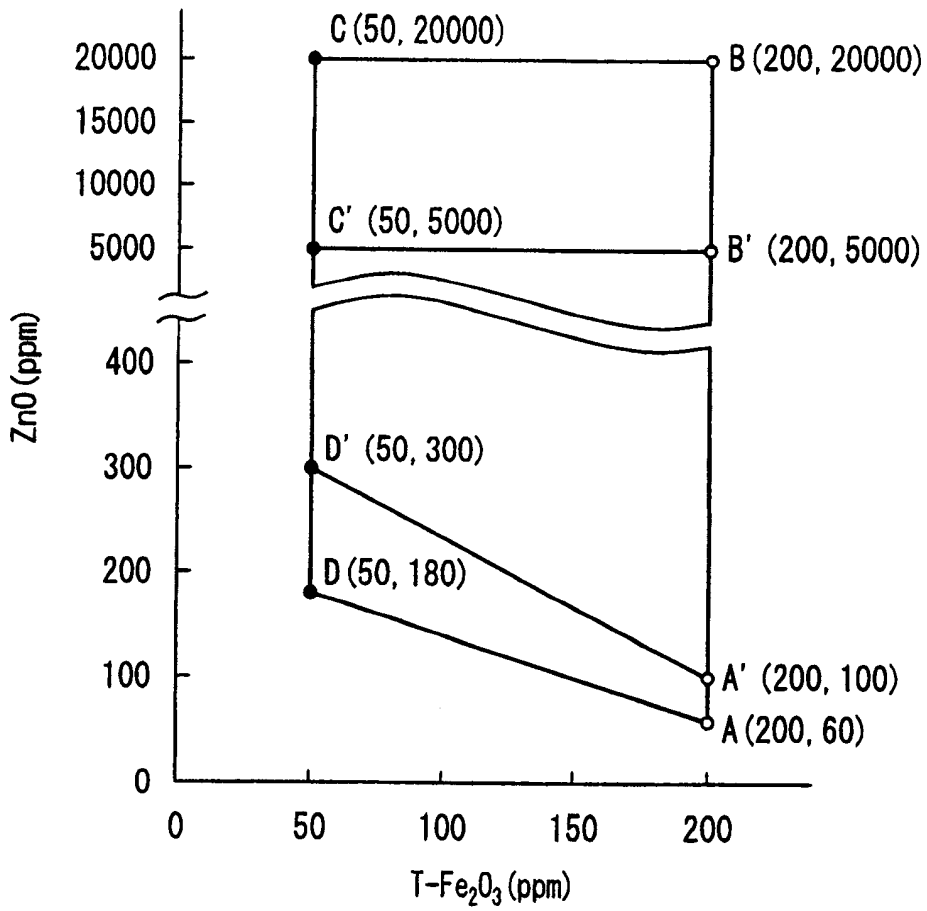


图 1

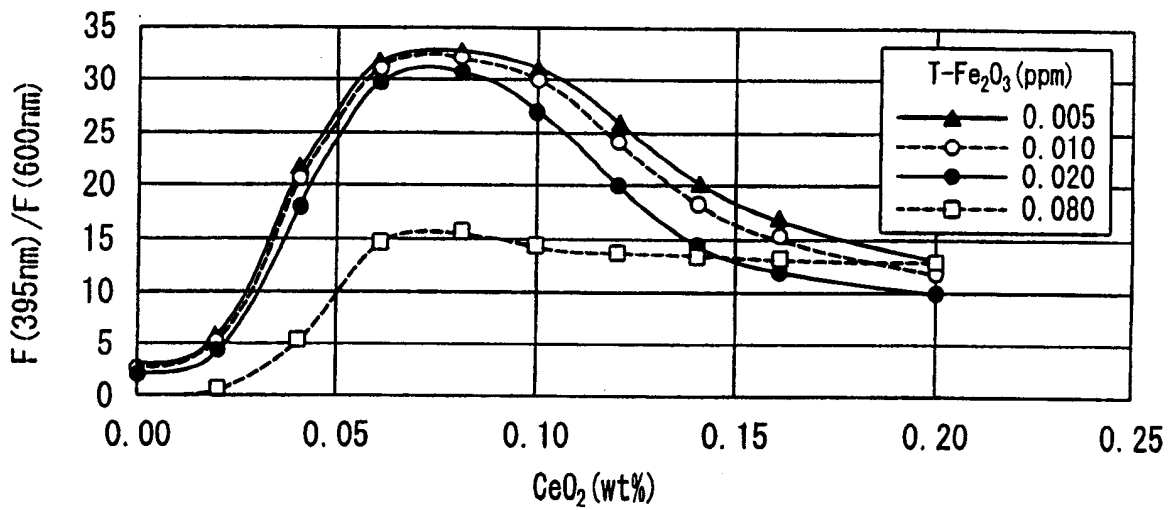


图 2

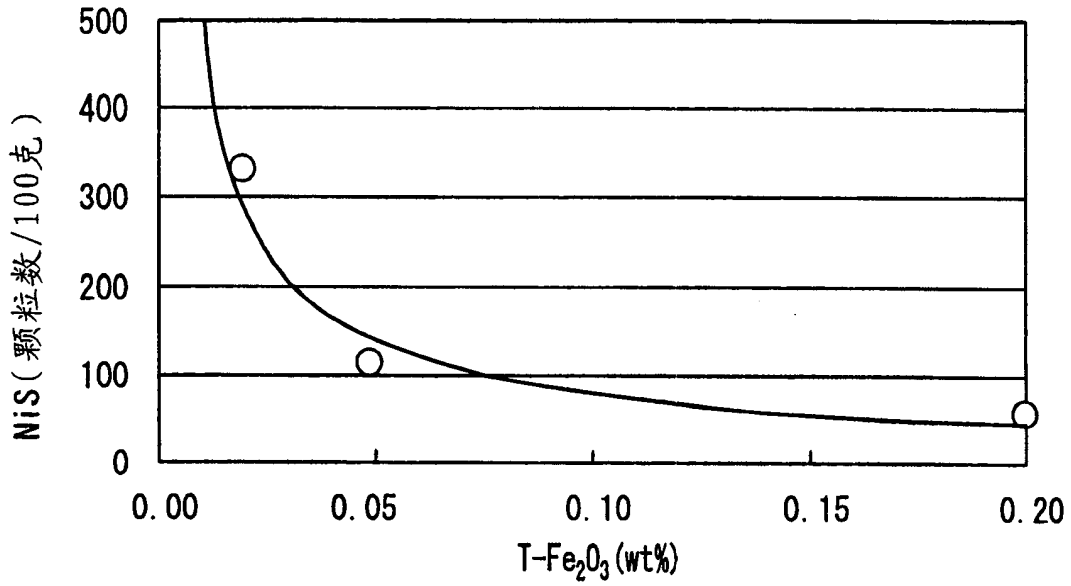


图 3

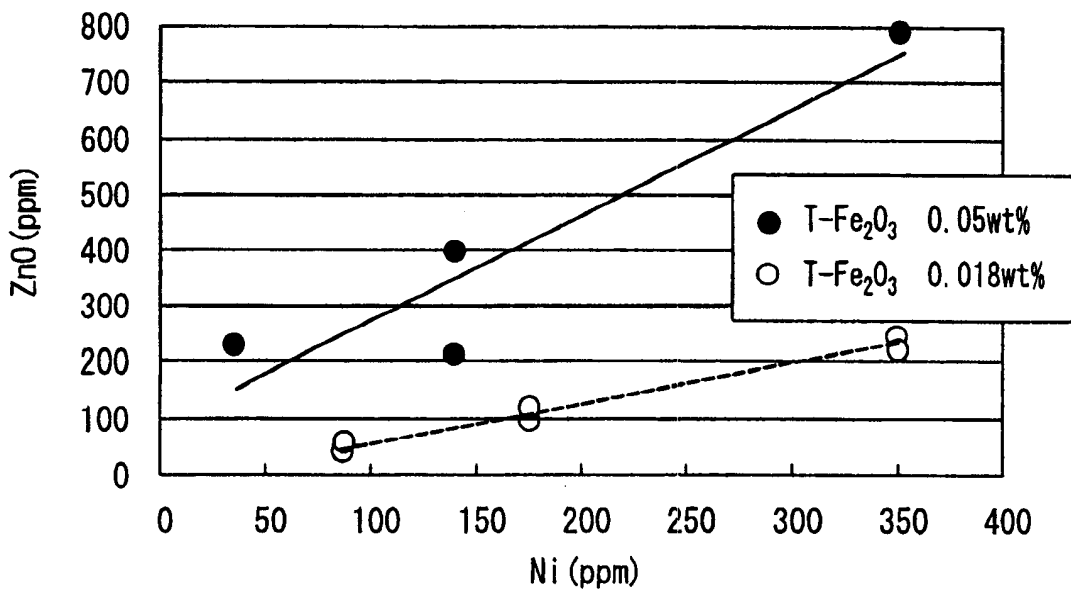


图 4