

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5731919号
(P5731919)

(45) 発行日 平成27年6月10日 (2015. 6. 10)

(24) 登録日 平成27年4月17日 (2015. 4. 17)

(51) Int. Cl. F I
CO3B 17/06 (2006.01) CO3B 17/06
CO4B 35/10 (2006.01) CO4B 35/10 F

請求項の数 5 外国語出願 (全 34 頁)

(21) 出願番号	特願2011-153879 (P2011-153879)	(73) 特許権者	397068274
(22) 出願日	平成23年7月12日 (2011. 7. 12)		コーニング インコーポレイテッド
(65) 公開番号	特開2012-20926 (P2012-20926A)		アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148
(43) 公開日	平成24年2月2日 (2012. 2. 2)		31 コーニング リヴァーフロント プ
審査請求日	平成26年6月23日 (2014. 6. 23)		ラザ 1
(31) 優先権主張番号	61/363, 445	(74) 代理人	100073184
(32) 優先日	平成22年7月12日 (2010. 7. 12)		弁理士 柳田 征史
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100090468
(31) 優先権主張番号	13/112, 302		弁理士 佐久間 剛
(32) 優先日	平成23年5月20日 (2011. 5. 20)	(72) 発明者	マシュー ジェイ デジュネカ
(33) 優先権主張国	米国 (US)		アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148
			30 コーニング エリソン ロード 2
			385

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スズ含有ガラスに使用するためのアルミナ製アイソパイプ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

フュージョン法を使用してガラス板を製造する方法であって、

(a) アイソパイプを使用して熔融ガラスをガラスリボンに形成する工程、および

(b) 前記ガラスリボンからガラス板を分割する工程、

を有してなり、

(i) 前記アイソパイプは、前記リボンの形成中に前記熔融ガラスと接触する該アイソパイプの少なくとも1つの表面の少なくとも一部分を形成するアルミナ耐火物を含み、

(ii) 前記ガラスリボンの形成中に前記アイソパイプのアルミナ耐火物と接触する熔融ガラスの最低温度が T_{min} であり、

(iii) 前記熔融ガラスが T_{min} でスズ溶解度 S_{tin} を有し、

(iv) 前記熔融ガラス中のスズの濃度 C_{tin} が以下の関係式を満たし：

$$C_{tin} \leq 0.5 S_{tin}$$

(v) 前記アルミナ耐火物中のスズ濃度が、酸化物基準で、1.0質量パーセント以下であり、

(vi) 前記アルミナ耐火物中のチタン、ジルコニウム、およびハフニウムの濃度の合計が、酸化物基準で、1.5質量パーセント以下である、

ことを特徴とする方法。

【請求項2】

前記アルミナ耐火物中のチタン、ジルコニウム、およびハフニウムの濃度が、酸化物基

準で、それぞれ、1.5質量パーセント以下、1.0質量パーセント以下、および1.0質量パーセント以下であることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項3】

フュージョン法に使用するために適合した構造を有する本体を含むアイソパイプであって、前記本体が、前記アイソパイプの使用中に溶融ガラスと接触する該アイソパイプの少なくとも1つの表面の少なくとも一部分を形成するアルミナ耐火物を含み、

(i) 前記アルミナ耐火物中のスズ濃度が、酸化物基準で、1.0質量パーセント以下であり、

(ii) 前記アルミナ耐火物中のチタン、ジルコニウム、およびハフニウムの濃度の合計が、酸化物基準で、1.5質量パーセント以下である、
ことを特徴とするアイソパイプ。

10

【請求項4】

請求項3記載のアイソパイプを製造するのに用いる耐火ブロックであって、該ブロックが、2メートル超の長さを有し、アルミナ耐火物を含み、

(i) 前記アルミナ耐火物中のスズ濃度が、酸化物基準で、0.25質量パーセント以下であり、

(ii) 前記アルミナ耐火物中のチタン、ジルコニウム、およびハフニウムの濃度の合計が、酸化物基準で、0.5質量パーセント以下である、
ことを特徴とする耐火ブロック。

20

【請求項5】

ガラス板を製造する方法であって、

(a) 請求項3記載のアイソパイプを使用して、少なくとも1500ミリメートルの幅を有するガラスリボンを形成する工程、および

(b) 前記ガラスリボンからガラス板を分割する工程、
を有してなり、

前記ガラス板を構成するガラスが少なくとも5質量パーセントのアルカリを含むことを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、フュージョン法によるガラス板の製造に使用されるアイソパイプに関し、詳しくは、特にガラス板の融合線で、ガラス板に許容できないレベルのスズ含有欠陥を生成せずに、スズを含有するガラスに使用できるアルミナ製アイソパイプに関する。ここに開示されたアルミナ製アイソパイプは、低いスズ溶解度を示すスズ含有ガラス、例えば、ここで、酸化物基準のモルパーセントで表して、 $(RO + R_2O)$ がガラスのアルカリ土類金属酸化物とアルカリ金属酸化物の濃度の合計であり、 Al_2O_3 がガラスのアルミナ濃度である $(RO + R_2O) / Al_2O_3$ 比が0.9と1.1の間にあるガラスに使用したときに特に有益である。

30

【定義】

【0002】

「アイソパイプ」という単語は、概して、物体の特定の形状および構造にかかわらず、また物体の形成が静水圧プレスを含むか否かにかかわらず、フュージョン・ダウンドロー法におけるガラス形成構造として使用するのに適した構造を有する物体を称する。

40

【0003】

「ガラス」という単語は、ガラスおよびガラスセラミックを称する。

【0004】

「欠陥」という単語は、ディスプレイおよび/またはモバイル電子機器の製造業者にとって板の市場性に影響を与えるほど十分に大きいガラス板上の付着物(onclusion)やその中の内包物(inclusion)、例えば、ディスプレイ用途のための10マイクロメートル以上の主寸法または携帯用電子機器のカバーガラスのための100マイクロメートル以上の主

50

寸法を有する付着物や内包物を称する。

【0005】

「アルミナ材料」および「アルミナ耐火材」という語句は、交換可能に使用され、組合せて耐火材の少なくとも90体積パーセントである1種類以上の Al_2O_3 相を含む耐火材を称する。

【0006】

「アルミナ製アイソパイプ」という語句は、アルミナ材料を含むアイソパイプであって、アルミナ材料が、アイソパイプの使用中に溶融ガラスと接触するアイソパイプの少なくとも1つの表面の少なくとも一部を形成しているアイソパイプを称する。

【0007】

「スズ含有ガラス」という語句は、溶液中におよび/または欠陥として、スズまたは酸化スズを含有するガラスを称する。酸化スズ中のスズは、+2または+4の原子価状態にあり得る、すなわち、酸化スズは SnO または SnO_2 であり得る。

【0008】

「ガラス板の融合線」という語句は、アイソパイプの反対側を流れ落ち、アイソパイプの基部で1枚の板に融合する溶融ガラスの2枚の板の間の界面を称する。

【0009】

本明細書または特許請求の範囲において数値の範囲が述べられている場合、その範囲は端点を含む。

【背景技術】

【0010】

A. フュージョン法

フュージョン法は、ガラス板を製造するためにガラス製造業界において使用される基本技法の内の1つである。例えば、非特許文献1を参照のこと。従来技術において公知の他のプロセス、例えば、フロート法およびスロット・ドロウ法と比べると、フュージョン法では、その表面が優れた平坦度と平滑度を有するガラス板が製造される。その結果、フュージョン法は、様々な電子機器の製造に使用されるガラス板の製造において特に重要になってきた。ほんの2つの例として、フュージョン法により製造されたガラス板は、フラットパネルディスプレイ装置、例えば、液晶ディスプレイ(LCD)の製造における基板として、またモバイル電子機器におけるフェースプレート、例えば、タッチスクリーンとして、使用されている。

【0011】

フュージョン法、特に、オーバーフロー・ダウンドロー・フュージョン法は、その内容がここに引用される、Stuart M. Dockertyの同一出願人による特許文献1および2の主題である。これらの文献のプロセスの説明図が図1に示されている。ここに示されるように、このシステムは、「アイソパイプ」として知られている、自由空間に伸びている耐火体13内に形成された収集トラフ11に溶融ガラスを供給する供給パイプ9を含む。

【0012】

一度、定常状態動作に達したら、溶融ガラスは供給パイプからトラフへ通過し、次いで、堰(すなわち、両側にあるトラフの頂部)を溢れ出て、したがって、2枚のガラス板を形成し、これらのガラス板がアイソパイプの外面に沿って下方かつ内方に流れる。2枚の板はアイソパイプの底部または基部15で接触し、そこで、1枚の板、例えば、約700マイクロメートルの厚さを有する板へと一緒に融合する。次いで、1枚の板が線引き装置に供給され(図1に矢印17により図示されている)、この装置が、板が基部から離れて延伸される速度で、板の厚さを制御する。

【0013】

図1から分かるように、最終的なガラス板の外表面は、このプロセスのどの最中にも、アイソパイプの外表面のどこにも接触しない。むしろ、これらの表面は周囲の雰囲気しか経験しない。最終的な板を形成する2つの半板の内表面は、アイソパイプと接触するが、それら内表面はアイソパイプの基部で互いに融合し、よって、最終的な板の本体内に埋め込まれる

10

20

30

40

50

融合線となる。このようにして、最終的な板の外面の優れた性質が達成される。

【 0 0 1 4 】

B . アイソパイプの要件

前述のことから分かるように、アイソパイプ 1 3 は、成形プロセス中にガラスと直接接
触するので、フュージョン法の成功にとって重要である。それゆえ、アイソパイプは、短
すぎない寿命を有し、また高品質の板ガラス製品を供給するために厳しい機械的および化
学的要件を満たす必要がある。

【 0 0 1 5 】

機械的要件に関して、使用中に、ガラス板に成形されている熔融ガラスの粘度をうまく
処理するために、アイソパイプに垂直の温度勾配が印加される。特に、アイソパイプの基
部では、ガラス粘度は、典型的に、約 1 0 0 から 3 0 0 k P の範囲になければならず、こ
の粘度を達成するためには、垂直温度勾配は、例えば、5 0 ~ 1 0 0 辺りである。この
定常状態の温度勾配に加え、アイソパイプは、加熱中、並びにメンテナンス操作と修理操
作中、例えば、パイプを動作温度に維持するために使用される 1 つ以上の外部加熱素子の
交換中、一時的な勾配に耐えられなければならない。

10

【 0 0 1 6 】

温度勾配に耐える能力に加え、アイソパイプは、使用温度で実質的に一定の形状を有す
る必要がある。アイソパイプの形状変化はフュージョン法の全体の成功に影響するので、
寸法安定性が非常に重要である。例えば、Overmanの特許文献 3 および特許文献 4 を参照
のこと。残念ながら、アイソパイプが使用される状況下では、アイソパイプは寸法変化を
受けやすい。このように、アイソパイプは、ほぼ 1 0 0 0 以上の高温で動作する。さら
に、アイソパイプは、自重、並びに、その側面を溢れて流れている熔融ガラスとトラフ 1
1 内にあるガラスの質量、および熔融ガラスが線引きされているときに熔融ガラスを通じ
てアイソパイプに受け渡して戻される少なくともある程度の張力を支持しながら、これら
の高温で動作する。

20

【 0 0 1 7 】

製造すべきガラス板の幅に応じて、アイソパイプは、2メートル以上の支持されていな
い長さを有し得る。現行のビジネストrendは、ガラス板の形成のためにさらに大型のアイ
ソパイプを必要とするさらに大型のガラス板に向かっている。約 1 3 フィート (約 3 .
9 メートル) のアイソパイプの範囲について、ジルコンから製造されたアイソパイプの質
量 (以下参照) は、1 5 , 0 0 0 ポンド (約 6 8 0 0 k g) を超えると推測される。さら
に、クリープによるアイソパイプの垂れ下がり率 (以下参照) は、長さの 4 乗に比例し、
高さの二乗に反比例することが分析により示されている。したがって、アイソパイプの長
さの倍加 (同じ寿命の要件と温度能力で) は、固有のクリープ率の 1 6 分の 1 の減少、ま
たは高さの 4 倍の増加いずれかを必要とする。

30

【 0 0 1 8 】

上述した機械的要件に加え、アイソパイプは、厳しい化学的要件を満たさなければなら
ない。特に、アイソパイプは、ガラス中の欠陥により急激に攻撃されたり、その供給源で
あるべきではない。工業製造の点から、フュージョン法により製造されるガラス板中の欠
陥レベルは、極めて低い、例えば、ほぼ 0 . 0 1 欠陥 / ポンド (4 5 4 g) 以下でなけれ
ばならない。ガラス板のサイズが増加するにつれて、これらの低欠陥レベルを満たすこと
は、さらに困難になってきて、化学的に安定なアイソパイプの必要性がより重要になる。

40

【 0 0 1 9 】

C . アイソパイプの材料

上述した厳しい状況に耐えるために、アイソパイプ 1 3 は、耐火材料の静水圧プレス成
形されたブロックから製造されてきた。特に、フュージョン法のためのアイソパイプを形
成するために、ケンタッキー州、ルイビル所在の St. Gobain-SEFPRO 社により販売されてい
るものなどの静水圧プレス成形されたジルコン耐火物が使用されてきた。

【 0 0 2 0 】

近年、ジルコン製アイソパイプの機械的性質を改善するために努力が行われてきた。特

50

に、ジルコン製アイソパイプのクリープ特性は、徹底的な研究の課題となってきた。例えば、同一出願人による Helfinstine 等の特許文献 5 および Tanner 等の特許文献 6 を参照のこと。その両方の内容をここに引用する。

【 0 0 2 1 】

当該技術分野において知られているように、クリープは、通常は高温で与えられた応力の結果としての耐火物または他の材料の物理的形狀の永久的な変化である。クリープは、応力を解放するような様式で働き、通常は、粒界滑りまたは材料拡散の原因となる。ジルコンは、高温で液状シリカとジルコニアに分解するのでクリープを被り、粒界での液状シリカの存在によりクリープ率が増加する。

【 0 0 2 2 】

クリープを経験したアイソパイプは、中間部で垂れ下がり、ガラスがそこを超えて流れる堰を变形させる。堰がもはや真っ直ぐではない場合、アイソパイプの長さに亘りガラス流分布が乱れ、ガラス板の形成を管理することがより難しくなり、やがて不可能になり、それゆえ、生産を終了させることになる。それゆえ、ジルコンは高性能の耐火材と考えられていても、実際には、市販のジルコンから構成されたアイソパイプは、その耐用寿命を制限する寸法変化を示す。

【 0 0 2 3 】

クリープに加え、2010年7月12日に出願された、「High Static Fatigue Alumina Isopipes」と題する、同一出願人による特許文献 7 に開示されているように、静疲労は、一般にアイソパイプ、および特にアルミナ製アイソパイプの両方に関する、アイソパイプ材料の重要な性質である。上述したように、本出願は、特許文献 7 からの優先権を主張し、その内容を全て引用するものである。

【 0 0 2 4 】

化学的安定性については、ジルコンは、アイソパイプの堰の近くの高温度領域で無アルカリガラス（例えば、LCD ガラス）中に溶け込み、次いで、基部の近くの高温度領域で析出して、ジルコン副結晶を形成することが知られている。これらの結晶は、ガラス流により摘み取られ、板中の内包物となり得る。引き延ばされているガラス中に含まれる副結晶は、目に見える欠陥であり、そのような欠陥を有する仕上がった LCD パネルは不合格となる。その内容がここに引用される、2003年7月3日に発行された、同一出願人による特許文献 8 に開示されているように、副ジルコン析出は、堰と基部との温度差を約 100 未満に制限することによって制御できる。

【 0 0 2 5 】

特許文献 7 によれば、ジルコン製アイソパイプはある種のアルカリ含有ガラスに使用できるが、それらは他のものには適合していない。特に、ジルコンは、高レベルのアルカリを有するガラス（すなわち、酸化物基準で、 Na_2O 、 K_2O 、および Li_2O の合計が 10 質量パーセント以上であるガラス；以後、「高アルカリガラス」と称する）に曝露されたときに、「魚卵」状の外観を有する、ジルコニアからなる表面層およびブロック状態を発生し得る。ジルコン製アイソパイプを高アルカリガラスに使用できないことは、重大な欠陥である。何故ならば、そのようなガラスは、欠け抵抗性および引っ掻き抵抗性を有するガラス表面を要求する用途、例えば、タッチスクリーン、時計のクリスタル、カバープレート、太陽熱集光器、窓、スクリーン、容器などに特に有用である。例えば、その全ての内容をここに引用する、同一出願人による特許文献 9、特許文献 10 および 2009 年 8 月 18 日に出願された特許文献 11 を参照のこと。

【 0 0 2 6 】

ジルコンに加え、アイソパイプはアルミナからも製造されてきた。例えば、その内容をここに引用する、特許文献 12 を参照のこと。特に、ジルコン耐火物の他に、ケンタッキー州ルイビル所在の St. Gobain-SEFPRO は、アイソパイプとして使用するためのアルミナ耐火物、特に A 1 1 4 8 アルミナ耐火物も販売してきた。

【 0 0 2 7 】

一見して、A 1 1 4 8 は、小さいクリープ率を有するので、アイソパイプに使用するの

10

20

30

40

50

に、ジルコンより良好な材料であるように思えるであろう。フュージョン法の初期には、A 1 1 4 8 は最適な材料であった。その頃には、アイソパイプは、2つの部材、すなわち、トラフを収容する上部および傾斜側を含む下部から典型的になり、一般に、現代のアイソパイプより短かった。また、初期に製造されていたガラスの成形温度は、今日使用されている温度より低く、例えば、フュージョン法の初期の応用では、約1000 以下、例えば、800 ~ 1000 の成形温度を有するガラスを含んでいたのに対し、今日のガラスは、1300 ほど高い温度でフュージョン法により形成されており、1200 ~ 1230 が一般的である。過去に主流であった条件下で、A 1 1 4 8 はうまく機能し、日常的に使用されていた。

【0028】

10

しかしながら、長期に亘ると、特に、ディスプレイ用途のための無アルカリガラス基板を製造する好ましい方法として、フュージョン法の評判が増すと共に、アルミナは次第に減り、ジルコンに置き換えられた。今日、フュージョン法により製造されるディスプレイ用基板のほとんどは、ジルコン製アイソパイプで製造される。しかし、上述したように、ジルコン製アイソパイプは、パーソナル(ポータブル)電子機器分野において優勢になってきている高アルカリガラスとは、化学的に不適合である。

【0029】

さらに、特許文献7において検討したように、従来、A 1 1 4 8 アルミナはアイソパイプ用材料としての使用に適していたが、現代の条件下では、A 1 1 4 8 は、劣等な材料であり、実際に、潜在的に危険である。特に、静疲労は候補のアイソパイプ用材料の重大なパラメータであるという認識にしたがって、A 1 1 4 8 アルミナの静疲労が特許文献7において測定され、アイソパイプの使用中に遭遇する条件を代表する条件下でA 1 1 4 8 の破損するまでの時間(times-to-failure)を計算するために使用された。その分析により、A 1 1 4 8 は、使用中に破損し、特に、避けられない条件下、例えば、アイソパイプを加熱するために使用される加熱要素のメンテナンスと修理の最中に、破損することが示された。そのような破損により、事実上、アイソパイプが分解し、それゆえ、アイソパイプの下にあるフュージョン装置の部分、並びにその装置の近傍で作業している作業者を危険にさらし得る。

20

【0030】

D. フュージョン法によるガラス製造におけるスズの使用

30

スズは、フュージョン法により製造されるガラスの一般的な成分である。長年に亘り、熔融ガラスを電氣的に加熱するために、スズ電極が使用されており、電極が摩耗するにつれて、スズがガラス中に導入される。より最近になって、スズは、フュージョン法により製造されるガラスのバッチ成分となってきた。特に、「環境に優しい(green)」ガラスを製造する努力において、清澄剤のヒ素およびアンチモンは、減少しおよび/またはフュージョンガラスから除去されてきており、スズにより置き換えられている。同一出願人の特許文献13および14を参照のこと。

【0031】

したがって、フュージョンガラスにおけるスズ含有欠陥の形成は重大な問題である。と言うのも、ガラスからスズを除去するには、新規の電氣的加熱システムを開発する必要があろうし、また、環境に優しいガラスのための清澄剤としてスズが排除されることになろうからである。以下に詳しく検討するように、意外なことに、アルミナ製アイソパイプが、それ自体でスズ含有欠陥をもたらすとは予測されないであろう低スズ含有量を有する場合でさえも、そのアイソパイプは、フュージョンガラスにおけるスズ含有欠陥の供給源になり得るといことが分かった。この特異な挙動の根底にある機構、並びにフュージョンガラス中のスズ含有欠陥レベルが許容範囲内に維持されることを確実にするための技法が以下に提示されている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0032】

50

【特許文献1】米国特許第3338696号明細書

【特許文献2】米国特許第3682609号明細書

【特許文献3】米国特許第3437470号明細書

【特許文献4】特開平11-246230号公報

【特許文献5】米国特許第6974786号明細書

【特許文献6】国際公開第2006/073841号パンフレット

【特許文献7】米国仮特許出願第61/363445号明細書

【特許文献8】米国特許出願公開第2003/0121287号明細書

【特許文献9】米国特許第7666511号明細書

【特許文献10】米国特許出願公開第2009/0215607号明細書

10

【特許文献11】米国特許出願第12/542946号明細書

【特許文献12】米国特許第4018965号明細書

【非特許文献】

【0033】

【非特許文献1】Varshneya, Arun K., "Flat Glass," Fundamentals of Inorganic Glasses, Academic Press, Inc., Boston, 1994, Chapter 20, Section 4.2., 534-540

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0034】

第1の態様によれば、フュージョン法を使用してガラス板を製造する方法であって、

20

(a) アイソパイプを使用して熔融ガラスをガラスリボンに形成する工程、および

(b) 前記ガラスリボンからガラス板を分割する工程、

を有してなり、

(i) 前記アイソパイプは、前記リボンの形成中に前記熔融ガラスと接触する該アイソパイプの少なくとも1つの表面の少なくとも一部分を形成するアルミナ耐火物を含み、

(ii) 前記ガラスリボンの形成中に前記アイソパイプのアルミナ耐火物と接触する熔融ガラスの最低温度が T_{min} であり、

(iii) 前記熔融ガラスが T_{min} でスズ溶解度 S_{tin} を有し、

(iv) 前記熔融ガラス中のスズの濃度 C_{tin} が以下の関係式を満たし：

$$C_{tin} \leq 0.5 S_{tin}$$

30

(v) 前記アルミナ耐火物中のスズ濃度が、酸化物基準で、1.0質量パーセント以下であり、

(vi) 前記アルミナ耐火物中のチタン、ジルコニウム、およびハフニウムの濃度の合計が、酸化物基準で、1.5質量パーセント以下である、

ことを特徴とする方法が開示されている。

【0035】

第2の態様によれば、フュージョン法により製造されるガラス板における融合線に沿ったスズ含有欠陥を減少させる方法であって、フュージョン法が、フュージョン法の最中に熔融ガラスと接触するアイソパイプの少なくとも1つの表面の少なくとも一部分を形成する第1のアルミナ耐火物を含むアイソパイプを使用するものであり、

40

(a) 周期表のIVB族からの第1の元素の、前記第1のアルミナ耐火物中の濃度を決定する工程、

(b) 工程(a)において決定された濃度未満である第1の元素の濃度を有する第2のアルミナ耐火物を使用したアイソパイプを形成する工程であって、第2のアルミナ耐火物が、フュージョン法の最中に熔融ガラスと接触するアイソパイプの少なくとも1つの表面の少なくとも一部分を形成するものである工程、および

(c) 工程(b)のアイソパイプを使用して、フュージョン法によりガラス板を製造する工程、

を有してなる方法が開示されている。

【0036】

50

第3の態様によれば、フュージョン法に使用するために適合した構造を有する本体を含むアイソパイプであって、前記本体が、アイソパイプの使用中に溶融ガラスと接触するアイソパイプの少なくとも1つの表面の少なくとも一部分を形成するアルミナ耐火物を含み、

(i) 前記アルミナ耐火物中のスズ濃度が、酸化物基準で、1.0質量パーセント以下であり、

(ii) 前記アルミナ耐火物中のチタン、ジルコニウム、およびハフニウムの濃度の合計が、酸化物基準で、1.5質量パーセント以下である、ことを特徴とするアイソパイプが開示されている。

【0037】

本発明の追加の特徴と利点は、以下の詳細な説明に述べられており、一部は、その説明から当業者には容易に明らかになるか、またはここにある説明により例示された本発明を実施することによって認識されるであろう。添付の図面は、本発明をさらに理解するために含まれており、本明細書に包含され、その一部を構成する。図面は、本発明の様々な実施の形態を示しており、説明と共に、本発明の原理および動作を説明する働きをする。先の一般的な説明および以下の詳細な説明の両方とも、本発明の単なる例示であり、本発明の性質および特徴を理解するための概要または骨子を提供することが意図されている。本明細書および図面に開示された本発明の様々な特徴は、任意の組合せおよび全ての組合せで使用して差し支えないことも理解されよう。

【図面の簡単な説明】

【0038】

【図1】平らなガラス板を製造するためのオーバーフロー・ダウンドロー・フュージョン法に使用するためのアイソパイプの代表的な構造を示す斜視図。この図は、ここに示された要素の規模も相対比も示すことは意図されていない。

【図2】光学顕微鏡により見られる錫石欠陥の例を示す写真

【図3】数週間の試行中に観察されたガラス1ポンド当たりの錫石欠陥の数(縦軸)をプロットしたグラフ。横軸は、欠陥レベルが決定された、試行の始まりからの時間で表された時間を示す。サイズが50マイクロメートルより小さな欠陥のみがこの図にプロットされている。

【図4】実施例2~4の急冷溶解度試験に使用したタイプのPtパウチを示す説明図

【図5】アルミナ、TiO₂、およびSnO₂結晶、並びにPtパウチの底部からの材料についてEPMA分析を行った位置を示すSEM写真(以下の実施例3を参照のこと)

【図6】Ptパウチの底部での材料中のTiO₂およびSnO₂結晶を示すSEM写真(以下の実施例3を参照のこと)

【図7】Ptパウチの底部での材料中のアルミナ、ZrO₂およびSnO₂結晶を示すSEM写真(以下の実施例4を参照のこと)

【図8】Ptパウチの底部での材料中のZrO₂およびSnO₂結晶を示すSEM写真(以下の実施例4を参照のこと)

【図9】A1148アルミナのSEM画像

【図10】ガラス中の錫石(SnO₂)析出を促進しない焼結アルミナサンプルのSEM画像。この図の倍率は50倍であった。1000Xの高倍率では、この材料において、体積パーセントが4未満である副相および細孔が見られる

【発明を実施するための形態】

【0039】

本開示は、アルミナ製アイソパイプを使用して製造されたガラス板におけるスズ含有欠陥の問題に対処するものである。以下に詳しく検討するように、本開示によれば、アルミナ製アイソパイプは、アイソパイプのアルミナ材料中の周期表のIVB族(旧CAS方式)の元素(すなわち、Ti、Zr、およびHf)の存在の結果として、特に、板の融合線と共に、ガラス板におけるスズ含有欠陥を生じ得ることが発見された(周期表のIVB族は、ラザホージウム(Rf)も含むが、これは、安定ではない合成元素である)。

10

20

30

40

50

【0040】

本開示は、フュージョン法により製造されたガラス中の錫石 (SnO_2) の析出を促進しないアルミナアイソパイプ組成物およびその組成物から製造されたアイソパイプを提供する。アルミナ組成物は、 TiO_2 、 ZrO_2 、 HfO_2 または SnO_2 を多量には含有せず、すなわち、 TiO_2 、 ZrO_2 、および HfO_2 の含有量の合計が、1.5質量%以下であり(例えば、ある実施の形態において、1.0質量%以下、他の実施の形態において、0.5質量%以下)、 SnO_2 含有量が、1.0質量%以下である(例えば、ある実施の形態において、0.5質量%以下、他の実施の形態において、0.25質量%以下)。ある実施の形態において、それらの合計が1.5質量%以下であることに加え、本開示のアルミナアイソパイプ組成物中に存在するIVB族元素の個々の含有量が以下の制限を満たす：1.5質量%以下(例えば、ある実施の形態において、1.0質量%以下、他の実施の形態において、0.5質量%以下)の TiO_2 ；1.0質量%以下(例えば、ある実施の形態において、0.5質量%以下、他の実施の形態において、0.25質量%以下)の ZrO_2 ；1.0質量%以下(例えば、ある実施の形態において、0.5質量%以下、他の実施の形態において、0.25質量%以下)の HfO_2 。

10

【0041】

アルミナ系アイソパイプ中の TiO_2 、 ZrO_2 、および/または HfO_2 の存在は、アイソパイプを使用して板に形成されている熔融ガラス中の SnO_2 溶解度を著しく低下させ得る。 TiO_2 、 ZrO_2 および/または HfO_2 は、アイソパイプ中に多量に存在する場合、アイソパイプを超えて流動するガラス中に溶け込み、ガラス中の SnO_2 (例えば、清澄剤として使用される SnO_2 および/またはガラスを加熱するための SnO_2 電極の使用により存在する SnO_2)の溶解度の上限を低下させる。温度によって、ガラス中の SnO_2 の溶解度の上限は、 SnO_2 針状結晶体(TiO_2 および/または ZrO_2 固溶体と共に)がガラス中とアイソパイプ上に析出するのに十分な程に低下し得る。

20

【0042】

アルミナ系アイソパイプ中に SnO_2 が存在することにより、アイソパイプのトラフと堰を超えて流れるガラスが SnO_2 により飽和され得る、すなわち、ガラスの拡散境界層が、アイソパイプのトラフおよび堰領域にあるガラスの温度で SnO_2 溶解度に対応する SnO_2 レベルとなる。アイソパイプの表面に沿って温度が減少し、ガラスがアイソパイプの基部に近づくにつれてガラスが冷めるときに、 SnO_2 の溶解度の上限が減少して、 SnO_2 の一部が析出し、欠陥を形成する。スズ欠陥への影響に加え、 TiO_2 、 ZrO_2 、および HfO_2 は、アルミナ系アイソパイプ中に存在した場合、それらが、アイソパイプのトラフ/堰部分の高温で熔融ガラスを飽和させ、次いで、基部のより低温部分で析出し得るという点で、スズと同様に挙動し得る。実際に、 TiO_2 、 ZrO_2 、 HfO_2 および/または SnO_2 の固溶体は、これらの酸化物の内の1種類以上が溶解度の上限で存在する場合、析出し得る。

30

【0043】

アルミナ製アイソパイプにより生じるスズ欠陥の問題は、A1148アルミナからなるアイソパイプを使用したガラス板の製造に関して発見された。形成されているガラスは、表1に列記された組成を有した。予期せぬことに、板の融合線に沿って、かなりの数の錫石(SnO_2)結晶が発見された。以下の実施例1は、A1148アルミナ製アイソパイプにより生じる高レベルのスズ含有欠陥を記録するために使用した実験計画を詳述している。図2は、この実験において見られた代表的な錫石結晶21を示しているのに対し、図3は、数週間の連続動作に亘り観察された欠陥のレベルを示している。

40

【0044】

実施例1の実験に使用したA1148アルミナは、実質的にスズを含まなかった(以下の実施例5を参照のこと)。したがって、このアイソパイプによるスズ欠陥の発生は、アイソパイプ自体が欠陥の供給源にはなり得なかったので、特異であった。この問題に対する解決策の1つは、アイソパイプで加工されているガラスからスズを除去することであろう。しかしながら、上述したように、このことは、ガラスを電氣的に加熱するために使用

50

されるシステムからスズ電極を除去すること、並びに、加工されているガラスから清澄剤としてのスズを除去することを意味し、その両方とも、費用と時間がかかり、一般に望ましくないであろう。

【 0 0 4 5 】

ガラスからスズを除去するという抜本的な工程をとらずに、この問題を解決する上での突破口は、アイソパイプがスズを含まなかった場合でさえも、アイソパイプにより欠陥が形成される機構（以後、「競合機構」と称する）の概念の形でもたらされた。この競合機構によれば、アルミナ製アイソパイプからのチタンおよびジルコニウム、並びにジルコニウムを含有するどの材料にも通常存在するハフニウムが、熔融ガラスに入り込み、溶液からスズを強制的に追い出す。任意の特定の動作理論にも拘束することを意図するものではないが、この機構は以下により支持される。四価の Ti 、 Zr 、および Hf は、それぞれ、 0.61 、 0.72 、および 0.71 のイオン半径を有する。これらのイオンは同じ電荷を有し、それらの半径は 0.69 の Sn^{4+} のイオン半径と同程度なので、それらのイオンは、ガラスおよび結晶中において同じ部位で競合し得る。 $4+$ 部位が Ti 、 Zr 、または Hf により占められれば、 Sn^{4+} が利用できる部位がより少なくなり、ガラスが冷めるにつれて、 Sn^{4+} が結晶化し得る。

10

【 0 0 4 6 】

競合機構に基づいて、アルミナ製アイソパイプを使用して製造されたガラス板中のスズ欠陥のレベルは、アイソパイプ中の Ti 、 Zr 、および/または Hf のレベルを減少させることによって、直接的に減少させることができる。スズが析出し易いガラスにより多くのスズを加えることは、例えば、上述したように、アイソパイプのトラフ堰領域中のスズでガラスを飽和させ、次いで、ガラスが冷える基部の領域で析出し得ることによって、スズ欠陥問題を悪化させるだけであるので、アイソパイプ中のスズレベルが低いことも有益である。

20

【 0 0 4 7 】

以下の実施例 2 ~ 4 の実験は、この競合機構を確かめるものである。特に、これらの実験は、熔融ガラス中にチタンおよびジルコニウムを導入するとガラスへのスズの溶解度が低下し得ることを示している。これらの実施例の実験に使用した器具が図 4 に示されており、ここで、4 1 は白金ホイルから形成されたパウチであり、4 2 は表 1 のガラスのサンプルであり、4 3 は試験組成物、すなわち、実施例 2 におけるアルミナ（コランダム）とスズ（錫石）結晶の混合物、実施例 3 におけるアルミナ（コランダム）、スズ（錫石）、および TiO_2 結晶の混合物、および実施例 4 におけるアルミナ（コランダム）、スズ（錫石）、および ZrO_2 結晶の混合物である。

30

【 0 0 4 8 】

装填物を含むパウチを加熱し、高温に保持して、熔融ガラスを試験組成物中に流し、次いで、相互作用させた。次いで、組成の測定を、ガラスが試験組成物と相互作用しなかったサンプルの上部と、試験組成物の結晶から間隔が離れた位置の試験組成物の本体内の両方で、冷却されたサンプルについて行った。全体の結果が表 2 に示されているのに対し、表 3 は、2 つの測定位置（ガラスの上部と試験組成物の本体内）での実験のスズ濃度を具体的に示している。

40

【 0 0 4 9 】

表 3 の「コランダム + 錫石 + 表 1 のガラス」の行に示されるように、アルミナ結晶が存在しても、ガラス中のスズ濃度が実質的に変わらなかった、すなわち、アルミナが存在しても、スズは析出しなかった。これは、特異なスズ欠陥の源はアルミナ自体ではないことを示しているので、重要な結果である。

【 0 0 5 0 】

表 3 の「コランダム + 錫石 + TiO_2 + 表 1 のガラス」の行に示されるように、試験組成物に TiO_2 結晶を添加すると、ガラス中のスズ濃度が実質的に変化した（減少した）。それゆえ、ガラス相中のスズ濃度は、ガラス中にチタンが存在した結果として、サンプルの上部に行った測定についての 0.27 から、試験組成物の本体内に行った測定につい

50

での0.17まで、すなわち、37%、低下した。すなわち、チタンにより、スズが結晶相中に析出し、したがって、ガラス相中のスズ濃度が低下した。表3の「コランダム+錫石+ZrO₂+表1のガラス」の行は、ZrO₂結晶の添加により、TiO₂結晶と実質的に同じ作用が生じる、すなわち、ガラス相中のスズ濃度が、ガラス中にジルコンが存在した結果として、25%低下した。試験しなかったが、ハフニウムについても、実質的に同じ結果が生じるであろう。

【0051】

それゆえ、実施例3~4は、アルミナ製アイソパイプ中のチタンおよびジルコニウム（および、暗に、ハフニウム）により、アイソパイプと接触するガラス中にスズ含有欠陥が生じ得ることを示す。話を終わらせるために、実施例5は、組成を決定するためにA1148アルミナについて行った分析結果を報告するものである。ここに示したように、A1148は、多量のチタンおよびジルコニウムを含有している。それゆえ、実施例1~5は、実施例1において製造したガラス板の融合線に沿って見つかった特異なスズ含有欠陥が、アイソパイプの材料としてのアルミナ自体の使用の結果ではなく、むしろ、アルミナ材料中にIVB族元素が存在した結果であることを示しており、その元素は、溶融ガラスに入り込み、スズ元素と置き換わって、スズ元素に、図2に示されたタイプのスズ結晶を形成させた。

【0052】

アルミナ製アイソパイプ中に存在するIVB族元素により生じたスズ欠陥のこの問題は、スズ濃度 C_{tin} がガラス中の溶解度上限 S_{tin} に近い、すなわち、 $C_{tin} = 0.5 S_{tin}$ （例えば、ある実施の形態において、 $C_{tin} = 0.7 S_{tin}$ 、他の実施の形態において、 $C_{tin} = 0.9 S_{tin}$ ）であるいずれのガラスにおいても遭遇するであろう。一般論として、スズの溶解度は、温度が減少するにつれ減少する。それゆえ、決定的なスズ溶解度は、溶融ガラスがアイソパイプを通過するときを経験する最低温度（ T_{min} ）での溶解度である。典型的に、 T_{min} は、アイソパイプの基部で生じる。当該技術分野において公知のように、アイソパイプを流れるガラスの温度プロファイルは、例えば、熱電対および/または赤外線測定を使用して容易に決定できる。同様に、日常的な実験を使用して、所定のガラス組成物についてのスズ溶解度対温度の曲線を決定することができる。例えば、どのような各々のガラス組成物についても、温度の関数としてのスズ溶解度は、一連の平衡温度で行った実施例2において利用したタイプの手法を使用して決定することができる。各々のガラスにおいてその T_{min} 、スズ溶解度曲線、および予測される最大スズ濃度を使用すれば、当業者は、本開示に基づいて、そのガラスのための適切なアルミナ製アイソパイプ材料を容易に選択できる。あるいは、一般的に言って、影響を受けやすいガラスと受けにくいガラスの両方に対して、最も困難な（すなわち、ガラス組成物/加工温度の組合せが、スズ欠陥を最も起こしやすい）場合に適したアルミナ製アイソパイプ材料を選択して使用し得る。

【0053】

スズ欠陥の問題を特に受けやすいガラスは、 $(RO + R_2O) / Al_2O_3$ 比が0.9から1.1の範囲（例えば、0.95から1.06の範囲）にあるものである。ここで、酸化物基準のモルパーセントで表して、 $(RO + R_2O)$ はガラスのアルカリ土類金属酸化物およびアルカリ金属酸化物の濃度の合計であり、 Al_2O_3 はガラスのアルミナ濃度である。 $(RO + R_2O) / Al_2O_3$ 比が0.9から1.1の範囲にあるガラスは、低いスズ溶解度（例えば、0.4質量%の SnO_2 以下のスズ溶解度）を有する傾向にあり、それゆえ、しばしば、清澄のために使用されるスズやスズ電極による電氣的加熱により導入されるスズに基づいてまさに欠陥を形成する瀬戸際にあたりする。したがって、これらのタイプのガラスについて、たとえアルミナ製アイソパイプからのIVB族元素が少量でも、またはアイソパイプの材料中のスズが少量でも、高レベルの欠陥、例えば、図3のもののような欠陥レベルがガラス中に生じるほどに瀬戸際を超えてそれらのガラスを追い込み得る。

【0054】

スズとI V B族元素の内容物以外に、ここに開示されたアイソパイプのアルミナ材料は、様々な組成を有し得る。例えば、その材料は、特許文献7に開示されたタイプの組成を有して差し支えない。より一般的に、定義において先に述べたように、アルミナ材料は、少なくとも90体積パーセントのアルミナ相（例えば、ある実施の形態において、少なくとも95体積パーセントのアルミナ相、他の実施の形態において、少なくとも98体積パーセントのアルミナ相）を含有する。その上、アルミナ材料は、一般に、ガラス相、例えば、体積パーセント基準で、アルミナ材料の5体積パーセント以下（ある実施の形態において、アルミナ材料の2体積パーセント以下）を構成するアルカリまたはアルカリ土類のアルミノケイ酸塩からなるガラス相を含む。アルミナ本体中に過剰な量の（10モル%超の）アルカリ金属（I A族）の酸化物が存在する場合、シリカと共に、低粘度ガラスが形成し得る。低粘度ガラスは、アイソパイプが使用中に垂れ下がって形が崩れる、またはアイソパイプが、粒界のすべりまたは空洞化により支援されるゆっくりとした亀裂成長により亀裂を生じる点まで、高温機械的性質を損ない得る。細孔の量が多いほど、空洞化および粒界のすべりの傾向が大きくなる。実際に、より多くの量の低粘度ガラスにより、ある微細粒セラミックが超塑性に変形し得る。それゆえ、10モル%を超える多量のI A族元素/酸化物を避けるべきである。アルミナ材料の他の成分としては、粒成長阻害因子として働き、それゆえ、焼結を促進する相を各々が生成できるI I A族元素/酸化物および/または希土類元素/酸化物が挙げられる。低レベルのスズおよびI V B族元素に加え、ある実施の形態において、アルミナ材料は、ガラスを着色し得る低レベルの元素および/またはその酸化物（例えば、F e、N i、C o、およびC r）、並びに低レベルの毒性または有害な元素および/またはその酸化物（例えば、A s、S b、H g、およびP b）を有するであろう。

【0055】

アイソパイプは、当該技術分野において現在公知の、または後に開発される様々な製造技法を使用して、ここに開示された低S n O₂/低I V B族アルミナ材料から製造することができる。例えば、特許文献7に開示されたタイプの製造技法を使用して差し支えない。多くの場合、5 k p s iから40 k p s i超（約34.5 M P aから約276 M P a超）の圧力を使用して低温静水圧プレスを行って未焼成体を形成し、その後、30分間から数週間に亘り空气中で約1150 から1750 超での焼結を行って、アイソパイプ構造（例えば、図1に示されたタイプの構造）に後に機械加工するのに適した耐火ブロック（例えば、2.0メートル超の長さを有するブロック）を提供する。もちろん、所望であれば、他の技法を使用しても差し支えない。

【実施例】

【0056】

以下の非限定的実施例は、ここに開示されたアルミナ材料、並びに既存のA 1 1 4 8アルミナ材料に関する様々な問題をさらに示す。

【0057】

実施例1

この実施例は、A 1 1 4 8アルミナからなるアイソパイプを使用して製造されたガラス板の融合線に沿ったスズ含有欠陥の形成を実証するものである。

【0058】

小さな研究所規模の溶融動作のための大きさのアイソパイプを、A 1 1 4 8アルミナのブロックから機械加工した。このアイソパイプの構造は、実質的に図1に示されたようなものである。数週間の期間に亘り、表1に示した組成を有するアルカリ含有ガラスの小幅の板を、約1215 のアイソパイプのトラフ温度および約1110 のアイソパイプの基部温度でダウンドロー・フュージョン法によって形成した。表1のガラスは、清澄のためにパッチ配合されたS n O₂およびガラスの溶融中のジュール加熱のためにガラスに電流を流すのに使用されたS n O₂電極の腐食からの少量のS n O₂でほぼ飽和していた。

【0059】

図2は、このフュージョン法により製造されたガラス板の内の1つの融合線に沿って形

10

20

30

40

50

成された代表的な錫石欠陥の光学顕微鏡により撮影された顕微鏡写真である。図3は、時間の関数としての1ポンド(約454g)当たりのガラス板に見られる錫石欠陥の数を示している。特に、この図は、50マイクロメートルより小さい欠陥についての1ポンド当たりの欠陥の数を示している。これらの欠陥のほとんどは、融合線に沿って見られ、ガラスのアイソパイブ材料との相互作用からのものであった。図3に示したように、これらの欠陥の数は、多くの場合、100個の欠陥/ポンド(約454g)より多かった。50マイクロメートルより大きいスズ含有欠陥も、ガラス板の本体(内包物)および表面上(付着物)に存在し、アイソパイブの上流のスズの凝固が原因であると突きとめられた。

【0060】

この長期の実験により、従来技術のA1148アルミナ製アイソパイブ材料は、 SnO_2 含有ガラスおよび特に、 SnO_2 およびアルカリを含有するガラスにおいて錫石欠陥を形成することが示される。

【0061】

実施例2

錫石(SnO_2)およびコランダム(Al_2O_3)結晶の存在下での表1のガラス中の SnO_2 平衡溶解度は、以下のように決定した。

【0062】

表1の組成を有し、本出願人のコーニング社(Corning Incorporated)による市販のフュージョン・ドロー装置で製造されたガラス板から切断されたガラススライドの積層体の形状で、Ptホイルからパウチを形成した。PtをHCl中で洗浄し、完全に濯いだ。各々数グラムの錫石およびコランダムの粉末をPtパウチの底部に入れ、次いで、ガラススライドの積層体をパウチ内のその粉末の上に滑り込ませた。全装填物を24時間に亘り空气中で1400に加熱して、パウチの底部にある結晶をある程度溶解させ、次いで、1110まで冷却し、120時間に亘り平衡にさせた。サンプルを室温まで急冷し、次いで、電子線マイクロアナライザ(EPMA)による分析のために、区画化し、調製した。

【0063】

揮発性元素の損失について検査するために、パウチの上部に近い(Ptから離れた)ガラスを分析した。次いで、30マイクロメートル以下しか離れていない結晶の間のパウチの底部のあるガラスを分析して、拡散平衡が生じたことを確認した。Ptホイルパウチから離れた装填物の中央部にあるガラスを分析した。これらの分析は、20 μm のスポットに焦点をぼかした20nAの電子ビームを使用して行った。 K_2O を、EPMAソフトウェアにおいて「固定」値に指定し、ホウ素をその差により計算した。ビームへの曝露中のアルカリ損失が取るに足らないように、電子ビーム条件を選択した。

【0064】

この実験の結果が表2および3に示されている。上述したように、このデータは、アルミナ結晶の存在により、ガラス中のスズ濃度は実質的に変化しなかったことを示している。その上、このデータは、実施例1に使用した SnO_2 のレベルがガラスの溶解度の上限より低く、A1148アイソパイブが錫石欠陥の原因であったことを示唆したことを示している。

【0065】

実施例3

表1のガラス中の SnO_2 、 TiO_2 および Al_2O_3 の平衡溶解度を、 SnO_2 -、 TiO_2 -、および Al_2O_3 -担持相の存在下で決定した。Ptパウチの底部に配置した粉末が、錫石およびコランダムの結晶に加え、 TiO_2 結晶を含有したことを除いて、実施例2と同じ計画および分析技法を使用した。結晶相を、集束電子ビームを使用して分析した。

【0066】

ガラス分析の結果が表2および3に示されている。得られたテキスチャーが図5に示されており、51はコランダム結晶を示し、53は TiO_2 と錫石の結晶を示し、52はEPMA痕跡である。図6の位置61および62での質量パーセントで表された結晶組成が

、それぞれ、表4および5に示されている。これらの図面と表が示すように、3つの異なる固相がパウチの底部に存在した：(1)コランダム；(2)約18質量%の SnO_2 を含有する高 TiO_2 相；および(3)約4質量%の TiO_2 を含有する高 SnO_2 相。後者の2つの相は、パウチの底部にある固相中に SnO_2 と TiO_2 の間の固溶体が多量にあったことを示している。

【0067】

上述したように、この実験は、 TiO_2 が存在すると、ガラス中の SnO_2 の平衡溶解度が、具体的に、この実験において、 TiO_2 を含まない装填物における 0.27 ± 0.01 質量%から、 TiO_2 含有装填物における 0.17 ± 0.02 質量%まで、低下することを示している。

10

【0068】

実施例4

表1のガラス中の SnO_2 、 ZrO_2 および Al_2O_3 の平衡溶解度を、 SnO_2 -、 ZrO_2 -、および Al_2O_3 -担持相の存在下で決定した。Ptパウチの底部に配置した粉末が、 TiO_2 結晶の代わりに、 ZrO_2 結晶を含有したことを除いて、実施例3と同じ計画および分析技法を使用した。

【0069】

ガラス分析の結果が表2および3に示されている。得られたテキスチャーが図7に示されており、72はコランダム結晶を示し、71は ZrO_2 と錫石の結晶を示している。図8の位置81および82での質量パーセントで表された結晶組成が、それぞれ、表6および7に示されている。これらの図面と表が示すように、3つの異なる固相がパウチの底部に存在した：(1)コランダム；(2)約2質量%から約10質量%の SnO_2 を含有する高 ZrO_2 相；および(3)約3質量%から約13質量%の ZrO_2 を含有する高 SnO_2 相。後者の2つの相は、パウチの底部にある固相中に SnO_2 と ZrO_2 の間の固溶体が多量にあったことを示している。

20

【0070】

上述したように、この実験は、 ZrO_2 が存在すると、ガラス中の SnO_2 の平衡溶解度が、具体的に、この実験において、 ZrO_2 を含まない装填物における 0.24 ± 0.02 質量%から、 ZrO_2 含有装填物における 0.18 ± 0.02 質量%まで、低下することを示している。

30

【0071】

実施例5

A1148アイソパイプ材料を、組成、相、および気孔率について分析した。図9は、細孔91(図9における黒色)、 Al_2O_3 相94(図9におけるネズミ色)、ムライト相95(図9における中間の灰色)、ガラス相92(図9における薄い灰色)、およびZr-Ti-Al酸化物相93(図9における白色)を含む、A1148の全体構造を示すSEM後方散乱電子画像である。

【0072】

表8は、SEM画像における面積に関してA1148相を定量化したものである。これらの面積の値は、体積パーセントに直接相当する。この表から分かるように、 TiO_2 、 ZrO_2 含有相は、著しい気孔率、ムライトおよびアルカリアルミノケイ酸塩ガラスと同様に存在する。A1148中に1.4~1.5体積%のZr、Ti、Al酸化物があることに留意されたい。表9および10は、A1148アルミナのガラス相の電子線マイクロアナライザ(EMPA)による分析の結果を示しており、表9の値は質量パーセントで表されており、表10の値はモルパーセントで示されている。そこに示されるように、そのガラスは、EMPAにより測定して、1.6モル%の TiO_2 および0.26モル%の ZrO_2 を含有する。

40

【0073】

実施例2~4は、実施例1および5のA1148アイソパイプ中の TiO_2 および ZrO_2 が、ガラス中に既に溶解している SnO_2 の平衡溶解度を低下させることによって、表

50

1のガラス中の錫石析出に關与することを示している。このことは、Snが通常占めるであろうガラス構造中の構造部位をTiおよびZrが取ることにより生じる。1110の表1のガラスの平衡溶解度は、アルミナの存在下では約0.25質量%であるが、結晶性アルミナとチタニア相、またはアルミナとジルコニア相の存在下では、たった約0.17質量%である。

【0074】

実施例6

A P AおよびA H P Aアルミナ粉末をCeralox/Sasol社から得た。これらの粉末は、0.2質量%未満の低不純物含有量を有し、結合剤および可塑剤を含む、噴霧乾燥の形態で購入できる。特に、これらの粉末は、焼結助剤/粒成長阻害剤として添加された、少量(300 ppm)のMgO(MgAl₂O₄として添加)を含有する。A16SGおよびA1000SGアルミナ粉末(0.2%未満の不純物を有する)をAlmatis社から得た。メタノール中に酢酸マグネシウムを溶解させ、これをポリマービーカーまたは浅いポリマートレイ内にアルミナ粉末に加え、乾燥させることによって、0.2質量%のMgOをA16SGおよびA1000SG粉末に加えた。乾燥したA16SGおよびA1000SG粉末(酢酸マグネシウムが添加された)を数時間に亘りパイプロミル内にあるポリエチレン製ボトル(媒質なし)内で振盪した。

【0075】

A P A、A H P A、A 1 6 S GおよびA 1 0 0 0 S G粉末を~3グラムのディスクおよび~0.5および5ポンド(約227gおよび約2.27kg)の正方形と円形の断面の、長さが~15インチ(約38cm)までのロッド/ピレットに、ゴム製成形型内において~18kpsi(約124kPa)で低温静水圧プレスした。これらを、様々な加熱スケジュールを使用して焼結した。大型のロッドの加熱スケジュールは80時間超であった。

【0076】

Ceralox/Sasol A P A粉末から焼結したサンプルの微小構造が図10に示されている。TiO₂、ZrO₂、HFO₂およびSnO₂含有副相がないことに留意されたい。A H P A Ceralox/Sasol粉末、並びに酢酸MgからのMgOを有するA 1 6 S GおよびA 1 0 0 0 S Gアルミナ粉末からのサンプルも、TiO₂、ZrO₂、HFO₂およびSnO₂含有副相を有さなかった。A 1 6 S GおよびA 1 0 0 0 S Gサンプルは、Ceralox/Sasol粉末サンプルと同様の微小構造を有したが、より多くのMgAl₂O₄副相およびある程度の追加の気孔率、すなわち、~1-2体積%多くの気孔率を有した。

【0077】

表11および12は、それぞれの製造業者により報告されている、Ceralox/Sasol A H P A - R T P S BおよびA P A - R T P S B粉末、およびAlmatis A 1 6 S GおよびA 1 0 0 0 S G粉末の組成を示している。

【0078】

実施例7

アルミナ未焼成体を、約10分間の期間に亘り16000psi(約110MPa)の圧力で粉末を低温静水圧プレスすることによって、実施例6のA P Aアルミナ粉末から調製する。その後、この未焼成体を24時間に亘り1550で焼結する。焼結体は、2.0メートル超の長さ、0.25メートル超の高さ、および0.1メートル超の深さを有する。

【0079】

この焼結体をアイソパイプの構造に機械加工する。機械加工したアイソパイプをフュージョン装置に取り付け、フュージョン法に使用して、ガラスリボンを製造し、このリボンを板に切断し、仕上げ後、フェースプレートとして使用するためにモバイル電子機器の製造業者に供給する。このガラス組成は表1に示されているものである。溶融ガラスは、高温で相当な期間に亘りアイソパイプと接触したままである。アイソパイプの表面は、完成したガラス板が、1ポンド(約454g)当たり1.0個未満の欠陥の融合線に沿った平

均欠陥レベル（ SnO_2 含有欠陥を含む）を示すという点で熔融ガラスに適合することが分かる。ここで、平均は100枚の一連の板についてとられた。

【0080】

実施例8

10質量%の SnO_2 を含むアルミナ製アイソパイプを製造する。 SnO_2 粒が、微小構造において容易に見える。 SnO_2 含有アルミナ材料を、小さな研究室規模の熔融動作のためのサイズのアイソパイプに製造する。数週間の期間に亘り、アルカリ含有ガラス、すなわち、表1のガラスの小幅の板を、約1215のアイソパイプのトラフの温度および約1110のアイソパイプの基部の温度でダウンドロー・フュージョン法により形成する。表1のガラスは、清澄のためにバッチ配合された SnO_2 およびガラスの熔融中に使用される SnO_2 系電気加熱用電極の使用からの少量の SnO_2 でほぼ飽和している。時間の関数として、ガラス板中に大量の錫石欠陥が見られる。特に、50マイクロメートル未満の多数の欠陥が見られる。これらのより小さな欠陥のほとんどは、融合線に沿って見られ、アイソパイプ材料とのガラスの相互作用からのものである。そのような錫石欠陥の光学顕微鏡およびSEMとEPMA分析を行って、確認を行う。この実験は、 SnO_2 を含有するアルミナアイソパイプ材料が、アルカリおよび SnO_2 を含有するガラス中において錫石欠陥を形成し得ることを示している。

10

【0081】

前述から、アイソパイプを使用して形成されたガラス板の融合線に沿った欠陥形成（ SnO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 および/または HfO_2 析出を含む）の傾向を被らないアルミナ製アイソパイプが提供されたのが分かる。そのようなアイソパイプにより、ガラスの品質が高くなり、不合格のガラスが少なくなり、それゆえ、コストが相当節約される。融合線に沿って錫石欠陥を形成し得る従来のアルミナ製アイソパイプと比べて、ここに開示されたアイソパイプにより、顧客の特性および製造適性を達成するのに利用できるガラスの組成余地が著しく広がる。

20

【0082】

本発明の範囲および精神から逸脱しない様々な改変が、先の開示から当業者には明白となる。以下の特許請求の範囲は、ここに述べられた特定の実施の形態、並びにそれらの実施の形態の改変、変種および同等物を包含することが意図されている。

【0083】

それゆえ、本開示は、特に、以下の非限定的態様および/または実施の形態を含む。

30

【0084】

C1. フュージョン法を使用してガラス板を製造する方法であって、

(a) アイソパイプを使用して熔融ガラスをガラスリボンに形成する工程、および

(b) 前記ガラスリボンからガラス板を分割する工程、

を有してなり、

(i) 前記アイソパイプは、前記リボンの形成中に前記熔融ガラスと接触する該アイソパイプの少なくとも1つの表面の少なくとも一部分を形成するアルミナ耐火物を含み、

(ii) 前記ガラスリボンの形成中に前記アイソパイプのアルミナ耐火物と接触する熔融ガラスの最低温度が T_{min} であり、

40

(iii) 前記熔融ガラスが T_{min} でスズ溶解度 S_{tin} を有し、

(iv) 前記熔融ガラス中のスズの濃度 C_{tin} が以下の関係式を満たし：

$$C_{tin} < 0.5 S_{tin}$$

(v) 前記アルミナ耐火物中のスズ濃度が、酸化物基準で、1.0質量パーセント以下であり、

(vi) 前記アルミナ耐火物中のチタン、ジルコニウム、およびハフニウムの濃度の合計が、酸化物基準で、1.5質量パーセント以下である、

ことを特徴とする方法。

【0085】

C2. C_{tin} が以下の関係式を満たす：

50

$$C_{tin} \geq 0.9 S_{tin}$$

ことを特徴とする C 1 記載の方法。

【 0 0 8 6 】

C 3 . T_{min} が 1 2 5 0 以下であることを特徴とする C 1 または C 2 記載の方法。

【 0 0 8 7 】

C 4 . 前記ガラス板を構成するガラスが、アルカリ含有ガラスであることを特徴とする C 1 から C 3 いずれか 1 つに記載の方法。

【 0 0 8 8 】

C 5 . 前記ガラスが少なくとも 5 . 0 質量 % のアルカリを含むことを特徴とする C 1 から C 4 いずれか 1 つに記載の方法。

【 0 0 8 9 】

C 6 . 前記ガラス板を構成するガラスが、以下の関係式を満たし：

$$0.9 (R_1O + R_2O) / Al_2O_3 \leq 1.1$$

ここで、酸化物基準のモルパーセントで、 $(R_1O + R_2O)$ が、前記ガラスのアルカリ土類金属酸化物およびアルカリ金属酸化物の濃度の合計であり、 Al_2O_3 が該ガラスのアルミナ濃度であることを特徴とする C 1 から C 5 いずれか 1 つに記載の方法。

【 0 0 9 0 】

C 7 . 前記アルミナ耐火物中のスズ濃度が、酸化物基準で、0 . 2 5 質量パーセント以下であることを特徴とする C 1 から C 6 いずれか 1 つに記載の方法。

【 0 0 9 1 】

C 8 . 前記アルミナ耐火物中のチタン、ジルコニウム、およびハフニウムの濃度の合計が、酸化物基準で、0 . 5 質量パーセント以下であることを特徴とする C 1 から C 7 いずれか 1 つに記載の方法。

【 0 0 9 2 】

C 9 . 前記アルミナ耐火物中のチタン、ジルコニウム、およびハフニウムの濃度が、酸化物基準で、それぞれ、1 . 5 質量パーセント以下、1 . 0 質量パーセント以下、および 1 . 0 質量パーセント以下であることを特徴とする C 1 から C 8 いずれか 1 つに記載の方法。

【 0 0 9 3 】

C 1 0 . 前記アルミナ耐火物中のチタン、ジルコニウム、およびハフニウムの濃度が、酸化物基準で、それぞれ、0 . 5 質量パーセント以下、0 . 2 5 質量パーセント以下、および 0 . 2 5 質量パーセント以下であることを特徴とする C 9 記載の方法。

【 0 0 9 4 】

C 1 1 . フュージョン法により製造されるガラス板における融合線に沿ったスズ含有欠陥を減少させる方法であって、前記フュージョン法が、該フュージョン法の最中に溶融ガラスと接触するアイソパイプの少なくとも 1 つの表面の少なくとも一部分を形成する第 1 のアルミナ耐火物を含む該アイソパイプを使用するものであり、

(a) 周期表の I V B 族からの第 1 の元素の、前記第 1 のアルミナ耐火物中の濃度を決定する工程、

(b) 工程 (a) において決定された濃度未満である前記第 1 の元素の濃度を有する第 2 のアルミナ耐火物を使用したアイソパイプを形成する工程であって、該第 2 のアルミナ耐火物が、前記フュージョン法の最中に溶融ガラスと接触する前記アイソパイプの少なくとも 1 つの表面の少なくとも一部分を形成するものである工程、および

(c) 工程 (b) のアイソパイプを使用して、フュージョン法によりガラス板を製造する工程、

を有してなる方法。

【 0 0 9 5 】

C 1 2 . 前記第 2 のアルミナ耐火物中の前記第 1 の元素の濃度が、酸化物基準で、1 . 5 質量パーセント未満であることを特徴とする C 1 1 記載の方法。

【 0 0 9 6 】

10

20

30

40

50

C 1 3 . 前記第 1 の元素がチタンであることを特徴とする C 1 1 または C 1 2 記載の方法。

【 0 0 9 7 】

C 1 4 . 前記第 1 の元素がジルコニウムであることを特徴とする C 1 1 から C 1 3 いずれか 1 つに記載の方法。

【 0 0 9 8 】

C 1 5 . (i) 工程 (a) において、周期表の I V B 族からの第 2 の元素の、前記第 1 のアルミナ耐火物中の濃度が決定され、

(i i) 前記第 2 のアルミナ耐火物が、工程 (a) において決定された前記第 2 の元素の濃度未満の該第 2 の元素の濃度を有する、

ことを特徴とする C 1 1 から C 1 4 いずれか 1 つに記載の方法。

【 0 0 9 9 】

C 1 6 . 前記第 2 のアルミナ耐火物中の前記第 1 と第 2 の元素の各々の濃度が、酸化物基準で、1 . 0 質量パーセント未満であることを特徴とする C 1 5 記載の方法。

【 0 1 0 0 】

C 1 7 . 工程 (c) において製造された前記ガラス板における融合線に沿ったスズ含有欠陥の平均レベルが、1 ポンド (約 4 5 4 g) 当たり 1 . 0 個未満の欠陥であり、前記平均が 1 0 0 枚の一連の板についてとられたものであることを特徴とする C 1 1 から C 1 6 いずれか 1 つに記載の方法。

【 0 1 0 1 】

C 1 8 . フュージョン法に使用するために適合した構造を有する本体を含むアイソパイプであって、前記本体が、前記アイソパイプの使用中に熔融ガラスと接触する該アイソパイプの少なくとも 1 つの表面の少なくとも一部分を形成するアルミナ耐火物を含み、

(i) 前記アルミナ耐火物中のスズ濃度が、酸化物基準で、1 . 0 質量パーセント以下であり、

(i i) 前記アルミナ耐火物中のチタン、ジルコニウム、およびハフニウムの濃度の合計が、酸化物基準で、1 . 5 質量パーセント以下である、

ことを特徴とするアイソパイプ。

【 0 1 0 2 】

C 1 9 . C 1 8 記載のアイソパイプを製造するのに適した耐火ブロックであって、該ブロックが、2 メートル超の長さを有し、アルミナ耐火物を含み、

(i) 前記アルミナ耐火物中のスズ濃度が、酸化物基準で、0 . 2 5 質量パーセント以下であり、

(i i) 前記アルミナ耐火物中のチタン、ジルコニウム、およびハフニウムの濃度の合計が、酸化物基準で、0 . 5 質量パーセント以下である、

ことを特徴とする耐火ブロック。

【 0 1 0 3 】

C 2 0 . ガラス板を製造する方法であって、

(a) C 1 8 記載のアイソパイプを使用して、少なくとも 1 5 0 0 ミリメートルの幅を有するガラスリボンを形成する工程、および

(b) 前記ガラスリボンからガラス板を分割する工程、を有してなり、

前記ガラス板を構成するガラスが少なくとも 5 質量パーセントのアルカリを含むことを特徴とする方法。

10

20

30

40

【表 1】

表 1

成分	モル%
SiO ₂	64.2
Al ₂ O ₃	13.9
B ₂ O ₃	7.1
Na ₂ O	14.0
K ₂ O	0.5
MgO	0.1
CaO	0.1
SrO	0.0
SnO ₂	0.1
(RO + R ₂ O)/Al ₂ O ₃	1.06

10

20

【表 2】

表 2

			ガラス組成 (質量パーセント)								
	位置		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	SnO ₂	ZrO ₂	TiO ₂	B ₂ O ₃	K ₂ O	Total
1	ガラスの 上部	平均	57.4	20.9	13.12	0.26	NA	NA	7.67	0.71	100
		標準偏差	0.4	0.1	0.06	0.01	NA	NA			
2	結晶間	平均	52.9	25.5	14.06	0.25	NA	NA	6.56	0.71	100
		標準偏差	0.6	0.8	0.12	0.03	NA	NA			
3	ガラスの 上部	平均	57.7	21.1	12.59	0.27	NA	0.06	7.56	0.71	100
		標準偏差	0.4	0.1	0.06	0.01	NA	0.02			
4	結晶間	平均	51.7	24.7	10.47	0.17	NA	3.27	9.02	0.71	100
		標準偏差	0.6	0.2	0.16	0.02	NA	0.15			
5	結晶間	平均	58.3	21.3	12.86	0.24	0.01	NA	6.63	0.71	100
		標準偏差	0.4	0.1	0.06	0.02	0.01	NA			
6	結晶間	平均	53.5	24.8	13.53	0.18	0.53	NA	6.72	0.71	100
		標準偏差	0.6	0.3	0.11	0.02	0.07	NA			

サンプル 1 & 2 = コランダム + 錫石 + 表 1 のガラス

サンプル 3 & 4 = コランダム + 錫石 + TiO₂ + 表 1 のガラス

サンプル 5 & 6 = コランダム + 錫石 + ZrO₂ + 表 1 のガラス

各々 30 回の分析

K₂O は固定した

差が B₂O₃

10

20

30

40

【表 3】

表 3

サンプル	位置	SnO ₂ (質量%)
コランダム + 錫石 + 表 1 のガラス	ガラスの上部	0.26 ± 0.01
	結晶間	0.25 ± 0.03
コランダム + 錫石 + TiO ₂ + 表 1 のガラス	ガラスの上部	0.27 ± 0.01
	結晶間	0.17 ± 0.02
コランダム + 錫石 + ZrO ₂ + 表 1 のガラス	ガラスの上部	0.24 ± 0.02
	結晶間	0.18 ± 0.02

10

【表 4】

表 4

20

図 6 における 61 での電子ビーム分析 (質量パーセント)

SnO ₂	TiO ₂	合計
17.50	82.73	100.23
17.66	82.25	99.91
18.22	83.93	102.15
17.46	83.30	100.77
14.00	85.11	99.11

30

【表 5】

表 5

図 6 における 62 での電子ビーム分析 (質量パーセント)

SnO ₂	TiO ₂	合計
91.98	4.00	95.97
93.29	3.72	97.01
93.07	4.26	97.34
93.71	3.87	97.59
94.49	4.07	98.56

10

【表 6】

表 6

図 8 における 81 での電子ビーム分析 (質量パーセント)

SnO ₂	ZrO ₂	合計
8.4	90.5	98.9
9.7	89.8	99.6
9.5	89.6	99.1
8.8	90.0	98.8
2.3	96.1	98.4

20

30

【表 7】

表 7

図 8 における 82 での電子ビーム分析 (質量パーセント)

SnO ₂	ZrO ₂	合計
86.3	12.9	99.2
86.9	12.0	98.9
90.0	9.0	99.0
96.5	2.7	99.2
91.0	9.1	100.1

10

【表 8】

表 8

A1148 の面積パーセント

	細孔	Al ₂ O ₃	ムライト	ガラス	Zr-Ti-Al 酸化物	合計
平均	8.40	86.49	1.40	1.41	1.44	99.14
最小	7.95	85.21	0.99	1.32	1.26	
最大	8.97	87.60	1.65	1.48	1.53	

20

30

【表 9】

表 9

A1148 ガラス相
(質量パーセント)

成分	A1148
SiO ₂	64.8 ± 0.7
Al ₂ O ₃	21.6 ± 0.8
TiO ₂	1.9 ± 0.3
K ₂ O	0.11 ± 0.01
Na ₂ O	5.6 ± 0.5
CaO	3.3 ± 0.1
MgO	0.08 ± 0.01
Fe ₂ O ₃	0.53 ± 0.05
ZrO ₂	0.48 ± 0.06
合計	98.52

10

20

【表 1 0】

表 1 0

A1148 ガラス相
(モルパーセント)

成分	A1148
SiO ₂ *	73.66
Al ₂ O ₃	14.12
TiO ₂	1.59
K ₂ O	0.08
Na ₂ O	6.02
CaO	3.92
MgO	0.13
Fe ₂ O ₃	0.22
ZrO ₂	0.26
合計	100.00

* 差

10

20

【表 1 1】

表 1 1

	主な不純物(ppm)	主な不純物(ppm)
	AHPA-RTP SB	APA-RTP SB
Al ₂ O ₃ 純度	>99.99%	99.94%
Na	15	10
Si	20	105
Fe	10	110
Ca	5	10
Mg*	300	300
Ga	<5	40
Cr	<2	10
Ni	<2	5
Ti	15	30
Zn	<2	45
Zr	<2	3

*高純度アルミン酸マグネシウムスピネルの添加により得られた Mg レベル

10

20

30

【表 1 2】

表 1 2

化学組成 (質量 %)	A16 SG	A1000 SG
Al ₂ O ₃ (差による)	99.8	99.8
Na ₂ O	0.07	0.07
Fe ₂ O ₃	0.02	0.02
MgO	0.05	0.05
SiO ₂	0.03	0.03
CaO	0.02	0.02
B ₂ O ₃	<0.005	<0.01

10

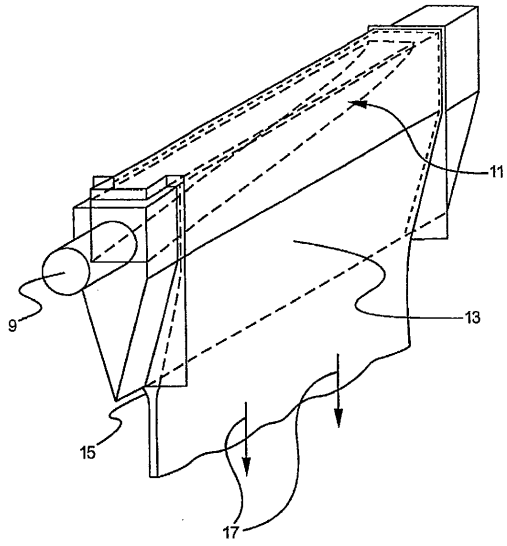
20

【符号の説明】

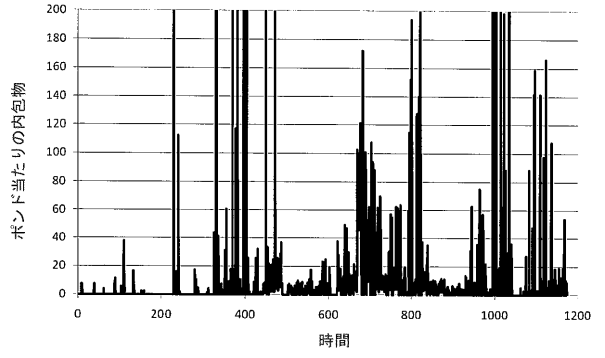
【 0 1 0 4 】

- 9 供給パイプ
- 1 1 トラフ
- 1 3 アイソパイプ
- 1 5 基部

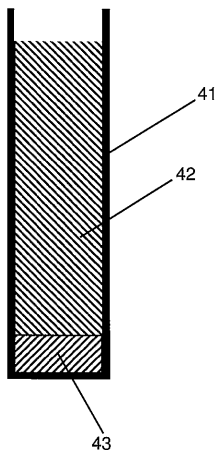
【図1】



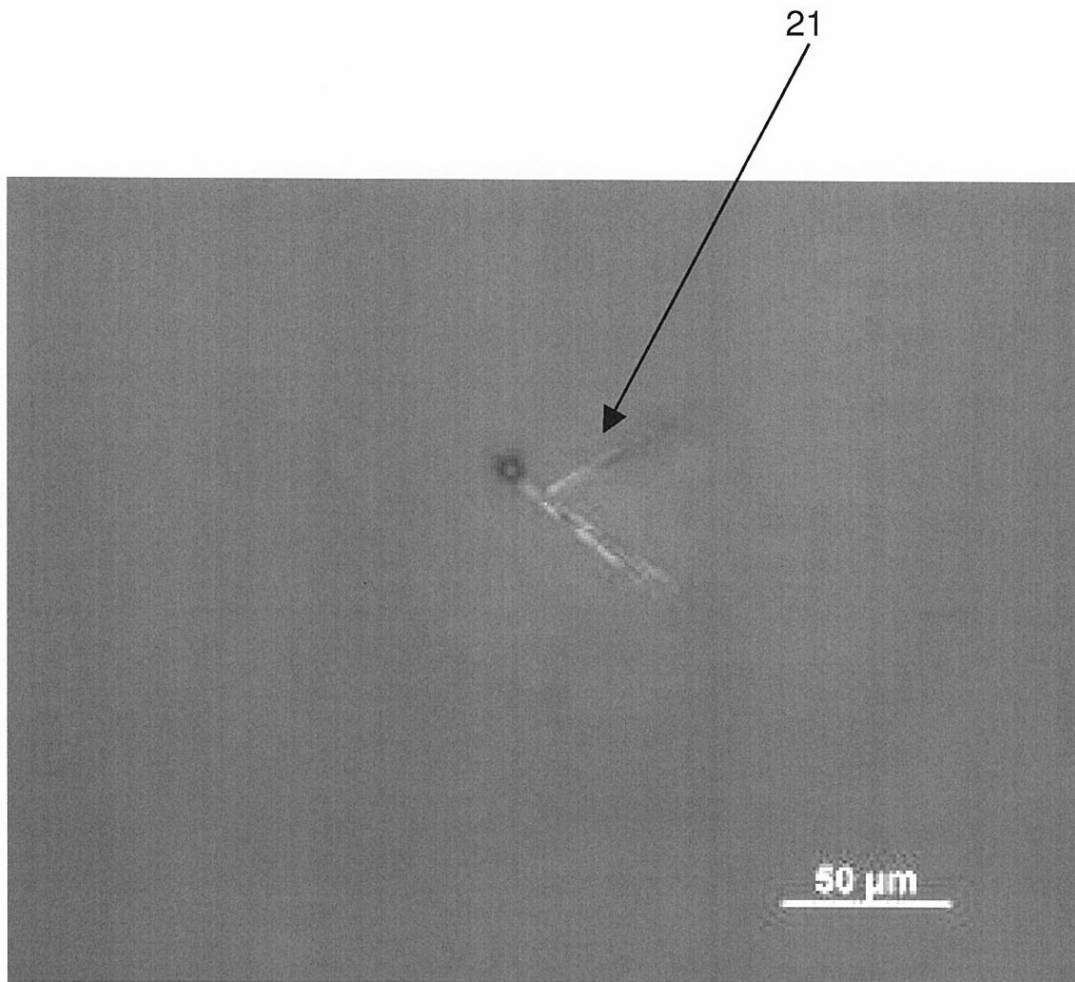
【図3】



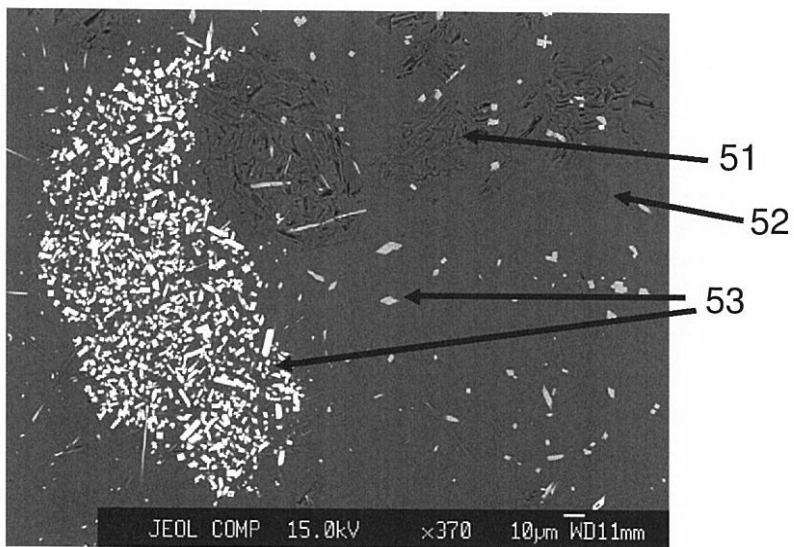
【図4】



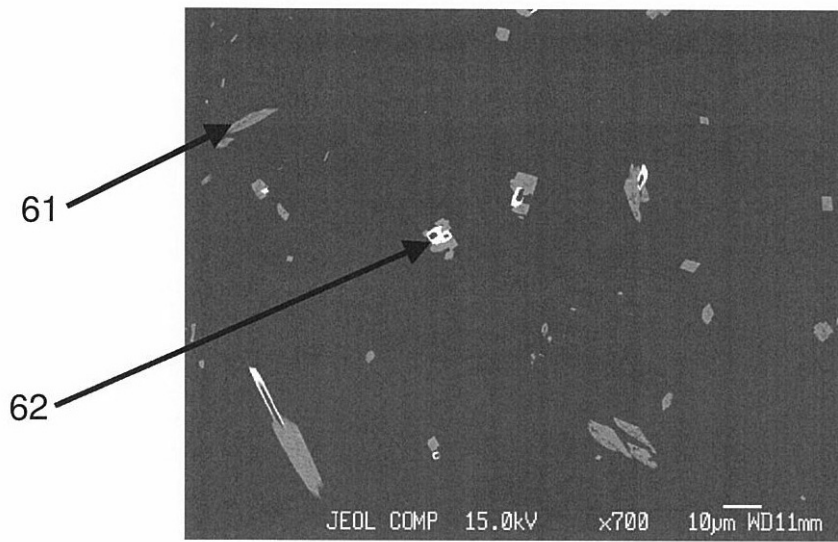
【 図 2 】



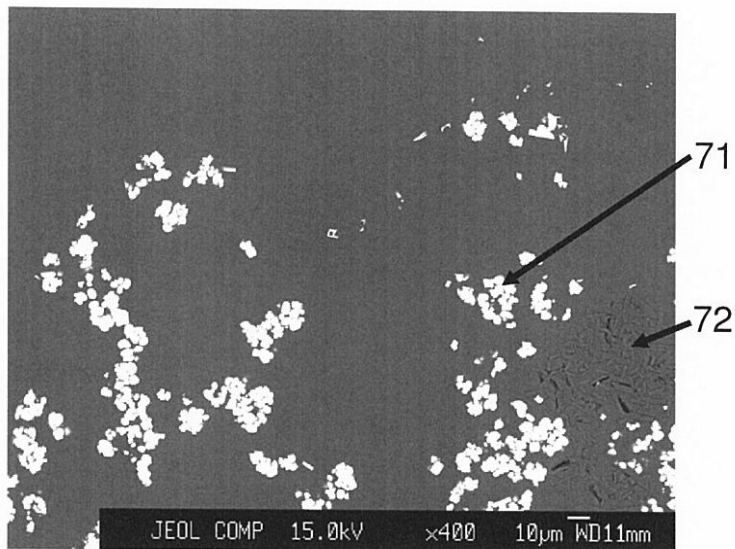
【 図 5 】



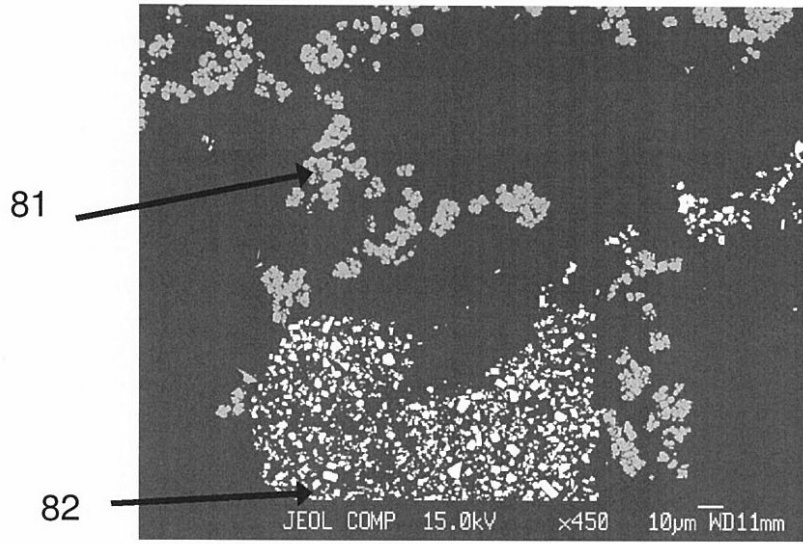
【 図 6 】



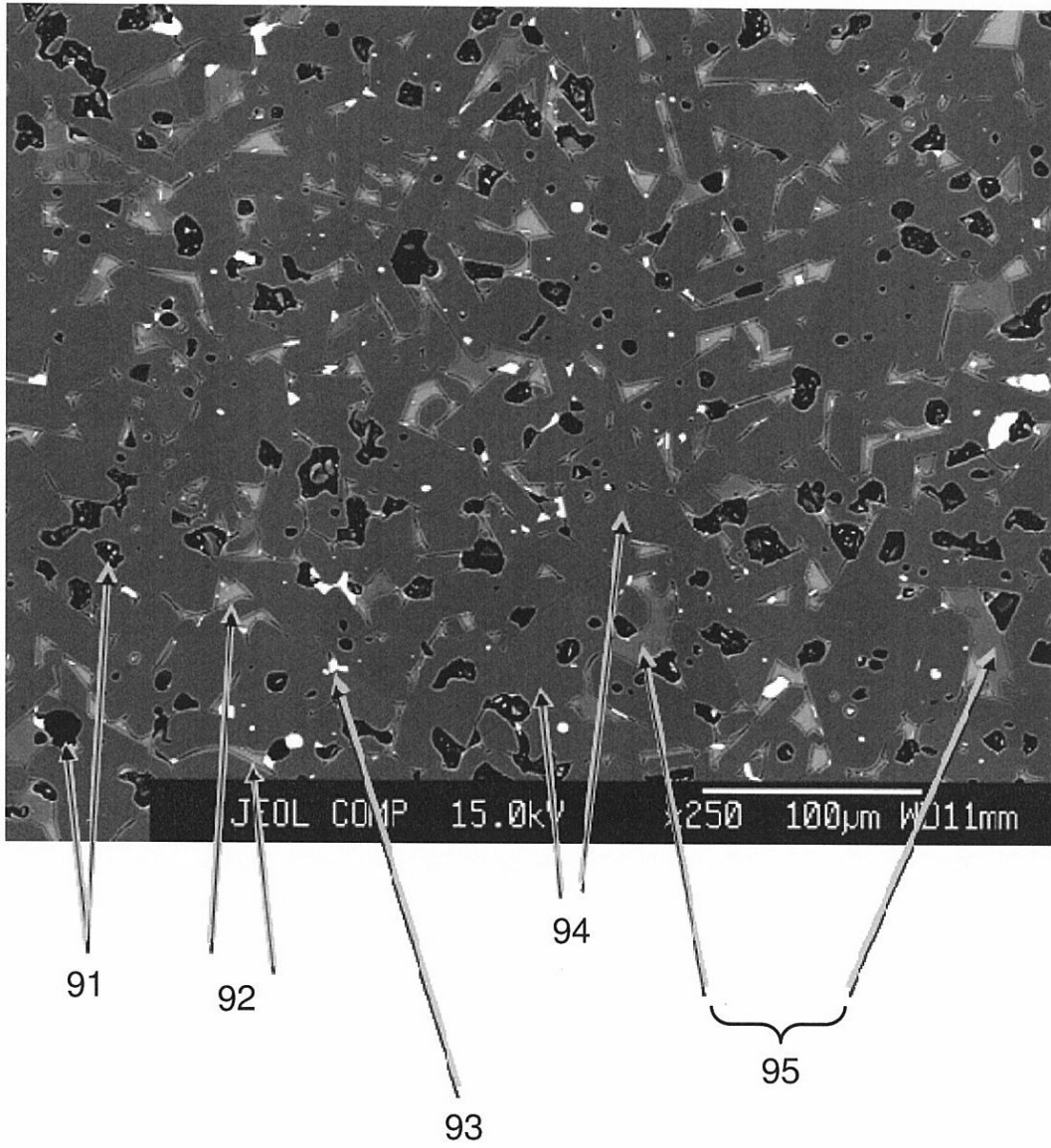
【 図 7 】



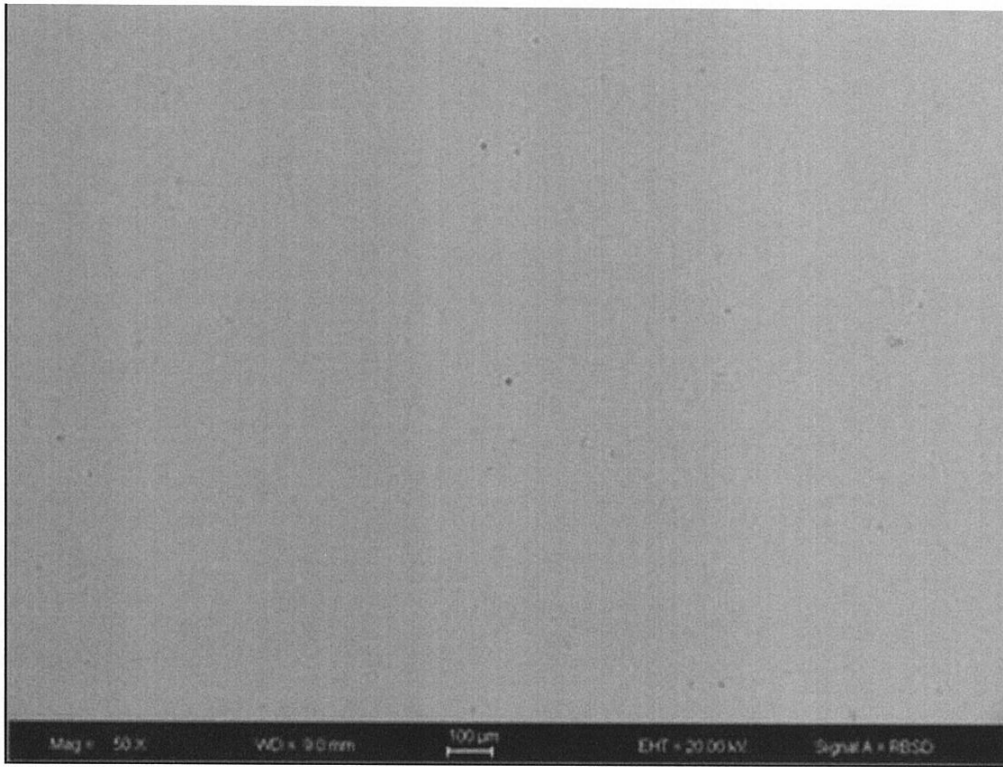
【 図 8 】



【 図 9 】



【 10 】



フロントページの続き

(72)発明者 ベンジャミン ズィー ハンソン
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14814 ビッグ フラッツ ウッドランド ドライブ 5
1

(72)発明者 トーマス ディー ケチャム
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14845 ホースヘッズ レマエ ドライブ 147

審査官 永田 史泰

(56)参考文献 特開平10-236866(JP,A)
特開平7-315915(JP,A)
特表2007-504088(JP,A)
特開2003-192377(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C03B17/06
C04B35/10-35/119