



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년11월15일
 (11) 등록번호 10-1798288
 (24) 등록일자 2017년11월09일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C03B 5/225 (2006.01) *C03B 17/04* (2006.01)
C03B 5/167 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C03B 5/225 (2013.01)
C03B 17/04 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-0108542
- (22) 출원일자 2015년07월31일
 심사청구일자 2015년07월31일
- (65) 공개번호 10-2016-0016681
- (43) 공개일자 2016년02월15일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2014-156457 2014년07월31일 일본(JP)
 JP-P-2015-148770 2015년07월28일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌
 KR1020140031115 A
 JP2005060193 A
 KR1020120028306 A
 JP11240727 A

- (73) 특허권자
아반스트레이트 가부시카가이샤
 일본 도쿄도 시나가와구 니시고탄다 1췌메 11방
 1고
- (72) 발명자
가와사끼 히로유키
 일본 미에켄 요카이찌시 지토세췌 2 아반스트레이
 트 가부시카가이샤내
- (74) 대리인
양영준, 박충범

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 홍상표

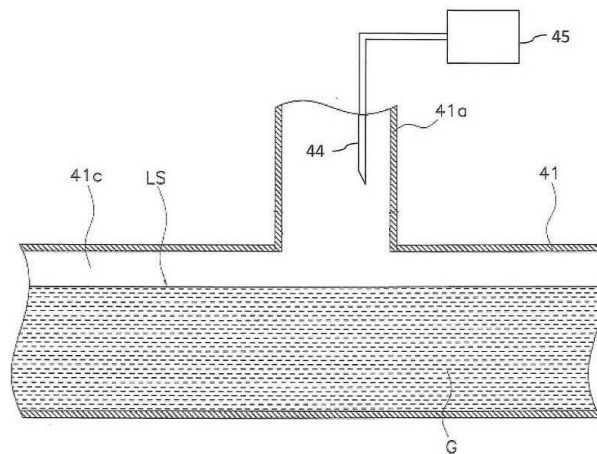
(54) 발명의 명칭 유리 기판의 제조 방법 및 유리 기판의 제조 장치

(57) 요약

본 발명은, 용융 유리의 청징 공정에 있어서, 용융 유리에 이물이 혼입되는 것을 억제할 수 있는 유리 기판의 제조 방법 등을 제공한다.

유리 원료를 가열하여 용융 유리를 생성하는 용융 공정과, 용융 유리를 청징하는 청징 공정과, 용융 유리로부터 (뒷면에 계속)

대표도



유리 기관을 성형하는 성형 공정을 구비하고, 청징 공정에 있어서, 용융 유리는 백금제 또는 백금 합금제의 청징관의 내부를, 용융 유리의 표면보다 상방의 공간인 기상 공간이 형성되도록 흐르며, 청징관은, 청징관의 외벽면으로부터 외측으로 돌출되어, 기상 공간에 존재하는, 백금을 포함하는 기체가 통과하는 통기관을 갖고, 통기관에는, 기체를 도입하여 계측하기 위한 계측관이 설치되며, 계측관에 접속되어 기체의 산소 농도를 측정하는 산소 농도계를 갖고, 계측관은, 기체를 도입하는 측의 개구 단부의 종단면이 상기 계측관의 길이 방향에 대하여 경사져 있다.

(52) CPC특허분류

C03B 5/1675 (2013.01)

C03C 1/004 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

유리 원료를 가열하여 용융 유리를 생성하는 용융 공정과,
 상기 용융 유리를 청징하는 청징 공정과,
 청징된 상기 용융 유리로부터 유리 기판을 성형하는 성형 공정을 구비하고,
 상기 청징 공정에 있어서, 상기 용융 유리는 백금제 또는 백금 합금제의 청징관의 내부를, 상기 용융 유리의 표면보다 상방의 공간인 기상 공간이 형성되도록 흐르며,
 상기 청징관은, 상기 청징관의 외벽면으로부터 외측으로 돌출되어, 상기 기상 공간에 존재하는, 백금을 포함하는 기체가 통과하는 통기관을 갖고,
 상기 통기관에는, 상기 기체를 도입하여 계측하기 위한 계측관이 설치되며,
 상기 계측관에 접속되어 상기 기체의 산소 농도를 측정하는 산소 농도계를 갖고,
 상기 계측관은, 상기 기체를 도입하는 측의 개구 단부의 종단면이 상기 계측관의 길이 방향에 대하여 경사져 있는 것을 특징으로 하는, 유리 기판의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
 상기 산소 농도계는 상기 계측관에 불활성 가스를 흘린 후, 상기 계측관으로부터 상기 기체를 도입하여 산소 농도를 측정하는 것을 특징으로 하는, 유리 기판의 제조 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,
 상기 계측관의 상기 용융 유리의 표면측에 있어서 상기 기체가 응축되어 액체로 되고, 상기 액체와 상기 계측관 사이에서 발생하는 장력이, 상기 액체의 자중(自重)에 의하여 상기 용융 유리의 액면측을 향하여 발생하는 힘보다 큰 것을 특징으로 하는, 유리 기판의 제조 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,
 상기 산소 농도계에 의한 계측 결과에 따라, 상기 기상 공간에 공급하는 불활성 가스의 공급량을 조정하는, 유리 기판의 제조 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,
 상기 개구 단부의 상기 종단면의, 관의 길이 방향과 직교하는 평면에 대한 경사 각도 ϕ 는 15° 내지 75° 인, 유리 기판의 제조 방법.

청구항 6

유리 원료를 가열하여 용융 유리를 생성하는 용융조와,
 상기 용융조에서 생성된 상기 용융 유리를 청징하는 청징관과,
 상기 청징관에서 청징된 상기 용융 유리로부터 유리 기판을 성형하는 성형 장치를 구비하고,
 상기 청징관은, 상기 용융 유리의 표면보다 상방의 공간인 기상 공간이 형성되도록 상기 용융 유리가 내부를 흐

르는, 백금제 또는 백금 합금제의 관이며,

상기 청징관은, 상기 청징관의 외벽면으로부터 외측으로 돌출되어, 상기 기상 공간에 존재하는, 백금을 포함하는 기체가 통과하는 통기관을 갖고,

상기 통기관에는, 상기 기체를 도입하여 계측하기 위한 계측관이 설치되며,

상기 계측관에 접속되어 상기 기체의 산소 농도를 측정하는 산소 농도계를 갖고,

상기 계측관은, 상기 기체를 도입하는 측의 개구 단부의 종단면이 상기 계측관의 길이 방향에 대하여 경사져 있는 것을 특징으로 하는, 유리 기관의 제조 장치.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 산소 농도계의 계측 전의 대기(待機) 중, 불활성 가스를 상기 계측관에 흘리도록 구성된 불활성 가스 공급기를 더 구비하는, 유리 기관의 제조 장치.

청구항 8

제6항 또는 제7항에 있어서,

상기 개구 단부의 상기 종단면의, 상기 계측관의 길이 방향과 직교하는 평면에 대한 경사 각도 ϕ 는 15° 내지 75° 인, 유리 기관의 제조 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유리 기관의 제조 방법 및 유리 기관의 제조 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로 유리 기관의 제조 방법은, 특허문헌 1에 기재되어 있는 바와 같이, 유리 원료를 가열하여 용융 유리를 생성하는 용융 공정과, 용융 유리로부터 유리 기관을 성형하는 성형 공정을 갖는다. 유리 기관의 제조 방법은 용융 공정과 성형 공정 사이에, 용융 유리에 포함되는 미소한 기포를 제거하는 청징 공정을 더 포함한다. 청징 공정에서는, As₂O₃ 등의 청징제가 배합된 용융 유리를 고온의 청징관에 통과시킴으로써, 청징제의 산화 환원 반응에 의하여 용융 유리 중의 기포가 제거된다. 구체적으로는, 처음에 용융 유리의 온도를 높혀 청징제를 기능시킴으로써, 용융 유리에 포함되는 기포를 청징관 내의 용융 유리의 액면에 부상시켜 제거한다. 다음으로, 용융 유리의 온도를 낮춰, 용융 유리에 잔류하고 있는 미소한 기포를 용융 유리에 흡수시켜 제거한다. 용융 유리가 통과하는 청징관은, 상측의 내벽면과 용융 유리의 액면 사이에 기상 공간을 갖는다. 기상 공간은, 청징관에 접속된 통기관을 통하여 청징관의 외부 공간인 외기와 연통하고 있다.

[0003] 고온의 용융 유리로부터 고품질의 유리 기관을 양산하기 위해서는, 유리 기관의 결함 요인으로 되는 이물이 용융 유리에 혼입되지 않는 것이 바람직하다. 그 때문에, 용융 유리에 접촉하는 부재의 내벽은, 그 부재에 접촉하는 용융 유리의 온도 및 요구되는 유리 기관의 품질 등에 따라 적절한 재료로 구성될 필요가 있다. 용융 유리에 접촉하는 부재의 내벽에는 통상, 적절한 재료로서 백금족 금속이 사용된다. 이하, 「백금족 금속」은, 단일의 백금족 원소를 포함하는 금속, 및 백금족 원소를 포함하는 금속의 합금을 의미한다. 백금족 원소는 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 로듐(Rh), 루테튬(Ru), 오스뮴(Os) 및 이리듐(Ir)의 6가지 원소이다. 백금족 금속은 고가이지만, 용점이 높고 용융 유리에 대한 내식성이 우수하다.

[0004] 청징관의 내부를 통과하는 용융 유리의 온도는, 성형되는 유리 기관의 구성에 따라 상이하며, 플랫 패널 디스플레이(FPD)용 유리 기관의 경우, 1000℃ 내지 1700℃이다. 최근 들어, 환경 부하 저감의 관점에서 As₂O₃ 대신 SnO₂가 청징제로서 사용되고 있다. SnO₂는 As₂O₃와 비교하여 청징 효과가 작으며, As₂O₃와 동등한 청징 효과를 얻기 위해서는 용융 유리의 온도를 높일 필요가 있다. 구체적으로는, SnO₂를 청징제로서 사용하는 경우, 청징관의 내부를 통과하는 용융 유리의 온도는 1500℃ 내지 1700℃로 설정된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본 특허 공표 제2006-522001호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] SnO₂를 청징제로서 사용하는 유리 기관의 제조 방법에서는, 청징관의 내벽은 고온의 용융 유리와 접촉하고 있다. 이때, 청징제는 승온에 의하여 환원 반응을 일으켜 산소를 방출한다. 한편, 용융 유리 중에 포함되는 기체 성분을 포함하는 기포는, 청징제의 환원 반응에 의하여 발생한 산소를 흡수한다. 산소를 흡수하여 성장한 기포는 용융 유리의 액면에 부상하여, 파포되어 소멸된다. 또한 장기간에 걸친 청징관의 사용에 의하여 청징관의 내벽으로부터 백금족 금속이 산소와 반응함으로써 서서히 휘발된다. 이 휘발물은 용융 유리 중의 기포와 함께, 청징관의 기상 공간 및 통기관을 통하여 외기에 배출된다. 그러나 백금족 금속의 휘발물은, 외기에 배출되는 과정에서 온도가 저하되어 파포화 상태가 된다. 그 때문에, 청징관 및 통기관의 내벽에는 휘발물이 석출되기 쉽다는 문제가 있다. 이하, 청징관 및 통기관의 내벽에 석출된 물질을 「백금 이물」이라고 칭한다. 이 휘발물을 발생시키는 산소의 농도(산소 농도)를 통기관에서 측정함으로써, 용융 유리 중에서 산소를 흡수하여 성장하는 기포의 양을 예측하여 백금 이물의 석출을 예측할 수 있다. 그러나 통기관의 내부는 외기와 연통하고 있기 때문에 온도가 저하되기 쉬워, 백금 이물은 통기관의 내벽에 특히 석출되기 쉽다. 백금 이물은, 시간의 경과에 수반하여 성장하면, 청징관 및 통기관의 내벽부터 자중에 의하여 박리되어, 청징관 내의 용융 유리에 낙하할 가능성이 있다. 또한 통기관의 내벽에 석출된 백금 이물을 제거할 때, 백금 이물이 청징관 내의 용융 유리에 낙하해 버릴 가능성이 있다. 특히 산소를 도입하여 산소 농도를 측정하기 위한 측정관에 백금 이물이 석출되어 낙하할 우려가 있다. 그리고 용융 유리에 백금 이물이 혼입되면 고품질의 유리 기관을 양산하는 것이 곤란해진다.

[0007] 따라서 본 발명은, 용융 유리의 청징 공정에 있어서, 용융 유리에 이물이 혼입되는 것을 억제할 수 있는 유리 기관의 제조 방법 및 유리 기관의 제조 장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명의 일 형태는, 유리 기관의 제조 방법으로서,
- [0009] 유리 원료를 가열하여 용융 유리를 생성하는 용융 공정과,
- [0010] 상기 용융 유리를 청징하는 청징 공정과,
- [0011] 청징된 상기 용융 유리로부터 유리 기관을 성형하는 성형 공정을 구비하고,
- [0012] 상기 청징 공정에 있어서, 상기 용융 유리는 백금계 또는 백금 합금계의 청징관의 내부를, 상기 용융 유리의 표면보다 상방의 공간인 기상 공간이 형성되도록 흐르며,
- [0013] 상기 청징관은, 상기 청징관의 외벽면으로부터 외측으로 돌출되어, 상기 기상 공간에 존재하는, 백금을 포함하는 기체가 통과하는 통기관을 갖고,
- [0014] 상기 통기관에는, 상기 기체를 도입하여 측정하기 위한 측정관이 설치되며,
- [0015] 상기 측정관에 접속되어 상기 기체의 산소 농도를 측정하는 산소 농도계를 갖고,
- [0016] 상기 측정관은, 상기 기체를 도입하는 측의 개구 단부의 종단면이 상기 측정관 길이 방향에 대하여 경사져 있는 것을 특징으로 한다.
- [0017] 상기 산소 농도계는 상기 측정관에 불활성 가스를 흘린 후, 상기 측정관으로부터 상기 기체를 도입하여 산소 농도를 측정하는 것이 바람직하다.
- [0018] 상기 측정관의 상기 용융 유리의 표면 측에 있어서 상기 기체가 응축되어 액체로 되고, 상기 액체와 상기 측정관 사이에서 발생하는 장력이, 상기 액체의 자중에 의하여 상기 용융 유리의 액면측을 향하여 발생하는 힘보다

큰 것이 바람직하다.

- [0019] 상기 산소 농도계에 의한 계측 결과에 따라, 상기 기상 공간에 공급하는 불활성 가스의 공급량을 조정하는 것이 바람직하다.
- [0020] 상기 개구 단부의 상기 종단면의, 관의 길이 방향과 직교하는 평면에 대한 경사 각도 ϕ 는 15° 내지 75° 인 것이 바람직하다.
- [0021] 본 발명의 다른 형태는, 유리 기관의 제조 장치로서,
- [0022] 유리 원료를 가열하여 용융 유리를 생성하는 용융조와,
- [0023] 상기 용융조에서 생성된 상기 용융 유리를 청징하는 청징관과,
- [0024] 상기 청징관에서 청징된 상기 용융 유리로부터 유리 기관을 성형하는 성형 장치를 구비하고,
- [0025] 상기 청징관은, 상기 용융 유리의 표면보다 상방의 공간인 기상 공간이 형성되도록 상기 용융 유리가 내부를 흐르는, 백금제 또는 백금 합금제의 관이며,
- [0026] 상기 청징관은, 상기 청징관의 외벽면으로부터 외측으로 돌출되어, 상기 기상 공간에 존재하는, 백금을 포함하는 기체가 통과하는 통기관을 갖고,
- [0027] 상기 통기관에는, 상기 기체를 도입하여 계측하기 위한 계측관이 설치되며,
- [0028] 상기 계측관에 접속되어 상기 기체의 산소 농도를 측정하는 산소 농도계를 갖고,
- [0029] 상기 계측관은, 상기 기체를 도입하는 측의 개구 단부의 종단면이 상기 계측관의 길이 방향에 대하여 경사져 있는 것을 특징으로 한다.
- [0030] 상기 산소 농도계의 계측 전의 대기(待機) 중, 불활성 가스를 상기 계측관에 흘리도록 구성된 불활성 가스 공급기를 더 구비하는 것이 바람직하다.
- [0031] 상기 개구 단부의 상기 종단면의, 상기 계측관의 길이 방향과 직교하는 평면에 대한 경사 각도 ϕ 는 15° 내지 75° 인 것이 바람직하다.

발명의 효과

- [0032] 상기 형태에 의하면, 용융 유리의 청징 공정에 있어서, 용융 유리에 이물이 혼입되는 것을 억제할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0033] 도 1은 본 실시 형태에 따른 유리 기관 제조 방법의 공정을 도시하는 흐름도이다.
- 도 2는 본 실시 형태에 따른 유리 기관 제조 장치의 구성을 도시하는 모식도이다.
- 도 3은 청징관의 외관도이다.
- 도 4는 청징관의 길이 방향에 있어서의 개략 단면도이다.
- 도 5는 계측관과 응고된 휘발물 사이에서 발생하는 표면장력을 설명하기 위한 도면이다.
- 도 6은 본 실시 형태에 따른 계측관과 응고된 휘발물 사이에서 발생하는 표면장력을 설명하기 위한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0034] (1) 유리 기관 제조 장치의 전체 구성
- [0035] 본 발명에 따른 유리 기관의 제조 방법 및 유리 기관의 제조 장치의 실시 형태에 대하여 도면을 참조하면서 설명한다. 도 1은 본 실시 형태에 따른 유리 기관 제조 방법의 공정의 일례를 도시하는 흐름도이다.
- [0036] 유리 기관 제조 방법은 도 1에 도시된 바와 같이, 주로 용해 공정 S1과, 청징 공정 S2와, 교반 공정 S3과, 성형 공정 S4와, 서냉 공정 S5와, 절단 공정 S6을 구비한다.
- [0037] 용해 공정 S1에서는, 유리 원료가 가열되어 용융 유리가 얻어진다. 용융 유리는 용해조에 저류되어, 원하는 온도를 갖도록 통전 가열된다. 용융 유리에는 청징제가 포함된다. 예를 들어 유리 원료에 청징제를 첨가해도 되

고, 유리 원료에 청징제를 첨가하지 않고 용해조나 상기 통전 가열을 위하여 사용하는 전극으로부터 청징제의 성분을 용출시킴으로써, 용융 유리에 청징제를 포함시킬 수도 있다.. 환경 부하 저감의 관점에서 청징제로서 SnO₂가 사용된다.

- [0038] 청징 공정 S2는 청징관에서 행해진다. 청징관에서는, 그 내부를 용융 유리가 흐른다. 처음에 용융 유리의 온도를 상승시킨다. 청징제는 승온에 의하여 환원 반응을 일으켜 산소를 방출한다. 용융 유리 중에 포함되는 CO₂, N₂, SO₂ 등의 기체 성분을 포함하는 기포는, 청징제의 환원 반응에 의하여 발생한 산소를 흡수한다. 산소를 흡수하여 성장한 기포는, 용융 유리의 기상 공간과 접하는 표면에 부상하여, 파포되어 소멸된다. 소멸된 기포에 포함되어 있었던 가스는 청징관 내의 기상 공간에 방출되고, 최종적으로 외기에 배출된다. 다음으로, 청징 공정 S2에서는, 용융 유리의 온도를 저하시킨다. 이것에 의하여, 환원된 청징제는 산화 반응을 일으켜, 용융 유리 중에 잔존하고 있는 산소 등의 가스 성분을 흡수한다.
- [0039] 교반 공정 S3에서는, 청징된 용융 유리가 교반되어 용융 유리의 성분이 균질화된다. 이것에 의하여, 유리 기관의 맥리 등의 원인인 용융 유리의 조성 불균일이 저감된다. 균질화된 용융 유리는 성형 공정 S4로 보내진다.
- [0040] 성형 공정 S4에서는, 예를 들어 오버플로 다운드로법 또는 플로트법에 의하여 용융 유리로부터 유리 리본이 연속적으로 성형된다.
- [0041] 서냉 공정 S5에서는, 성형 공정 S4에서 연속적으로 성형된 유리 리본이, 원하는 두께를 갖고 또한 왜곡 및 휨이 발생하지 않도록 서서히 냉각된다.
- [0042] 절단 공정 S6에서는, 서냉 공정 S5에서 서냉된 유리 리본이 소정의 길이로 절단되어 유리 시트가 얻어진다. 유리 시트는 소정의 크기로 더 절단되어 유리 기관이 얻어진다. 그 후, 유리 기관의 단부면의 연삭 및 연마, 그리고 유리 기관의 세정이 행해진다. 또한 유리 기관의 흠집 등의 결함의 유무가 검사되고, 검사에 합격한 유리 기관이 콘포되어 제품으로서 출하된다.
- [0043] 도 2는 본 실시 형태에 따른 유리 기관 제조 장치(200)의 구성의 일례를 도시하는 모식도이다. 유리 기관 제조 장치(200)는, 용해조(40)와, 청징관(41)과, 교반 장치(100)와, 성형 장치(42)와, 이송관(43a, 43b, 43c)을 구비한다. 이송관(43a)은 용해조(40)와 청징관(41)을 접속한다. 이송관(43b)은 청징관(41)과 교반 장치(100)를 접속한다. 이송관(43c)은 교반 장치(100)와 성형 장치(42)를 접속한다.
- [0044] 용해조(40)에서 생성된 용융 유리 G는 이송관(43a)을 통과하여 청징관(41)에 유입된다. 청징관(41)에서 청징된 용융 유리 G는 이송관(43b)을 통과하여 교반 장치(100)에 유입된다. 교반 장치(100)에서 교반된 용융 유리 G는 이송관(43c)을 통과하여 성형 장치(42)에 유입된다. 성형 장치(42)에서는, 오버플로 다운드로법에 의하여 용융 유리 G로부터 유리 리본 GR이 성형된다. 유리 리본 GR은 후속 공정에서 소정의 크기로 절단되어, 유리 기관이 제조된다. 유리 기관의 폭 방향의 치수는, 예를 들어 500mm 내지 3500mm이다. 유리 기관의 길이 방향의 치수는, 예를 들어 500mm 내지 3500mm이다.
- [0045] 본 발명에 따른 유리 기관의 제조 방법 및 유리 기관의 제조 장치에 의하여 제조되는 유리 기관은, 액정 디스플레이, 플라즈마 디스플레이, 유기 EL 디스플레이 등의 플랫 패널 디스플레이(FPD)를 포함하는 디스플레이용 유리 기관으로서 특히 적합하다. FPD를 포함하는 디스플레이용 유리 기관으로서서는 무알칼리 유리 또는 알칼리 미량 함유 유리가 사용된다. 디스플레이용 유리 기관은 고온 시에 있어서의 점성이 높다. 예를 들어 10^{2.5}푸아즈의 점성을 갖는 용융 유리의 온도는 1500℃ 이상이다.
- [0046] 용해조(40)는 버너 등의 가열 수단(도시하지 않음)을 구비하고 있다. 용해조(40)에서는, 가열 수단에 의하여 유리 원료가 용해되어 용융 유리 G가 생성된다. 유리 원료는, 원하는 조성의 유리를 실질적으로 얻을 수 있도록 제조된다. 유리의 조성 일례로서, FPD를 포함하는 디스플레이용 유리 기관으로서 적합한 무알칼리 유리는, SiO₂: 50질량% 내지 70질량%, Al₂O₃: 0질량% 내지 25질량%, B₂O₃: 1질량% 내지 15질량%, MgO: 0질량% 내지 10질량%, CaO: 0질량% 내지 20질량%, SrO: 0질량% 내지 20질량%, BaO: 0질량% 내지 10질량%를 함유한다. 여기서, MgO, CaO, SrO 및 BaO의 합계의 함유량은 5질량% 내지 30질량%이다.
- [0047] 또한 FPD를 포함하는 디스플레이용 유리 기관으로서, 알칼리 금속을 미량 포함하는 알칼리 미량 함유 유리를 사용해도 된다. 알칼리 미량 함유 유리는, 성분으로서 0.1질량% 내지 0.5질량%의 R'₂O를 포함하고, 바람직하게는 0.2질량% 내지 0.5질량%의 R'₂O를 포함한다. 여기서, R'은 Li, Na 및 K로부터 선택되는 적어도 1종이다.

또한 R'₂O의 함유량의 합계는 0.1질량% 미만이어도 된다.

[0048] 본 발명에 의하여 제조되는 유리는 상기 성분 외에, SnO₂: 0.01질량% 내지 1질량%(바람직하게는 0.01질량% 내지 0.5질량%), Fe₂O₃: 0질량% 내지 0.2질량%(바람직하게는 0.01질량% 내지 0.08질량%)를 더 함유해도 된다. 또한 본 발명에 의하여 제조되는 유리는, 환경 부하를 고려하여 As₂O₃, Sb₂O₃ 및 PbO를 실질적으로 함유하지 않는다.

[0049] 상기와 같이 제조된 유리 원료는 원료 투입기(도시하지 않음)를 사용하여 용해조(40)에 투입된다. 원료 투입기는 스크루 피더를 사용하여 유리 원료의 투입을 행해도 되고, 버킷을 사용하여 유리 원료의 투입을 행해도 된다. 용해조(40)에서는, 유리 원료는 그 조성 등에 따른 온도로 가열되어 용해된다. 이것에 의하여 용해조(40)에서는, 예를 들어 1500℃ 내지 1600℃의 고온의 용융 유리 G가 얻어진다. 또한 용해조(40)에서는, 몰리브덴, 백금 또는 산화주석 등으로 구성된 적어도 1쌍의 전극 간에 전류를 흘림으로써 전극 간의 용융 유리 G가 통전 가열되어도 되고, 또한 통전 가열 외에 버너에 의한 화염을 보조적으로 부여함으로써 유리 원료가 가열되어도 된다.

[0050] 용해조(40)에서 얻어진 용융 유리 G는 용해조(40)로부터 이송관(43a)을 통과하여 청징관(41)에 유입된다. 청징관(41) 및 이송관(43a, 43b, 43c)은 백금제 또는 백금 합금제의 관이다. 청징관(41)에는 용해조(40)와 마찬가지로 가열 수단이 설치되어 있다. 청징관(41)에서는, 용융 유리가 더 승온되어짐으로써 청징된다. 예를 들어 청징관(41)에 있어서, 용융 유리 G의 온도는 1500℃ 내지 1700℃로 상승한다.

[0051] 청징관(41)에 있어서 청징된 용융 유리 G는 청징관(41)으로부터 이송관(43b)을 통과하여 교반 장치(100)에 유입된다. 용융 유리 G는 이송관(43b)을 통과할 때 냉각된다. 교반 장치(100)에서는, 청징관(41)을 통과하는 용융 유리 G의 온도보다도 낮은 온도에서 용융 유리 G가 교반된다. 예를 들어 교반 장치(100)에 있어서, 용융 유리 G의 온도는 1250℃ 내지 1450℃이다. 예를 들어 교반 장치(100)에 있어서, 용융 유리 G의 점도는 500푸아즈 내지 1300푸아즈이다. 용융 유리 G는 교반 장치(100)에 있어서 교반되어 균질화된다.

[0052] 교반 장치(100)에서 균질화된 용융 유리 G는 교반 장치(100)로부터 이송관(43c)을 통과하여 성형 장치(42)에 유입된다. 용융 유리 G는 이송관(43c)을 통과할 때 용융 유리 G의 성형에 적합한 점도로 되도록 냉각된다. 예를 들어 용융 유리 G는 1200℃ 부근까지 냉각된다. 성형 장치(42)에서는, 오버플로 다운드롭법에 의하여 용융 유리 G가 성형된다. 구체적으로는, 성형 장치(42)에 유입된 용융 유리 G는, 성형로(도시하지 않음)의 내부에 설치되어 있는 성형체(52)에 공급된다. 성형체(52)는 내화 벽들에 의하여 성형되어, 췌기 형상의 단면 형상을 갖는다. 성형체(52)의 상면에는 성형체(52)의 길이 방향을 따라 홈이 형성되어 있다. 용융 유리 G는 성형체(52)의 상면 홈에 공급된다. 홈으로부터 넘친 용융 유리 G는, 성형체(52)의 1쌍의 측면을 타고 하방으로 흘러내린다. 성형체(52)의 측면을 흘러내린 1쌍의 용융 유리 G는, 성형체(52)의 하단부에서 합류하여 유리 리본 GR이 연속적으로 성형된다. 유리 리본 GR은 하방으로 흐름에 따라 서서히 냉각되고, 그 후 원하는 길이의 유리 시트로 절단된다.

[0053] (2) 청징관의 구성

[0054] 다음으로, 청징관(41)의 상세한 구성에 대하여 설명한다. 도 3은 청징관(41)의 외관도이다. 도 4는, 청징관(41)의 길이 방향을 따라 청징관(41)을 연직 방향으로 절단한 개략 단면도이다. 도 3에 도시한 바와 같이, 청징관(41)에는 통기관(41a) 및 1쌍의 가열 전극(41b)이 설치되어 있다. 청징관(41)의 내부에서는, 기상 공간(41c)이 상방에 형성되어 있는 상태에서 용융 유리 G가 흐른다. 즉, 청징관(41)의 내부에는, 도 4에 도시한 바와 같이 기상 공간과 접하는 용융 유리 G의 표면 LS가 존재한다. 통기관(41a)의 내부 공간은 기상 공간(41c)과 연통하고 있다. 또한 1쌍의 가열 전극(41b) 사이에 전류를 흘림으로써 청징관(41)이 통전 가열된다. 이것에 의하여, 청징관(41)의 내부를 통과하는 용융 유리 G가 가열되어 청징된다. 용융 유리 G의 청징 과정에 있어서, 용융 유리 G 중에 포함되는 CO₂, N₂, SO₂ 등의 기체 성분을 포함하는 기포는, 청징제의 환원 반응에 의하여 발생한 산소를 흡수한다. 산소를 흡수하여 성장한 기포는 용융 유리 G의 표면 LS에 부상하여, 파괴되어 소멸된다. 소멸된 기포에 포함되어 있었던 가스는, 청징관(41) 내의 기상 공간(41c)에 방출되고, 통기관(41a)을 경유하여 외기에 배출된다.

[0055] 통기관(41a)은 청징관(41)의 외벽면에 설치되어, 청징관(41)의 외측으로 돌출되어 있다. 본 실시 형태에서는, 도 4에 도시한 바와 같이, 통기관(41a)은 청징관(41)의 외벽면의 상단부에 설치되어, 청징관(41)의 상방을 향하여 굴뚝 형상으로 돌출되어 있다. 통기관(41a)은, 청징관(41)의 내부 공간의 일부인 기상 공간(41c)과, 청징관

(41)의 외부 공간인 외기를 연통하고 있다. 통기관(41a)은 청징관(41)과 마찬가지로 백금 또는 백금 합금으로 성형된다. 통기관(41a)은, 예를 들어 0.5mm 내지 1.5mm의 두께를 갖고, 20mm 내지 100mm의 내경을 갖는다.

[0056] 통기관(41a)에는, 도 4에 도시한 바와 같이, 통기관(41a)을 통과하는 백금족 금속의 휘발물을 포함한 기상 공간 내의 기체를 도입하기 위한 계측관(44)이 설치되고, 계측관(44)으로부터 도입한 기체의 산소 농도를 계측하는 산소 농도계(45)가 설치되어 있다. 계측관(44)은, 예를 들어 통기관(41a)과 마찬가지로 백금 또는 백금 합금으로 성형되며, 계측관(44)으로부터 도입되어 기체가 산소 농도계(45)에 투입되도록 산소 농도계(45)에 접속되어 있다. 계측관(44)의 내경 및 외경은, 계측관(44)이 기체의 산소 농도를 계측할 수 있을 정도의 기체를 도입할 수 있으면 되기 때문에, 통기관(41a)의 내경 및 외경보다 작게, 예를 들어 그 내경 및 외경은 20mm 이하가 되어 있다. 백금족 금속의 휘발물을 포함하는 기체는, 통기관(41a)을 통하여 외기에 배출되는데, 외기에 배출되는 과정에서 온도가 저하되어 과포화 상태가 된다. 특히 계측관(44)의 입구 부근에 휘발물이 석출되어 액체로 되기 쉬워, 이 액체의 석출물이 낙하하고 그 결과, 용융 유리에, 고체의 백금 이물로 되어 혼입되는 경우가 있다. 이는, 계측관(44)의 외경이 작기 때문에, 액체의 석출물과 계측관(44)의 외경의 표면 사이에서 발생하는 표면장력이 약하기 때문이다. 도 5는, 계측관(44)의 표면과, 휘발물이 응축되어 액체로 된 석출물 M 사이에서 발생하는 표면장력에 의한 힘을 설명하기 위한 도면이다. 관의 직경 R1을 갖는 관의 표면에서의 표면장력에 의한 힘은 상향의 힘 F1이라고 하면, 힘 F1은 이하의 식 (1)에 의하여 구해진다.

[0057]
$$F1=2\pi r1 \times \gamma \times \cos \theta \quad \text{식 (1)}$$

[0058] 여기서, r1=계측관(44)의 외경의 반경, γ =표면장력, θ =접촉각이다. 또한 표면장력, 접촉각은 물질의 점도 등에 따라 정해지는 것이며, 여기서는 일정한 값으로 한다.

[0059] 휘발물의 석출물의 질량을 M이라고 하면, 석출물이 계측관(44)에 쌓여 있을 조건은 $M \times g$ (중력가속도) $<F1$ 이다. 이 때문에, 석출물이 낙하하는 것을 방지하기 위해서는 계측관(44)의 외경의 반경 R1을 크게 할 필요가 있다. 한편, 계측관(44)의 외경 및 내경을 크게 해 가면, 계측관(44)의 외주부(외면측) 및 계측관(44)의 내주부(내면측)에 휘발물이 석출되기 쉬워져, 석출물이 낙하할 우려가 있다. 이 때문에, 계측관(44)의 외경의 반경이 일정한 값 이하여도, 계측관(44)에 석출되는 석출물이 낙하하는 것을 방지할 필요가 있다. 계측관(44)의 용융 유리의 외표면측 입구에 있어서 휘발물이 응축되어 액체로 되고, 액체와 계측관(44) 사이에서 발생하는 장력을, 액체의 자중에 의하여 용융 유리의 액면측을 향하여 발생하는 힘보다 크게 함으로써, 액체(석출물)가 낙하하는 것을 방지할 수 있다.

[0060] 도 6은, 본 실시 형태에 따른 계측관(44)과 석출물 M 사이에서 발생하는 표면장력에 의한 힘을 설명하기 위한 도면이다. 본 실시 형태에 따른 계측관(44)은, 청징관(41)의 용융 유리 G의 표면 LS가 존재하는 측(기체를 도입하는 측)에 있어서, 관의 길이 방향에 대하여 경사진 개구 단부를 구비한다. 예를 들어 이 개구 단부는, 도 5에 도시하는 관의 길이 방향에 대하여 개구 단부가 경사져 있도록 커트되어 제작된다. 즉, 계측관(44)은, 기체를 도입하는 측의 개구 단부를 따른 수직 단면 직경(중단면)이, 산소 농도계(45)에 접속되어 있는 측(기체를 도입하는 측)보다 상방측, 청징관(41)의 외측으로 돌출되어 있는 측의 수직 단면 직경보다 크게 되어 있다. 여기서 중단면이란, 물체를 세로로 절단했을 때 얻어지는 절취부의 평면이다. 도 6에 도시한 바와 같이, 기체를 도입하는 측의 개구 단부측의 계측관(44)의 중단면은 관의 길이 방향에 대하여 경사져 있다. 계측관(44)의 기체 도입구(기체를 도입하는 측의 중단면)인 개구 단부를, 관의 길이 방향에 대하여 경사진 형상으로 함으로써, 계측관(44)의 내경 및 외경 R1을 변화시키지 않고 관의 직경에서의 표면장력에 의한 힘을 상승시킬 수 있다. 본 실시 형태에 따른 계측관(44)에서는, 개구 단부의 수직 단면 직경이 외경 R2로 되고, 휘발물의 석출물 M과 접하는 개구 단부의 수직 단면 직경의 반경은 R1의 절반보다 크기 때문에, 상술한 식 (1)로부터 구해지는 표면장력에 의한 상향의 힘 F2는 힘 F1보다 크다. 이로 인하여, 계측관(44)의 입구에 석출된 휘발물의 석출물 M이 낙하하는 것을 억제할 수 있다. 계측관(44)의 입구가 수평과 이루는 각, 바꾸어 말하면 길이 방향과 직교하는 평면에 대한 경사 각도 ϕ 는, 바람직하게는 15° 내지 75° 이고, 보다 바람직하게는 30° 내지 60° 이며, 한층 더 바람직하게는 45° 이다. 각 ϕ 는, 휘발물의 석출물 M의 점도에 따라 임의로 변화시킬 수 있으며, 석출물 M과 계측관(44) 사이에서 발생하는 장력이, 석출물 M의 자중에 의하여 용융 유리의 표면측을 향하여 발생하는 힘보다 크면, 특별히 제한되지 않는다.

[0061] 산소 농도계(45)는 산소 농도를 계측할 수 있는, 임의의 시판되는 기기이다. 산소 농도계(45)는, 예를 들어 지르코니아식, 자기식, 또는 전극식 농도계가 사용된다. 산소 농도계(45)는 계측관(44)으로부터 도입된 기체의 산소 농도를 측정한다. 산소 농도를 계측할 때, 산소 농도계(45)는 질소(N₂) 공급기(도시하지 않음)을 제어하여, 계측관(44) 내에 N₂를 공급한다. 계측관(44) 내, 특히 산소 농도계(45)가 설치된 부근에, 백금족 금속의

휘발물을 포함하는 기체가 유입되면, 계측 오차가 발생하기 쉽다. 또한 계측관(44)에 기체가 유입되면 계측관(44)의 입구 부근에 석출물이 발생, 퇴적됨으로써, 계측관(44)이 폐색되어 막힐 우려가 있다. 이 때문에, 산소 농도를 측정하는 대기(待機) 상태에서는 계측관(44) 내에 N₂를 충전시켜, 계측관(44) 내에, 백금족 금속의 휘발물을 포함하는 기체가 유입되는 것을 억제한다. 이것에 의하여, 산소 농도의 계측 시에 있어서의 산소 농도의 계측 정밀도를 높이고 있다. 또한 계측관(44)을 석출물에 의하여 막히게 하지 않고 안정되게 산소 농도를 계측할 수 있다. 그리고 산소 농도계(45)는 계측관(44) 내의 기체를 흡인하여, 이 기체의 산소 농도를 측정한다. 본 실시 형태에서는, 질소 공급기를 사용하여 질소 가스를 공급하는 대신, 불활성 가스 공급기를 사용하여 질소 가스 이외의 불활성 가스를 공급해도 된다. 이 경우의 불활성 가스란, 백금의 휘발물이나 용융 유리와 반응하지 않는 가스이며, 예를 들어 헬륨, 네온, 아르곤 등의 제18족원소의 가스를 포함한다.

[0062] 여기서, 질소 공급기는 계측관(44)에 접속되어, 계측관(44)에 불활성 가스, 구체적으로는 질소 가스를 공급한다. 백금족 금속의 휘발물을 포함하는 기체는 통기관(41a)을 통하여 외기에 배출되는데, 외기에 배출되는 과정에서 온도가 저하되어 과포화 상태가 된다. 특히 계측관(44)으로부터 도입되는, 백금족 금속의 휘발물을 포함하는 기체는, 계측관(44)의 도입구로부터 산소 농도계(45)를 향함에 따라 온도가 저하되어 과포화 상태가 되고, 계측관(44)의 관 내에서 휘발물이 석출되어 계측관(44)이 막히는 경우가 있다. 계측관(44)이 휘발물(석출물)에 의하여 막히면, 기체의 산소 농도를 안정되게 계측할 수 없게 된다. 또한 계측관(44)으로부터 석출물이 낙하하여, 용융 유리에 백금 이물이 혼입되는 경우가 있다. 이 때문에, 질소 공급기는 계측관(44)에 질소를 공급하여 관 내부를 질소로 충전시켜, 계측관(44) 내에, 백금족 금속의 휘발물을 포함하는 기체가 유입되는 것을 억제함으로써, 계측관(44)에 휘발물의 석출물이 막히는 것을 방지할 수도 있다.

[0063] 본 실시 형태에 따른 유리 기관의 제조 방법에서는, 유리 원료를 가열하여 생성된 용융 유리 G는, 청징관(41)의 내부를 통과할 때 가열된다. 청징관(41)의 내부에서는, 용융 유리 G에 첨가되어 있는 청징제인 SnO₂의 산화 환원 반응에 의하여, 용융 유리 G에 포함되는 CO₂ 또는 SO₂를 포함하는 기포가 제거된다. 구체적으로는, 처음에 용융 유리 G의 온도를 높여 청징제를 환원시킴으로써, 산소 기포를 용융 유리 G 중에 발생시킨다. 용융 유리 G 중에 포함되는 CO₂, N₂, SO₂ 등의 기체 성분을 포함하는 기포는, 청징제의 환원 반응에 의하여 발생한 산소를 흡수한다. 산소를 흡수하여 성장한 기포는 용융 유리 G의 표면 LS에 부상하여, 파괴되어 소멸된다. 소멸된 기포에 포함되어 있었던 가스는 기상 공간(41c)에 방출되고, 통기관(41a)을 경유하여 외기에 배출된다. 산소 농도계(45)는, 외기에 배출되는 가스(기체)의 산소 농도를 계측함으로써, 산소를 흡수하여 성장하는 기포의 양을 예측하여 백금 이물의 석출을 예측한다. 계측한 기체 중의 산소 농도가 높은 경우, 산소를 흡수하여 기포가 성장하기 쉬운 것을 의미하기 때문에, 기포에 포함되는, 휘발된 백금족 금속의 휘발물의 양이 많다. 이 때문에 백금의 휘발물이 석출되기 쉬워, 휘발물의 석출물, 나아가 용융 유리 중에 포함되는 백금 이물도 많다. 한편, 계측한 기체 중의 산소 농도가 낮은 경우, 산소를 흡수하여 기포가 성장하기 어려운 것을 의미하기 때문에, 기포에 포함되는, 휘발된 백금족 금속의 휘발물의 양이 적다. 이 때문에 백금의 휘발물이 석출되기 어려워, 휘발물의 석출물, 나아가 용융 유리 중에 포함되는 백금 이물도 적다. 이 때문에, 기체 중의 산소 농도가 소정의 값 이상이 되었을 경우, 제어부(도시하지 않음)는, 청징관(41)에 방출하는 불활성 가스의 공급량, 예를 들어 N₂ 가스의 공급량을 증가시켜 기체 중의 산소 농도를 상대적으로 저하시킴으로써, 백금 이물이 석출되는 것을 억제한다. 한편, 기체 중의 산소 농도가 소정의 값 이하인 경우, 제어부(도시하지 않음)는, 청징관(41)에 방출하는 불활성 가스의 공급량, 예를 들어 N₂ 가스의 공급량을 저감시켜, 용융 유리 G에 첨가되어 있는 청징제인 SnO₂의 산화 환원 반응을 촉진시켜, 용융 유리 G에 포함되는 CO₂ 또는 SO₂를 포함하는 기포를 제거한다.

[0064] 가열 전극(41b)은, 청징관(41)의 양단부의 각각에 설치되는, 플랜지 형상의 전극판이다. 가열 전극(41b)은 전원(도시하지 않음)과 접속되어 있다. 가열 전극(41b)에 전력이 공급됨으로써, 1쌍의 가열 전극(41b) 사이의 청징관(41)에 전류가 흘러, 청징관(41)이 통전 가열된다. 이것에 의하여 청징관(41)은, 예를 들어 1700℃로 가열되고, 청징관(41)의 내부를 흐르는 용융 유리 G는, 용융 유리 G에 포함되는 청징제인 SnO₂의 환원 반응이 일어나는 온도, 예를 들어 1600℃ 내지 1650℃로 가열된다. 청징관(41)을 흐르는 전류를 제어함으로써, 청징관(41)의 내부를 흐르는 용융 유리의 온도를 제어할 수 있다. 또한 청징관(41)에 설치되는 가열 전극(41b)의 수 및 위치는, 청징관(41)의 재질, 내경 및 길이, 또는 통기관(41a)의 위치 등에 따라 적절히 결정되어도 된다.

[0065] 또한 도 3 및 도 4에 도시되어 있지는 않지만 청징관(41)의 외벽면에는, 알루미늄 시멘트 등을 포함하는 내화물 보호층이 형성되어 있다. 내화물 보호층의 외벽면에는 내화물 벽돌이 더 설치되어 있다. 내화물 벽돌은 베이스(도시하지 않음)에 적재되어 있다. 즉, 청징관(41)은 내화물 보호층 및 내화물 벽돌에 의하여 하방으로부터

지지되어 있다.

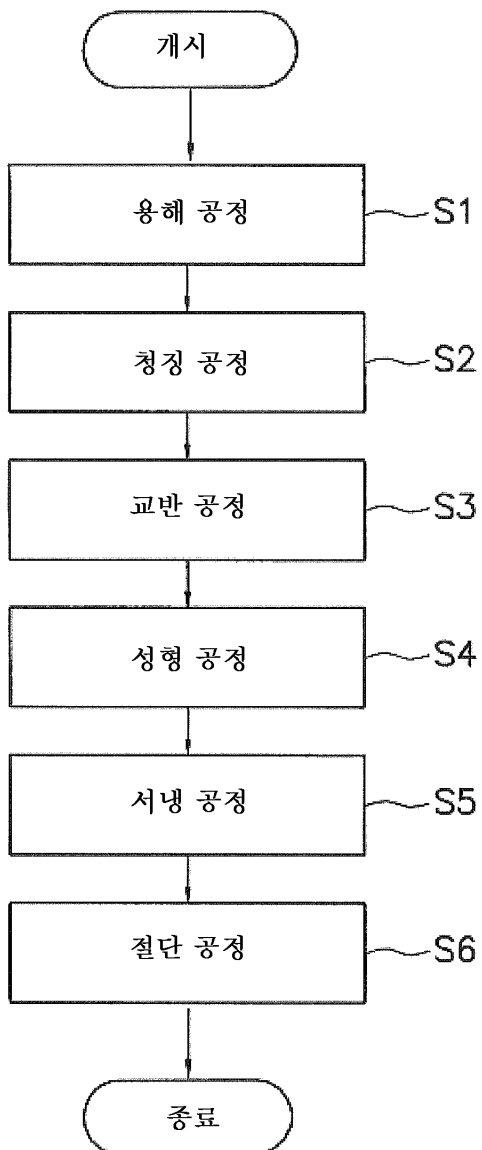
- [0066] 또한 백금의 휘발물의 석출물이 용융 유리에 낙하하는 것을 방지하기 위하여, 통기관(41a) 및 계측관(44)에 수용부를 설치할 수도 있다. 수용부의 구성에 대해서는 일본 특허 공개 제2014-47124호 공보에 기재되는 내용을 포함하며, 당해 내용이 참작된다.
- [0067] 이상 설명한 바와 같이 본 실시 형태의 계측관에서는, 계측관의 입구에 있어서 기체가 응축된 액체의 석출물과 계측관 사이에서 발생하는 장력이, 액체의 자중에 의하여 용융 유리의 액면측을 향하여 발생하는 힘보다 크게 함으로써, 석출물이 낙하하는 것을 방지할 수 있다. 또한 계측관의 내경, 외경은 통기관의 내경, 외경보다 작기 때문에, 계측관의 외주부(외면측) 및 계측관의 내주부(내면측)에 휘발물이 석출되기 어려워, 석출물의 낙하를 예방할 수 있다. 또한 계측관의 입구 부근에 석출물이 발생, 퇴적되는 것을 억제하여, 계측관이 석출물에 의하여 막히지 않고 안정되게 산소 농도를 계측할 수 있다.
- [0068] 본 발명의 유리 기관의 제조 방법, 유리 기관의 제조 장치에 대하여 상세히 설명했지만 본 발명은 상기 실시 형태에 한정되지 않으며, 본 발명의 주지를 이탈하지 않는 범위에서 다양한 개량이나 변경을 해도 됨은 물론이다.

부호의 설명

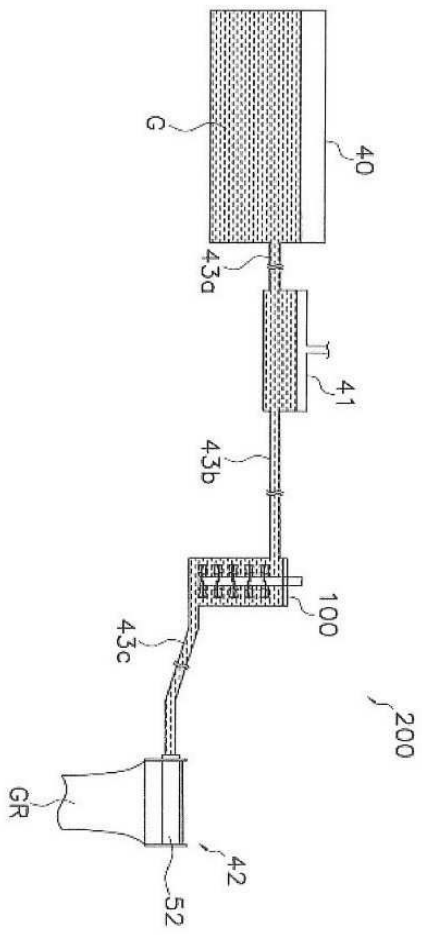
- [0069] 41: 청징관
- 41a: 통기관
- 41b: 가열 전극
- 41c: 기상 공간
- 44: 계측관
- 45: 산소 농도계
- 200: 유리 기관의 제조 장치
- G: 용융 유리
- LS: 용융 유리의 표면

도면

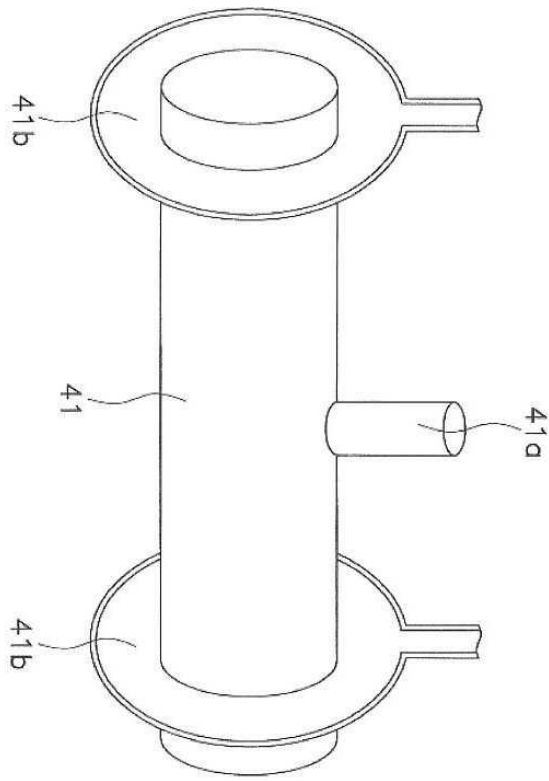
도면1



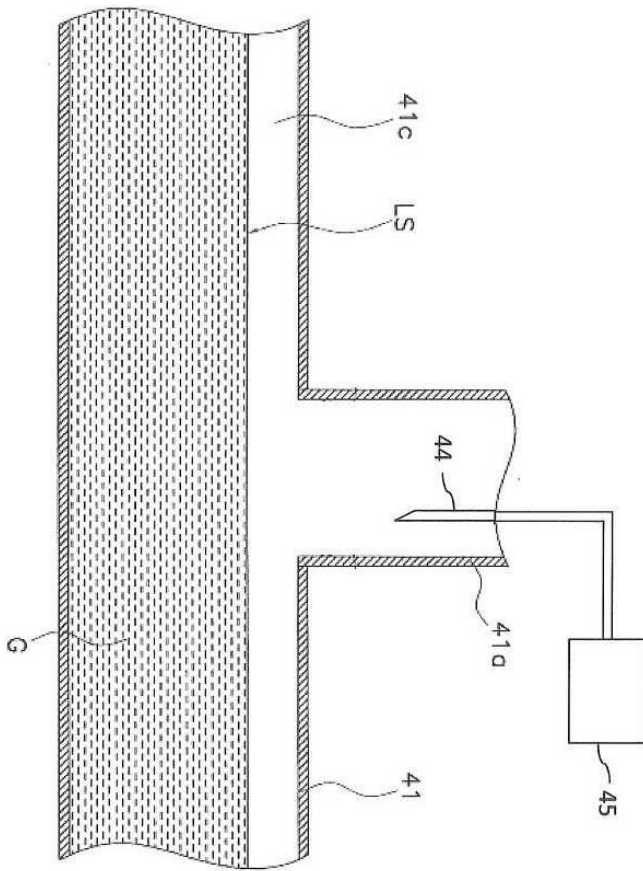
도면2



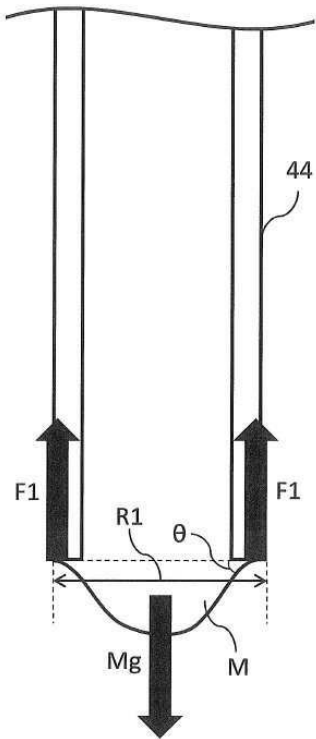
도면3



도면4



도면5



도면6

