

# 熔融ガラスの各種成形方法とその原理

## Fundamentals of typical glass forming processes

日本電気硝子株式会社 伊澤誠一

### 1. はじめに

ガラスは熔融、清澄、攪拌を経て成形され、工業製品となる。ガラス製品に要求される形状、寸法精度、表面品位などの仕様に合わせ様々な成形法が存在するが、ガラス成形の大きな特徴として成形の過程で温度の低下とともに粘度が徐々に上昇し、弾性体となることで形状が決定される点が挙げられる。この特性を正確に把握し、適切に制御することで、さまざまな形状の製品を高い寸法精度で大量かつ安価に製造することが可能となる。歩留りやコストを最適化するためには各温度における粘度、表面張力、粘弾性を正しく理解することが重要となる。本稿では、まずガラスの粘度、表面張力、粘弾性の定義およびガラスでの適用について述べる。さらに、さまざまなガラスの成形法を挙げ、それぞれの成形方法における粘度や表面張力の影響について解説する。

### 2. 粘度と表面張力

#### 2. 1 粘度

微小な距離  $\Delta x$  を隔てた二枚の平行平板の間に液体を満たし、片方の板を固定する。もう片方の板を一定速度  $\Delta v$  でずらす時に必要な応力を  $F$  とすると、次式で表される。この時の係数  $\eta$  が粘度であり、流体中のせん断応力とせん断歪速度の関係における比例係数と定義される。

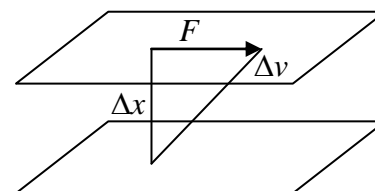


図1 粘度の定義

$$F = \eta \frac{\Delta v}{\Delta x}$$

SI 単位系で表した粘度の単位は  $\text{Pa} \cdot \text{s}$  であるが、ガラス分野では慣例的に **Poise** が使用されることが多い ( $1\text{Poise} = 1\text{g/cm} \cdot \text{s} = 1\text{dPa} \cdot \text{s} = 0.1\text{Pa} \cdot \text{s}$  である)。また、ガラスは製造工程において非常に広範囲に渡って粘度が連続的に変化するため、常用対数を用いて  $\log \eta$  として表されることが多い。

ガラスの粘度は組成によって異なるため、一般にガラスの成形ではそのガラスが特定の粘度となる温度で議論される(工学的には、ガラスの種類を問わず同じ柔らかさの意味となる)。これらは特性温度<sup>1)2)</sup>と呼ばれ、次のように定められている。

(a) 歪点(Strain point、 $P_s$ )  $\log \eta = 14.6 \text{ Poise}$  ( $\eta = 4 \times 10^{14}$ )

この温度以下では事実上粘性流動が起こらず、この温度以下ではガラス中の歪を除去で

きない温度とされる。ただし、現実には熱収縮やサーマルコンパクションなどと呼ばれるガラスの微小な構造変化による収縮が生じることがあり、必ずしもこの通りではない。

(b) 徐冷点(Annealing point、 $T_a$ )  $\log \eta = 13.0$  Poise ( $\eta = 10^{13}$ )

ガラス中の歪を除く際の目安となる温度で、一般に 15 分程度でガラス内部の応力が除去できる温度とされるが、実際はサイズによって異なる。

また、ガラスの転移により熱膨張係数が急激に変化するガラス転移点に近く、成形後の製品中の歪量はこの温度前後の温度分布に大きく影響される。

(c) 軟化点(Softening point、 $T_s$ )  $\log \eta = 7.65$  Poise ( $\eta = 4.5 \times 10^7$ )

ガラスの成形の下限とされる温度。ガラスはこの温度以上になると、急速に変形する。

リトルトン点(Littleton point)と呼ばれることもある。

(d) 作業温度範囲

概ね  $\log \eta = 3 \sim 4$  Poise ( $\eta = 10^3 \sim 10^4$ ) から、軟化点までの粘度範囲を作業温度範囲と呼び、ガラスの成形はこの温度範囲で行われることが望ましいとされる。ただし、現実には成形方法によって適した温度範囲が存在し、この作業温度範囲には当てはまらない温度域で成形されることもある。

これらの特性温度は必ずしも記述した通りの性質を保証するものではないが、ガラスの成形・加工の目安として広く用いられている。

## 2. 2 表面張力<sup>1)</sup>

表面張力とは、物体の表面の拡大に対する力の増分と解釈でき、次式で与えられる。

$$\gamma = U_A - TS_A = U_A + T \frac{\Delta F}{\Delta T}$$

ここで、 $\gamma$  : 表面張力、 $U_A$  : 系の内部エネルギー、 $T$  : 温度、 $S_A$  : エントロピー、 $F$  : 自由エネルギーである。

SI 単位系で表した表面張力の単位は N/m であるが、慣例的に dyn/cm が用いられることも多い。通常、表面張力とは液体 - 気体間における表面自由エネルギーを指し、それ以外(液体 - 固体間や気体 - 固体間など)は界面張力と呼ばれる。

表面張力は本来温度や雰囲気依存することが知られているが、粘度が温度変化により数桁変わるのに対して、表面張力の変化これに比べて小さいため、ガラスの成形において表面張力はしばしば一定(300dyn/cm 程度で一定と考えることがある)として扱われる。

### 2. 3 粘弾性

粘弾性は主に成形後の徐冷工程や、加工時の熱処理などで議論されることが多く、ガラスの成形が行われる作業温度域で議論されることは少ない。しかし、粘弾性を利用してガラスの成形を行うこともあるため、以下に解説する。

熔融ガラスは液体として容易に流動するが、これを冷却し続けるとガラス転移を経ていずれは固化し、弾性体として振る舞うようになる。

ここで  $10^9 \sim 10^{13}$  Poise 程度の粘度範囲では、ガラスに歪を与えると応力が発生し(弾性)、かつ、その応力は時間経過とともに徐々に緩和する(粘性)といった、図2のような応力緩和現象<sup>3)</sup>が顕著に観察される。この弾性と粘性が同時に現れたような性質を粘弾性と呼ぶ。

徐冷点付近での温度保持により、ガラス製品内の残留応力を除去できることは良く知られているが、これは粘弾性による応力緩和現象の一例として説明できる。

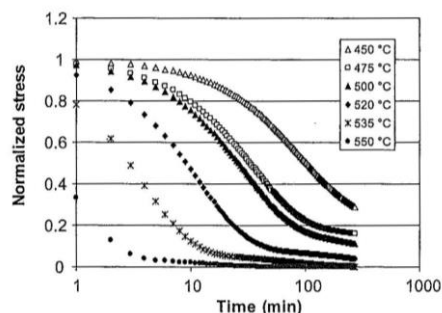


図2 ソーダライムガラスにおける応力緩和

### 3. 代表的なガラスの成形法と粘度および表面張力との関わり

ガラスの成形は作業温度範囲で行われるが、流動が生じないとされる歪点まで含めて考えるとガラスの粘度は10桁以上上昇する。これは、液体としての動きにくさが成形初期と比べて  $10^{10}$  倍を超えて増加していることを意味する。これに対して、ガラス成形中における表面張力の変化は粘度の変化に比べてはるかに小さく、ガラスの成形では粘度変化に注目した議論がなされる場合が多い。しかし、粘度が低くガラスが容易に流動する状態では表面張力の寄与が相対的に高く、後述する液滴成形法のように表面張力を積極的に利用した成形法が成立していることから、ガラスの成形に対する影響は少なくないと言える。

表面張力と粘度を完全に切り分けた議論は本来難しいが、本稿では重力と表面張力を積極的に利用し、低粘度で成形を行う「液滴成形法」からスタートし、粘度変化と機械的外力の影響が徐々に大きくなってゆく順に「長繊維の紡糸」、「ダンナー法」、「オーバーフロー法」、「フロート法」、最後に粘度変化を積極的に利用し、型で形状を制御する方法として「ブロー成形法」、「プレス成型法」について紹介する。

## 4 各種成形方法

### 4.1 液滴成形法

液滴成形法は、ノズルから滴下したガラス滴を冷却しガラス製品とする成形法である。 $10^1 \sim 10^2 \text{Poise}$  程度の粘度でノズル内を流下したガラスは、ノズル先端で表面張力により一度丸まりつつ留まる。この時、ノズル先端のガラス滴が表面張力により重力に逆らう力は次のように表される。

$$F = 2\pi\gamma \cos \varphi$$

$F$ : ガラス滴が重力に逆らう力

$r$ : ノズル外半径(くびれ部が存在する場合はくびれ部の半径)

$\gamma$ : 表面張力  $\varphi$ : 鉛直方向より見たガラス接触部の角度

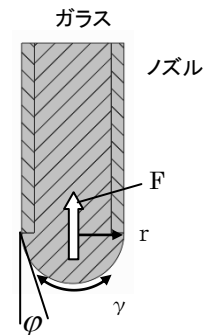


図3 ノズル先端の液滴

この力を重力が上回った時にガラス滴は落下する。滴下するガラス滴の重量あるいは体積は一定であるため、液滴成形法により生産される製品の重量精度あるいは体積精度は比較的高い。搬送テーブルなどに滴下したガラスは様々な手段により所定の形状に成形されるが、落下中のガラスは表面張力の働きにより球状となるため、冷却塔などを用いて適切に冷却することで球状のガラス製品を得ることもできると考えられる。

この成形法は、ガラス滴の重量あるいは体積がガラスの表面張力に依存するため、成形可能な製品寸法などに制限がある。一般には、表面張力が低いガラスでは成形可能な重量または球径が小さくなる。

### 4.2 ガラスの紡糸<sup>14)</sup>

ガラス繊維は、主に複合材料として使用される長繊維と、主に断熱材などに使用される短繊維に分類されるが、繊維長さにより使用される成形法が異なる。ここでは繊維化法の一例として、ガラス長繊維の成形法を紹介する。

ブッシングと呼ばれる箱型の底面に取り付けられた数百個から数千個のノズルからガラスを供給しつつ、 $10^3 \text{Poise}$  程度の粘度となったガラスを高速で引き出すことで繊維化し、製品仕様に併せて束ね巻き取る方法である。

ノズルから供給されるガラスの流量は Hagen-Poiseuille の式により表すことができる。

$$q = \frac{\pi r^4}{8 l \mu} \rho g H$$

$q$ : 体積流量  $r$ : ノズル内径  $l$ : ノズル長さ  $\mu$ : 粘度  $\rho$ : 密度  $g$ : 重力加速度

$H$ : ガラスレベル

一般に、引き出された繊維はフィラメント、束ねられた繊維はストランドと呼ばれる。通常、フィラメントは 1,000~5,000m/min 程度の速度で引き出される。

ノズルから引き出されたガラス繊維の径にもよるが、ノズル先端では紡糸による力と表面張力、ガラス繊維の自重などが釣り合い、メニスカスと呼ばれる自由表面が成形される。メニスカス付近の表面張力は紡糸条件によっては全張力の 20%近くに達するとする報告<sup>5)</sup>もあり、メニスカス付近では粘度とともに表面張力が強くかかわっていると言える。紡糸を安定させるため、メニスカス付近は冷却フィンなどで強制冷却され、急激な粘度変化が生じている。この結果、フィラメントはノズルの数 cm 下で固化するが、この段階になると全張力に占める表面張力の割合はほぼなくなっていると考えられる。

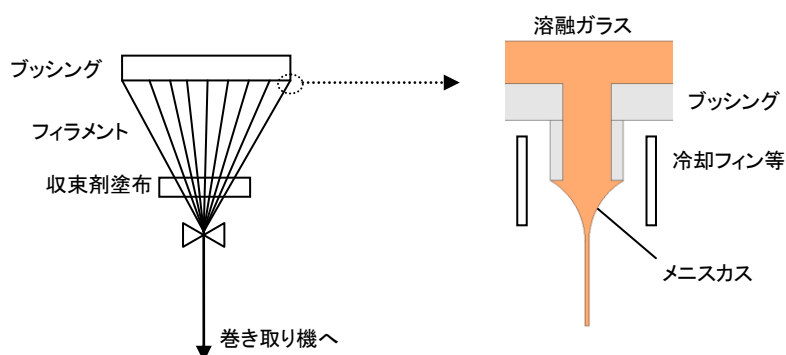


図 4 紡糸の模式図

メニスカスの安定性が生産に与える影響は大きく、適切な温度管理が重要である。例えば、温度が高すぎる場合、ノズルを出た直後の粘度が低いため相対的に表面張力が強くなりすぎ、安定した紡糸が難しくなることが知られている。

現実には、紡糸の安定性には粘度や表面張力以外にも紡糸による随伴気流やメニスカス周囲の温度条件などが複雑に関係していると考えられている。

#### 4. 3 ダンナー法<sup>14)</sup>

セラミックスや耐熱金属の治具の上で成形した低粘度のプリフォームを長さ方向に引き伸ばしながら冷却する成形方法(ドロー成形と呼ばれる)の一つである。スリーブと呼ばれる傾斜して回転する筒状部材(マンドレルとも呼ばれる)にリボン状のガラスを巻き付け、スリーブ回転軸内のパイプから吹き込まれるエアと管引きによる力で所定の管直径と肉厚を持つ管ガラスに成形する。

スリーブに巻き取られたガラスは、一部が重なりつつ流下する。スリーブに巻き取られた直後のガラス表面には凹凸が存在するが、スリーブを流下するうちに重力および表面張

力により平均化され、スリーブ下端に到達した時点では平滑なガラス表面が成形される。また、スリーブ流下中にガラスは管引きに適した温度まで冷却される。一般には、スリーブ下端でおよそ  $5 \times 10^4 \text{Poise}$  程度の粘度に調整される。

管引きによる引き伸ばし方向が重力の方向と一致していないものの、スリーブとともにガラスが回転することで重力の作用を低減し、真円度の高いガラスを製造することができる。スリーブ径を選択することで、成形するガラス径を柔軟に変更できることが利点の一つであるが、ガラス表面を十分に平滑化できるよう、スリーブの表面積を確保することが重要である。

スリーブ径を  $D$ 、スリーブ先端におけるスリーブ上のガラス厚みを  $t$ 、ガラス表面の凹凸を  $\Delta t$ 、製品の基準外径を  $d$ 、基準外径に対するバラつきを  $\Delta d$  とすると、次式が成立する。

$$\frac{\Delta d}{d} \propto \frac{2\Delta t}{D+2t}$$

これより、製品外径に対してスリーブ外形が大きいほど、製品外径のバラつき  $\Delta d$  が小さくなることが分かり、スリーブ表面積が管ガラス製品に与える影響が理解できる。

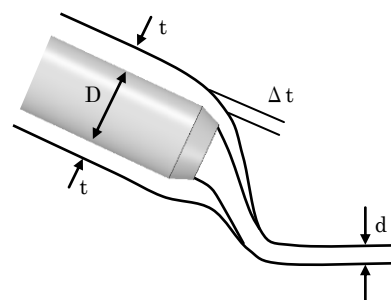


図5 スリーブの直径と外径のバラつきの関係

スリーブ先端におけるガラス表面の凹凸は、温度条件が同じであればスリーブ表面積が広いほど小さくなると考えられるため(ガラス滞在時間が増加するため、重力および表面張力によるガラス表面の平滑化に与えられる時間が延長される)、管ガラス製品の寸法精度に対してスリーブの表面積は重要であると言える。

#### 4.4 オーバーフロー法

均質化したガラスを成形体と呼ばれる耐火物上部に設けられた溝(トラフ)の両側より均一に溢れさせ、直下に配置された2つの逆斜面の先端(ルート)でガラスを合流させた後、下方へ引きつつ板状に形成する方法である。成形されたガラスは、徐冷区間において冷却される

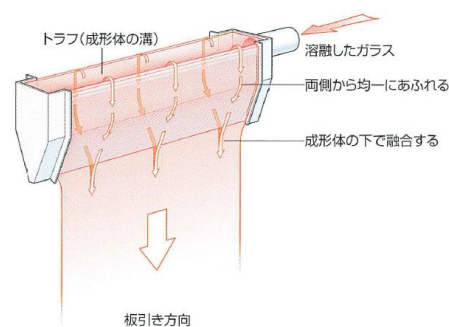


図6 成形体におけるガラス流れの模式図

成形体の両側面を流下してきたガラスがルートで合流する際、成形体側面に接しつつ流下したガラス面は成形される板の厚さ方向中央に位置することになり、また自由表面を保ちつつ流下してきたガラス面は成形される板の表面となる。このため、オーバーフロー法は清浄で平坦な表面を持つ一様な厚みの板ガラスを連続的に生産することが可能である。

オーバーフロー法による板ガラスの成形は、トラフからのガラスの溢れ出しが成形体板幅方向に亘り均一であることや、成形体側面を流下する熔融ガラスの流量が一定であることが前提となる。熔融ガラスの温度および成形体周辺の温度を厳しく管理し、熔融ガラスの粘度を均一に保つことが重要である。

#### 4. 5 フロート法<sup>16)</sup>

スズバス内に満たされた熔融スズ上にガラスを流し込み、ガラスを熔融スズに浮かせたまま広げて板状に成形する方法である。重力が板幅を広げる方向に作用する点で幅広い板ガラスの成形に有利な方法であると言え、オーバーフロー法に比べて大量生産に向いている成形法である。

熔融スズとガラスは互いに濡れ合わないため、ガラスは熔融スズ上を滑るように広がる。重力とガラス、熔融金属、雰囲気との界面張力が平衡に達するとガラスは広がりやを停止し、ある板厚に落ち着く。この板厚は平衡厚さと呼ばれ、次式で表される。

$$t^2 = (S_g + S_{gt} - S_t) \frac{2\rho_t}{G\rho_g(\rho_t - \rho_g)}$$

$t$ : 平衡厚さ  $S_g$ : ガラスと雰囲気との界面張力  $S_{gt}$ : ガラスと熔融金属の界面張力  
 $S_t$ : 熔融金属と雰囲気との界面張力  $\rho_g$ : ガラス密度  $\rho_t$ : 熔融金属の密度  
 $G$ : 重力加速度

平衡厚さより板厚を薄くしようとする場合、基本的には板引き速度を上昇させるが、この操作は成形中のガラスの板幅収縮を伴う。これを防止するため、一般にはスズバス上流で平衡厚さになったガラスをトップロールと呼ばれる溝付きの回転ロールで押さえ、板幅が収縮しないようガラスを引き留めつつ(あるいは、幅方向に引き伸ばしながら)板引きされる。

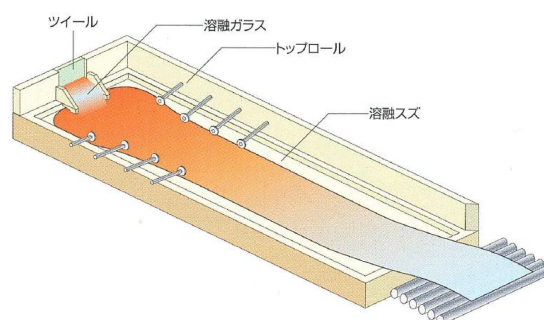


図7 スズバスの模式図

フロート法特有の問題点として、ガラス表面にスズまたはスズ化合物(酸化スズおよび硫化スズ)が付着することが挙げられる<sup>7)</sup>。この発生メカニズムとしては、スズバス内のスズ化合物蒸気が炉内の低温箇所では凝縮し落下すること、あるいはスズ化合物蒸気が還元され、液滴となり落下することなどが考えられる。この問題に見られるように、バス内環境の把握も重要な課題である。

#### 4. 6 ブロー成形法<sup>1)</sup>

ブロー成形は中空のガラス製品を成形するための方法であり、瓶や電球バルブなどの生産に使用される。原理的には手吹き技法の型吹きと同じく、金型内のゴブに空気を吹き込んで膨らませ、金型に沿った形に成形する。

通常、ブロー成型では2段階に分けて成形が行われる。第一段階で中間的な形(パリソンと呼ばれる)を空気の吹き込みまたはプランジャーによるプレスで成形し、第二段階で空気の吹き込みにより仕上げされる。パリソンの成形を空気の吹き込みで行う方式はブロー&ブロー方式と呼ばれ、プレスにより成形する方式はプレス&ブロー方式と呼ばれる。

図8はブローによる第一段階の模式図である。金型内に所定の大きさのゴブガラスを落とした後、まず口部を成形し、次いで口部から空気を吹き込むことでパリソンを成形する。第二段階ではパリソンの上下を反転するとともに金型を交換し、口部から再度空気を吹き込むことで仕上げられる。外表面が固化したガラスは金型が取り外され、不要な口部を切り落とした上で徐冷工程に搬送される。

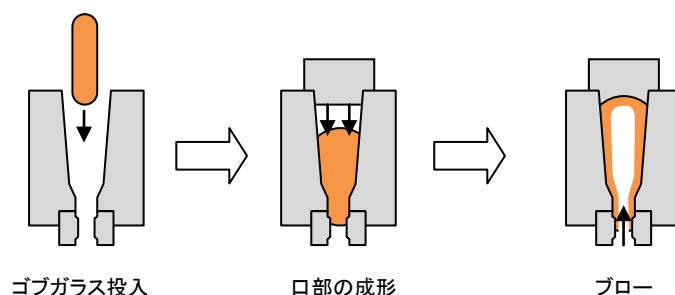


図8 ブローによるパリソンの成形(第一段階)

一般に、ブローが速すぎる場合には厚さが不均一になりやすく、ゆっくりとブローを行う場合には厚さを均一化しやすいことが知られている。これは、ガラスが薄くなりすぎた部分の温度は低くなるのに対し、高温の厚い部分は粘度が低く優先的に引き伸ばされるためである。ブロー成形において、ガラスの粘度は製品の仕上がり大きく影響すると言える。



#### 4. 7 ダイレクトプレス成型法<sup>1)</sup>

CRT パネル用途などに代表されるダイレクトプレス成型は、まずガラス塊(ゴブ)を成形することから始まる。粘度が  $10^4$ Poise 程度のゴブガラスを切断し型枠(ボトム)に移した後、リングとプランジャーにより所定の形状を形成し、ゴブをプレスする。通常、プランジャーおよびボトムは水冷などで冷却されており、プレスされたガラスはボトム、リング、およびプランジャーの隙間を満たすとともに強制冷却される。粘度が  $10^7$ poise 程度にまで冷却されたガラスは、金型が取りされるとともに、さらに風冷される。

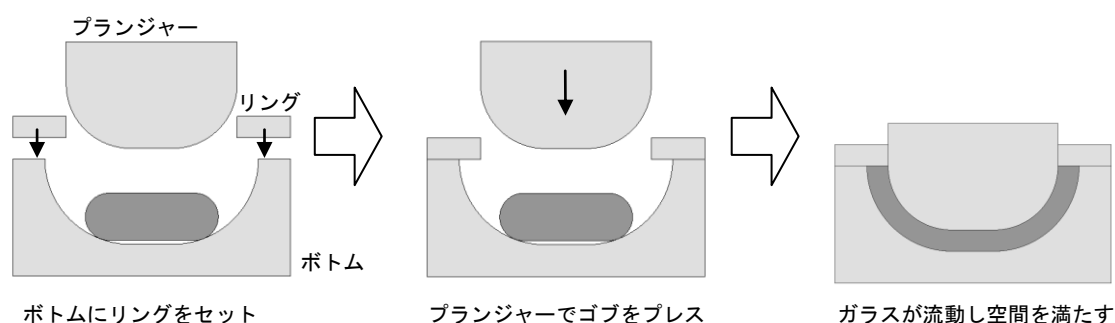


図9 ダイレクトプレス成型法の模式図

プレス工程中の粘度変化は急激であり、数秒以内に粘度が3ケタ以上変わることとなる。プランジャーからの加圧による強制的な流動と金型による強制冷却で成形される、粘度変化が支配的な成形法であると言える。

プレス成型では、肉厚や部分的な形状の違いでガラスの冷却過程が異なるため、成型品の形状や大きさで成型の難易度が大きく変わる。また生産するガラス製品に合わせ金型や金型表面の耐熱処理を適切に選択する必要がある。

#### 4. 8 モールドプレス成型法

小型デバイス用レンズの量産などに用いられる成型法であり、ガラス材料表面の微細加工に用いられる場合もある。予め球状または回転楕円体に成形されたガラス(プリフォーム)を金型内に収め、金型ごと所定の温度まで加熱し、加圧する。ガラスは時間をかけて金型内に行き渡った後、金型ごと徐冷される。

モールドプレス成型が行われる粘度範囲は一般に  $\log \eta = 10^8$  Poise からガラス転移点付近までと、本稿で紹介する成形法の中では際立って低温であり(成形開始温度が作業温度範囲よりも1桁下)、ダイレクトプレス法以上に粘性が支配的な成形法であると言える。

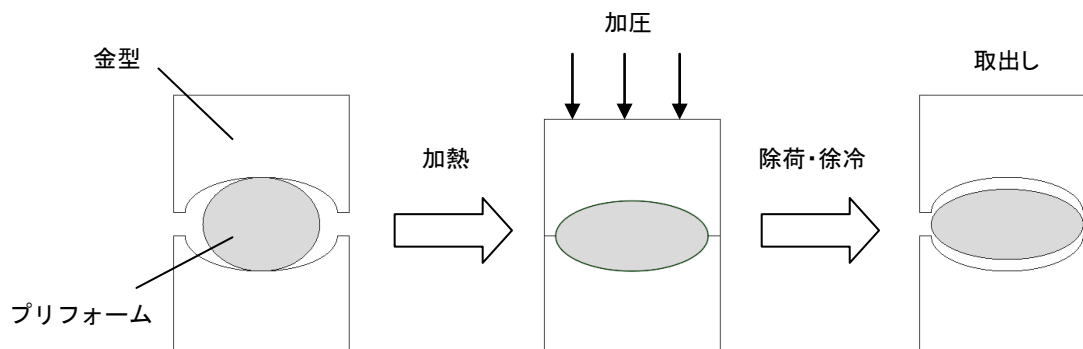


図 10 モールドプレス成型法の模式図

モールドプレス法で成型された小型製品の残留応力は比較的小さく、アニールレスでそのまま使用されることも多い。これは、ガラス転移点付近のガラスを金型ごと冷却することで、ガラスの表面と内部の温度差を小さく保ちつつガラスの応力を緩和させられるためである。一方で、十分な冷却時間が確保されていない場合や、製品寸法が大きすぎる場合など、ガラス表面と内部の温度差を十分小さくできない場合にガラスの残留応力は大きくなりやすい。

## 5. おわりに

以上、一部ではあるが、代表的なガラスの成形方法と粘度および表面張力の影響について概観した。ここで挙げた事例以外にも、鑄込成形法やロールアウト成形法など用途に合わせた成形法が存在する。

ガラスの機能が向上し、その役割や用途が広がってゆくにつれて、さらに複雑な形状や、高い寸法精度が要求されてゆく。そのような要求に応えるためにも、ガラスの粘度、表面張力、粘弾性を正しく理解、評価することが重要であり、さらに、今までにない新しい成形方法を開発することも可能になってゆくと考える。

参考文献

- 1)山根正之：ガラス工学ハンドブック 朝倉書店、1999,p195,p356,p361,p365,p367,  
p375,p377
- 2)和田正道：ガラスの辞典(作花濟夫編)朝倉書店,1985,p274
- 3)Junwu Shen,David：Stress relaxation of a soda lime silicate glass below the glass  
transition temperature ,Journal of Non-Crystalline solid,324(2003) ,p277-288
- 4)(社)日本板硝子製品工業会：ガラス製造の現場技術 第3巻,p274,p322
- 5)石塚修：日本レオロジー学会誌,vol.8,1980,p60-66
- 6)ガラス産業連合会：ガラス製造プラント百科,2010,p30-33
- 7)Klaus Kunstler：Oxygen behavior in the process of float glass manufacturing ,  
Glass Sic. Technol. 76 (2003) No.5,p234-243