

ガラス溶融における清澄剤の役割とその評価技術

(日本電気硝子株式会社) ○川口 正隆、山本 茂

Role of fining agents in glass melting process and the evaluation techniques

○ M. Kawaguchi, S. Yamamoto (Nippon Electric Glass Co., Ltd.)

e-mail: mkawaguchi@neg.co.jp

一般的なガラスの製造では、珪砂を主とする各種原料の混合物(バッチ)を高温の炉で溶融し、得られたガラス融液を製品形状に応じた種々の手法で成形する。特に大量に生産されるガラスはタンク炉と呼ばれる連続生産炉で溶融され、多い場合には一日に数百トンものガラスが一つの炉から生産される。こうして製造されるガラス製品には欠陥として気泡が含まれることがあり、良品率を低下させる一因となっている。近年ではガラス製品に求められる品質が一層厳しくなっており、より少ない気泡、より小さな気泡が問題になってきている。例えば、液晶ディスプレイ用の板ガラスでは、G8サイズ(2160×2400mm)の板ガラス10kgに1個の気泡があるだけで、良品率が50%程度にまで低下してしまう。

このような気泡をガラス融液から取り除くプロセスは「清澄」と呼ばれ、ガラス融液中で気泡が浮上し、融液表面で破泡することで清澄が進む。ストークス式によれば融液中での気泡の浮上速度は気泡径の二乗に比例し、ガラス融液の粘度に反比例する。従って、気泡を拡大させることと、ガラス融液の温度を高くして粘度を低くすることが、清澄を促進させるのに有用な手段となる。通常、このために清澄剤と呼ばれる化学物質がバッチに少量添加される。様々な清澄剤が知られているが、清澄プロセスでガスを放出し、気泡を拡大させることが共通する機能である。最もよく使用される清澄剤は Na_2SO_4 (芒硝)であり、窓板ガラスや瓶ガラスに代表されるソーダ石灰ガラスでは一般的である。 Na_2SO_4 はおおよそ 1400°C 以上で熱分解を起こし、2:1の割合で SO_2 と O_2 を放出する。液晶ディスプレイ用板ガラスなどの特殊ガラスでは、 As_2O_3 、 Sb_2O_3 、 SnO_2 といった多価イオン酸化物が使用される。これらはいずれも温度上昇に伴う還元反応により O_2 を放出するが、その O_2 放出温度域は使用される清澄剤とガラス組成によって異なる。また近年では、その有害性から As_2O_3 と Sb_2O_3 の使用は制限されつつあり、 SnO_2 が非常に重要な清澄剤となってきている。他に、 NaCl も硼珪酸ガラスなどで使用される。 NaCl の場合は、自らが蒸発し、気体となることで気泡の拡大に寄与する。従って、必然的に NaCl の沸点以上である 1420°C からが清澄温度の目安となる。

このように、ガラスの溶融において気泡を除去するために、製造するガラス組成に応じて多種多様な清澄剤が使用される。これらの清澄剤を効果的に機能させるためには、各清澄機構をよく理解し、清澄ガスの放出挙動を定量的に評価することが必須である。本講では、これら清澄剤に関わる評価手法を紹介しながら、得られたデータを例示して、清澄プロセスについて概説する。

表1. ガラス製造に使用される清澄剤

タイプ	清澄剤	機構	有効温度域 [$^\circ\text{C}$]
熱分解	Na_2SO_4	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{O} + \text{SO}_2 \uparrow + 1/2 \cdot \text{O}_2 \uparrow$	1400~
	Sb_2O_3	$\text{Sb}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 \uparrow$	~1400
酸化還元	As_2O_3	$\text{As}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{As}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 \uparrow$	1200~1700
	SnO_2	$\text{SnO}_2 \rightarrow \text{SnO} + 1/2 \cdot \text{O}_2 \uparrow$	1500~
蒸発	NaCl	$\text{NaCl in melt} \rightarrow \text{NaCl (gas)} \uparrow$	1420~