

(企業フロンティア講演) ガラス溶融プロセスの評価技術

(日本電気硝子株式会社) ○川口正隆

Evaluation technology on glass melting process / M. Kawaguchi (Nippon Electric Glass Co., Ltd.) / [Frontiers] Glass defects such as bubbles, stones and cords are sometimes observed in glass products and they increase the rejection rate. It is very important to know the origin of them and how to eliminate them in order to keep making glass products with high quality. Accordingly various evaluation technologies on glass melting process are needed. Functions of different fining agents which are sodium sulfate, redox oxides and sodium chloride are focused on and related evaluation methods with some data are shown in this lecture.

問合先：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。こうして製造されるガラス製品にはガラス素地の欠陥として気泡、ストーン、脈理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。高品質なガラス製品を安定して得るためにはこれら欠陥の発生と除去方法を理解する必要があり、そのためには一連のガラス溶融プロセスの各段階において種々の評価技術が必要となる。例えば、原料選定、バッチ溶融反応、泡を除去するために添加する清澄剤の機能、耐火物とガラス融液との反応性、攪拌能力、欠陥分析、などの評価技術がそれに当たる。本講演では気泡に着目し、清澄剤機能を評価する手法とデータを例示しながら、この分野で得られた新しい知見を紹介する。

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、一般的には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。気泡を拡大させることが清澄を促進させるのに有用な手段となるため、通常、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。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、より小さな気泡、より少ない気泡が問題になる。例えば、液晶ディスプレイ用の板ガラスでは、 $100\mu\text{m}$ を下回るような大きさであっても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%程度にまで低下する。このような課題を克服するためには、各清澄剤の清澄機構を従来よりも詳しく理解し、製造条件に反映させる必要がある。そのため、関係する評価技術も発展し、新たな知見が得られるようになってきた。中心となる評価技術は、①溶融状態のその場観察、②ガス分析、③レドックス評価の三つである。

例えば、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清澄剤として使用される Na_2SO_4 （芒硝）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。この挙動をレドックス評価手法の一つであるボルタンメトリーで評価すると、二つの還元ピークが認められる。従来は0Vに近いピークが熱分解に対応するSの還元ピークだと考えられてきたが、その場観察による泡の発生挙動の解析から、もう一方が熱分解に対応するピークであることが明らかになった。また、バッチにカーボンなどの還元剤を少量添加することによりガス放出挙動が変化することが知られているが、Eガラスでも同様にバッチ反応時の SO_2 ガス放出量が増えて熱分解による SO_2 ガス放出が減り、その変化に応じて泡層の生成状態も変化することがガス分析とその場観察により認められた。一方、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。これらの挙動を把握するためにレドックス比の温度依存性を知る必要があり、この評価として湿式化学分析における酸化還元滴定が用いられてきた。これらの評価を通じ、近年その有害性から使用が制限されつつある As_2O_3 と Sb_2O_3 の代替として SnO_2 が見出され、現在では非常に重要な清澄剤となっている。他に、硼珪酸ガラスなどでは NaCl が使用される。 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が、 NaCl はガスとして検出できないため、これまでその挙動を定量的に評価できなかった。そこで、融液中の泡の拡大挙動をその場観察し、融液中のガス分圧という観点から解析することにより、清澄開始温度を定式化することができた。

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 [°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～