

ガラス中の異物解析

日本板硝子テクノリサーチ株式会社 筑波事業所

酒井 千尋

Analysis of Stone in the Glass

Chihiro Sakai

Tsukuba Department of Nippon Sheet Glass Techno-Research Co., Ltd.

Abstract

Stone in glass products is one of the most important problems in the glass-making processes. The origin and mode of occurrences of stones in the glass, and the analytical methods have been studied in some details. Several examples for analysis of stones originated in the erosion of refractory are reviewed in this paper.

1. はじめに

ガラス中に流出する異物は、板ガラスや食器ガラスなどのように用途や形状に関係なく製品の歩留まりを低下させ、またしばしば製造トラブルを引き起こすために、ガラスの製造側ではその対策に多くの経費と時間をかけており、生産性の低下やコストアップの要因の1つとなっている。また、最近ではガラス製品が液晶基板やディスク基板などの電子材料部品にも用いられるようになり、その結果として含まれる異物の大きさや種類に関しても従来のものと比較してさらに厳しい条件となり、異物の削減はガラス製造に関して依然として大きな課題となっている。

以下に、代表的なガラス中に流出する異物の種類と特徴、解析の方法、またそれらの推定される発生の原因などを記載していく。

2. 異物の種類

ガラスの異物は、その発生場所あるいは混入する場所の違いによって、ガラス熔融段階やそれ以前の工程（原料の不純物など）で混入する場合、成形の工程で混入したり落下して融着する場合、あるいは洗浄や研磨に伴い付着したり反応したりする場合、などがあるが、ここではガラス中の異物ということなので、上記の原料段階から熔融工程でガラス中に混入する異物とその解析例を紹介する。

図1は、ガラス中に流出する異物の種類に関して大まかな分類を示している。異物を大きく分類すると結晶質ものと非晶質のものがある。前者は、単結晶あるいは多結晶からなり、成因的にも原料の不純物、耐火物の破片そのもの、耐火物とガラスの反応相、熔融ガラスからの失透相、あるいは外部からの汚染など多くの原因が考えられる。また、後者は、主にガラス相から形成された異物であり、一般的に“ふし欠点” (knot) はこの分類に含まれる。

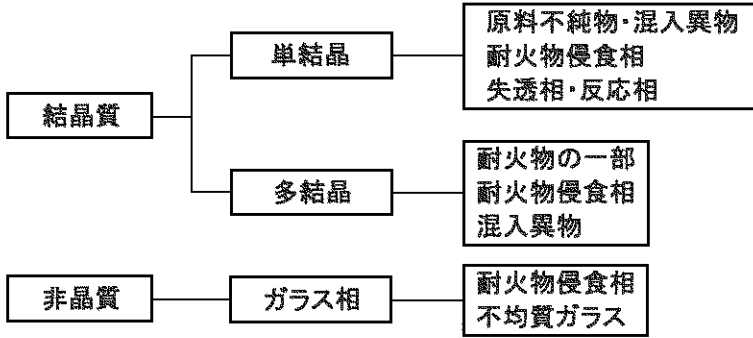


図1 ガラス中の異物の分類

表1 ガラス中の異物を構成する鉱物相

異物	英名	化学式	可能な発生原因と場所		結晶質	特徴
			原料系	溶解系/耐火物系		
石英	quartz	SiO ₂	○		○W	粒状・不定形・珪砂の未溶解物
トリディライト	tridymite	SiO ₂	○	○Si	○W	楔形・双晶・不定形・dendrite
クリストバライト	crystalobalite	SiO ₂	○	○Si	○W	粒状・魚卵状・針状(ニコニコカクテ)・dendrite
ルウピット	leucite	KAlSi ₂ O ₆		○Al	○W	針状・羽毛状の2次結晶・鉛ガラス中に流出しやすい
ネフェリン	nepheline	NaAlSi ₃ O ₈	○	○Al	○W	針状・羽毛状の2次結晶・7割以上耐火物侵食相の中に形成されやすい
カーネギイト	carnegite	NaAlSi ₃ O ₈	○	○Al	○W	dendrite・ネフェリンの高温型
デビトリット	devitrite	Na ₂ Ca ₃ Si ₆ O ₁₆	○		○W	針状・針状・dendrite
實長石	albite	NaAlSi ₃ O ₈	○		○W	粒状・針状・dendrite
灰長石	anorthite	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	○		○W	粒状・針状・2次結晶・Na成分をふくむものがある
コーディエライト	cordierite	Mg ₂ Al ₂ Si ₅ O ₁₈	○	○Al	○W	針状・彗型
バリウム珪酸塩鉱物	barium disilicate	BaSi ₂ O ₅	○	○	○	繊維状・彗形
珪灰石	wollastonite	CaSiO ₃	○		○W	針状・繊維状・dendrite
ムライト	melilite	Ca ₆ Si ₂ O ₁₃		○Al	○W*	α・β相・粒状・針状
β-アルシ	β-Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ (Na ₂ O+K ₂ O)		○Al	○W	粒状・六方晶
透輝石	diopside	CaMgSi ₂ O ₆	○		○B	柱状・繊維状
コランダム	corundum	Al ₂ O ₃	○	○Al	○W*	重鉱物・粒状・針状・板状
ジルコン	zircon	ZrSiO ₄	○	○Zr	○W*	重鉱物・粒状
紅柱石	andalusite	Al ₂ SiO ₅	○		○W*	重鉱物・柱状・彗型・赤色多色性
珪線石	sillimanite	Al ₂ SiO ₅	○	○Al	○W*	重鉱物・針状・繊維状・集合体
藍晶石	kyanite	Al ₂ SiO ₅	○		○W*	柱状・針状・青色多色性
苦土ワロン石	forsterite	Mg ₂ SiO ₄		○Mg	○B	柱状・針状
トパズ	topaz	Al ₂ SiO ₄ (OH) ₂	○		○W*	重鉱物・不定形
ガ Garnet	garnet	(Mg, Fe) ₃ (Al, Fe, Cr) ₂ Si ₃ O ₁₂	○		○B*	重鉱物・粒状
十字石	staurolite	(Fe, Mg) ₂ (Al, Fe) ₉ Si ₄ O ₂₄ (OH) ₂	○		○B*	重鉱物・粒状・柱状
クロムイト	chromite	FeCr ₂ O ₄	○	○Cr	○B*	重鉱物・粒状・黒色・褐色
酸化クロム	chromic oxide	Cr ₂ O ₃	○	○Cr	○B	ガラス中の2次結晶・緑色
スピネル	spinel	(Mg, Fe)(Al, Fe, Cr) ₂ O ₄	○	○Mg	○B*	重鉱物・粒状・別名デビトリット
錫石	cassiterite	SnO ₂	○		○W	重鉱物・粒状
ルチル	rutile	TiO ₂	○		○B	重鉱物・粒状
バドデライト(デビトリット)	baddelyite	ZrO ₂	○	○Zr	○W*	粒状・針状・煉瓦構造・dendrite
酸化鉄	iron oxide	Fe ₂ O ₃	○		○B	金属混入・ガラス中の異物
ガリウム	gallium	Na ₂ SO ₄	○		○W	針状・アゲル状・微結晶の集合体・K成分含む
鉛	lead	Pb	○		○B	溶解不良・金属光沢・球状
硫化ニッケル	nickel sulfide	Ni(Fe)S(Se)	○		○B	SUS, Ni金属粒子混入
耐火煉瓦				○	○W	Al ₂ S ₃ ・珪石・加硫煉瓦などそのままの組織
ふし	knot	SiO ₂ ・Al ₂ O ₃ ・CaO・Na ₂ Oなど	○	○	○	Al ₂ S ₃ 煉瓦・7割以上耐火物などのガラス質侵食相

Al: アルミナ系耐火物, Zr: ジルコニア・ジルコン系耐火物, Cr: クロム系耐火物, Mg: マグネシア系耐火物
W: 肉眼で白異物と認識されるもの, B: 肉眼で黒異物もしくは着色しているもの

ガラス相からなる異物の場合には、特に熔融ガラス素地と耐火物との反応で形成された反応相がガラス素地に拡散せずに流出したものが一般

的であり、徐冷割れなどのトラブルを発生しやすい。

表1は、ガラス中に流出する可能性の高い

異物（結晶質と非晶質）を示している。これらのデータの中で、「白異物」とは肉眼で白く見える粒子状のものであり、また「黒異物」とは肉眼で不透明な黒色の異物である。これらの異物中では同一成分からなる異物であっても、結晶系や形状（組織）の違いによって、形成される温度条件が異なるものがあり（鉱物学的には同質異像とよぶ）、したがってこれらの解析から異物の混入場所や、熱履歴をある程度のレベルで推測することができる。

上記の例として、図2にシリカ成分（ SiO_2 ）からなる異物の違いを比較して示した。珪石煉瓦の一部が異物として混入した場合には、図2-aのように煉瓦組織を残した異物が形成される。この場合に含まれる結晶はクリストバライト（cristobalite）である。図2-bのように珪石煉瓦とガラス溶解時のアルカリ雰囲気との反応相（ノロと呼ばれる）がガラス中に混入すると、液相から急激に結晶が析出するために異物の周囲は失透状の結晶の組織（dendrite）になる。Clark-Monks and Parker¹⁾は、このような組織をNew Yorkパターンと呼んでいる。析出する結晶はクリストバライト（場合によっては柱状あるいは楔状のトリディマイト（tridymite）を伴う）である。一方、珪砂の未溶解起源の異物では、図2-cの写真に示すように、石英粒子の組織を残す場合があり、微小な粒子状のクリストバライトと柱状もしくは楔状のトリディマイトから構成されている。

図3は、ソーダ石灰組成のガラス素地中に流出しやすい代表的な異物の偏光顕微鏡写真を示している（a: クロマイト, b: コランダム, c: AZS 煉瓦, d: シャモット系）。この図から、異物の種類の違いによって、組織や形状が大きく異なることがわかる。図3には、非晶質のふし欠点の特徴も示した（図3-e）。このようにレンズ状のガラス質の中に再結晶化した二次結晶（この場合にはバテライト： ZrO_2 ）が晶出する場合がある。後に示すが、これらのバテライトの二次結晶の存在やガラス相の組成など

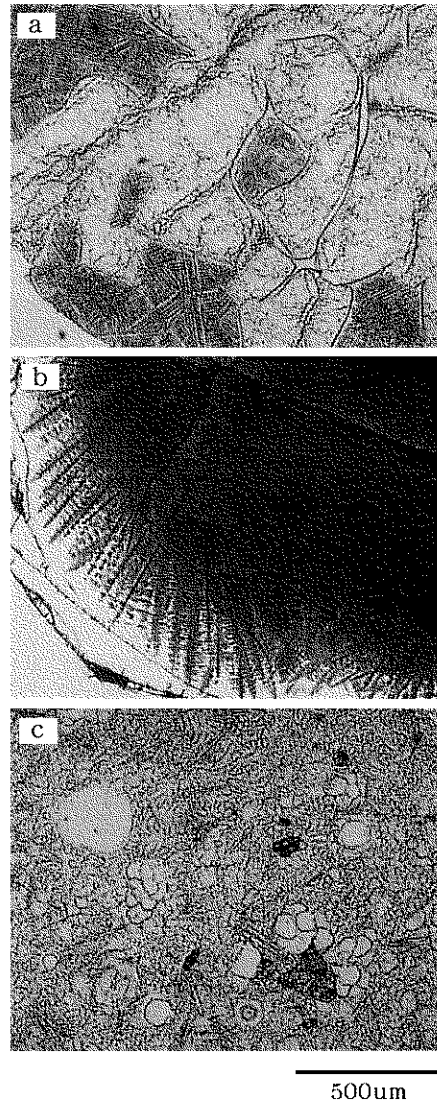


図2 シリカ（ SiO_2 ）系異物の形態的な特徴

から、ふし欠点の形成される温度域を推定することができる。また、図3には主に珪砂の不純物として含まれる重鉱物の偏光顕微鏡下での写真も示した（図3-f）。この図で、濃色～不透明な鉱物は電気石（tourmaline）である。珪砂の重鉱物として一般的なものであり溶解性は良い。いっぽう、透明鉱物は紅柱石（andalusite）である。後者は、比較的高温でも安定な難溶性鉱物であり、その含有量（通常は ppm

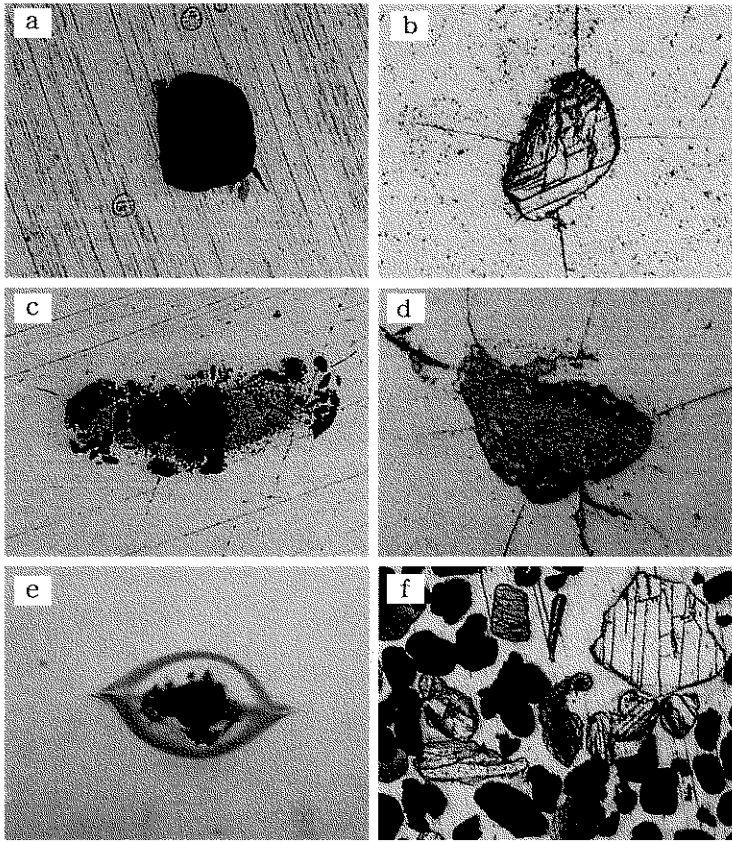


図3 代表的な異物と形態的な特徴

オーダ以下) や粒径分布に対しては溶解不良などのトラブルに十分に注意する必要がある。

表1の中で、溶解性が悪い異物(結晶相)には*印を付けたが、これらの異物はガラス製造における通常の操業(溶解不良などのトラブルのない最適状態)でも異物となる確率が非常に高いので、これらの相の混入に対しては、粗粒(一般的には $200\sim 300\mu\text{m}\phi$ 以上)の粒子の混入は避けるべきである。

3. 解析方法

3.1 光学顕微鏡による観察

ガラス中の異物の解析では、第一にガラス中

に流出した異物をそのままの状態を観察することが重要である。そのためには、低倍率の実体顕微鏡などを用いてガラス素地との反応状態や異物全体の観察を行う。特に、耐火物の一部が流出した場合や異物とガラス素地との反応状態を観察する場合には最も有効な方法である。また、下記に示す詳細な観察や測定である程度異物を同定できるようになれば、低倍率のイメージとの関係付けで比較的短時間で識別が可能となる。同じ系列の異物を統計的に解析する場合には有効な手法である。

異物が数 $100\mu\text{m}$ 以下で細粒であったり低倍率で結晶相が同定できない場合には、岩石鉱物学で通常行う薄片作製をして($30\mu\text{m}$ 程度の

薄さに研磨する), 偏光顕微鏡を用いて観察する。ガラス中の異物の多くは結晶質で光学的に異方体であることが多いので, 多式性, 消光角, 伸長性, あるいは屈折率などを測定して鉱物種をかなり正確に同定することが可能である。偏光顕微鏡を用いれば, 固溶体 (solid solution) や組成などもある程度の範囲で決めることができる。また, 上記に示したシリカ鉱物のように組成が同じでも結晶系が異なる場合には形成された条件や場所が異なるので重要なデータになるが, 微小粒子の場合には偏光顕微鏡によって同定することが最も有効である (表1のデータを参照)。ただし, 鉱物学や結晶学の専門知識が必要となる。表2には偏光顕微鏡で観察する項目と内容をまとめた。

3.2 X線回折装置による測定

ガラス中に含まれる結晶質異物の種類を同定するのに最も有効な方法は, X線回折 (以下にXRDとする) を用いて得られた回折線の 2θ 値とそれぞれの強度比を測定することである。ただし, この解析方法は, 異物がある程度の大きさでないと (少なくとも数mm程度), 測定できる量を確保できないことがあり, 粗粒な異物の解析に限られる。この解析方法では, 結晶相の同定からJCPDS標準データを用いて検索すれば, 大体の組成を知ることがもできる。

XRDの測定は, 非常に有益な情報を得ることができるが, サンプルを破壊してしまうため

に, 必ず事前に光学的に観察したり写真撮影をすることを勧める。

3.3 電子線マイクロアナライザーによる分析

数 $100\mu\text{m}$ 以下の微小な異物の組成分析を行うためには, 電子線マイクロアナライザー (以下EPMAとする) を用いることが有効である。この分析装置は, 原理的には走査電子顕微鏡の鏡筒に特性X線の検出器を装着したものであり, $1\mu\text{m}$ 以上の異物の組成をかなり精度良く定量分析することができる。

以下に記載するように, AZS煉瓦やアルミナ煉瓦の侵食相の場合には, 侵食部分の組成分析を行うことで, それらが形成された温度領域をある程度正確に推定できる。また, 異物とガラス素地との反応過程を知ることがも可能であり, 点分析, 線分析, 面分析あるいはデジタルマッピングなどを応用的に使用することも可能である。

通常の検出器にはBeのウィンドウが装着されており, Na~Uまでの分析しかできないが, ウィンドウに有機膜を用いたものや開放状態にすることで, B~Uまでの広い範囲で分析が可能となる。

3.4 その他

その他の解析方法としては, 熔融したガラス素地に問題となる異物を再現する実験や, 流出した異物を含むガラスそのものを再溶解して分解速度を調べる試験などもあり, これらのデー

表2 結晶質異物の偏光顕微鏡による観察項目と内容

観察項目	観察内容	偏光顕微鏡の状態	一般的な特徴
形態・形状	自形か他形かを識別する	開放ニコル	自形:反応相(2次的) 他形:初期相(1次的)
透過色	色から鉱物種や組成がわかる	開放ニコル	一般にFeやCrを含むと色が付く;クロマイトなど
屈折率	一般には相対的な屈折率から異物の屈折率を推定する	開放ニコル	焦点を前後にずらしてベッケ線の移動の方向で判断する
劈開の有無	規則的な割れ目を調べる	開放ニコル	劈開の数と方向や角度は鉱物相で決まっている
多色性の有無	偏光の中で方向によって透過色が変化するかを見極める	開放ニコル	赤:紅柱石、青:藍晶石などは難溶性鉱物
消光の有無と角度	直角に交差した偏光中の消光位と対角位の状態を調べる	クロスニコル	立方・正方・六方・斜方:直消光 単斜・三斜:斜消光
伸長性	鉱物が伸びている方向と光学的な特徴を調べる	クロスニコル 鋭敏色検板	光の相加と相減は鉱物種で決まっている
光学性	光軸が一軸か二軸か、光学性が+ (相加)か- (相減)かを観察する	クロスニコル コンデンサレンズ ベルtrandレンズ 鋭敏色検板	立方・正方・六方:一軸性 斜方・単斜・三斜:二軸性 相加と相減効果も調べる

タと上記の分析値などを総合的に比較して、操業条件と溶解性などの予測を行うことも可能である。場合によっては、これらの分析値や実験データを基にして、コンピュータによる3次元元素地流れシミュレーション技術を組み合わせることにより、異物の混入経路を溶解窯や清澄窯のかなり特定された場所まで推測することが可能となる。

4. 代表的な解析事例

4.1 煉瓦異物

図4は、熔融ガラス中に流出したAZS煉瓦からの侵食相起源の異物に対して、偏光顕微鏡による観察の結果を示している。これらの結果から、異物はジルコニア (ZrO_2) の粒状結晶とコランダム (Al_2O_3) の集合体からなり、AZS電鍍煉瓦の組織を残していることがわかる。さらに、煉瓦の Al_2O_3 成分に富むガラス相がソーダ石灰組成のガラス素地と反応してネフェリン ($NaAlSi_3O_8$) を形成していることもわかる。このような組織を示す異物は、AZS

煉瓦が熔融ガラスあるいは雰囲気との反応によって煉瓦の組織を残したままガラス相に混入した可能性が極めて高い。上記の異物に対して反応相の部分でEPMAによる組成分析により明らかにバナジウム (V) 成分が検出される場合には、重油バーナを使用した溶解窯の例では、素地面よりも上で溶解雰囲気とAZS煉瓦との反応相である可能性が考えられる。

したがって、溶解窯の内部でAZS煉瓦の使用部分を調べて、また後に示すように侵食ガラス相の組成分析による分類によって、異物が形成された温度をかなり正確に把握することができる。

4.2 煉瓦侵食相

失透による異物を含めて、結晶質の異物は、組成や結晶状態の観察、あるいは組織的な特徴から発生原因や形成条件などを推測することが可能である。しかしながら、非晶質の異物は、形態的特徴が乏しくその原因を推定すること困難であった。

加藤他²⁾は、流出する非結晶質の異物（ふし欠点）の組成分析を行い、それらが溶解窯のど

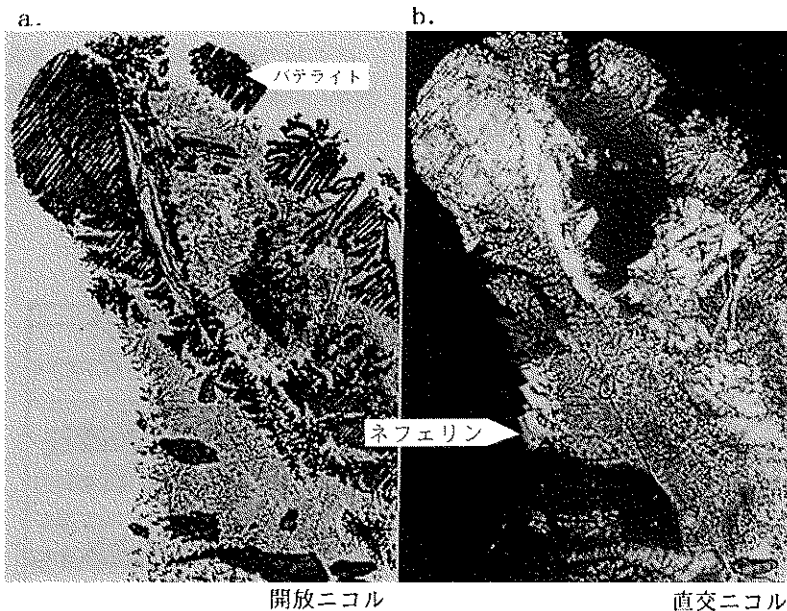


図4 AZS煉瓦の侵食相起源の異物を構成する結晶相

のような場所から混入したのかを明らかにした。図5は、ふし欠点の組成的な特徴 (ZrO_2 と V_2O_5 の有無) から、それらの発生場所を大まかに特定するための手法を示している。この方法に従えば、重油バーナを用いたソーダ石灰組成のガラス溶解窯ではどの部分から異物が混入したのかを大まかに推測することができる (例えば ZV タイプは素地面上の AZS 煉瓦の侵食相であり、00 タイプは素地面下のアルミナ系煉瓦の侵食相)。

さらに、加藤他²⁾は、ソーダ石灰組成のガラス溶解窯で一般的に使用されているアルミナ・ジルコニア煉瓦 (AZS 電鍍煉瓦) とアルミナ煉瓦 ($\alpha\beta$ アルミナ電鍍煉瓦) を用いて、白金坩堝内でそれらの煉瓦の溶解試験を行い、さらに煉瓦とガラス素地との反応相の組成的な特徴を任意の温度に対して系統的に調べた。その結果、これらの侵食相と温度との間には密接な相関が見られることがわかった。

図6は、 $\alpha\beta$ アルミナ煉瓦とソーダ石灰組成のガラスとの反応相の異なる温度に対しての Al_2O_3 -CaO の2成分系での組成変化を示している。図の中で、 Al_2O_3 含有量の低い領域は煉瓦から離れた部分での反応相の組成を示し、いっぽう含有量が高い領域は煉瓦に非常に近接

した部分での反応相の組成を示している。この図から、ふし欠点のような反応相に対して CaO と Al_2O_3 の含有量がわかれば、それらが形成された温度を推測することが可能であることがわかる。また、異物が熔融されたガラス素地に混入した後に長時間滞在して組成が拡散して変化する場合においても、 Al_2O_3 の含有量が高い領域ではそれらの組成変化は同じトレンドに乗っているため、異物が混入してからある程度熱拡散したものであっても形成された温度を推定することは可能である。

以上の解析を行うことによって、流出したふし欠点の組成分析値から、それらが混入した場所を溶解窯内部で正確に知ることが可能になる。さらに、流出した異物のガラス中での幅方向や深さ方向の位置を測定して、コンピュータによる3次元元素流れシミュレーションのトレーサー解析を行うことによって侵食部分をピンポイントで特定することも可能になる (加藤他²⁾を参照)。

上記の相平衡学的な解析方法は、AZS 煉瓦の侵食相の解析にも適用でき、図7に示すようにふし欠点の内部にバテライトの2次結晶の有無と Al_2O_3 と ZrO_2 の含有量との相関から形成された温度を推定できる。

ガラス中の異物は、基本的には異物と熔融ガ

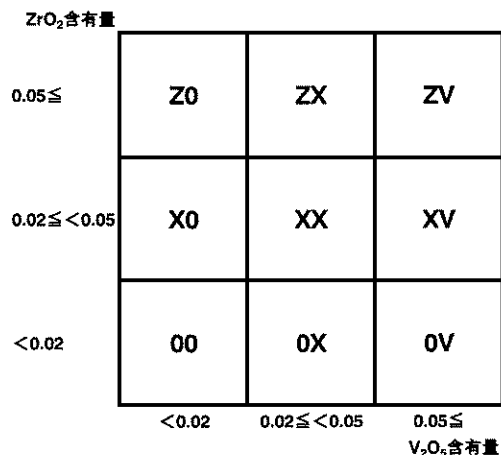


図5 ZrO_2 と V_2O_5 の含有量に基づくふし欠点の分類

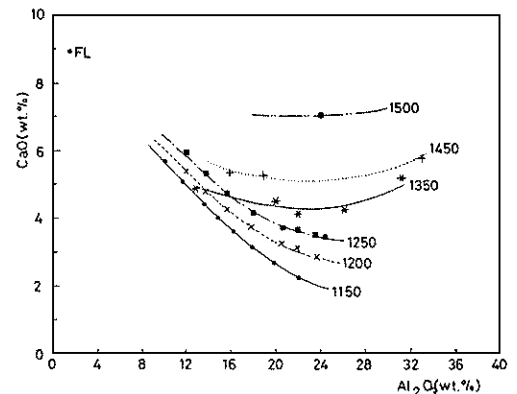


図6 アルミナ系煉瓦侵食相 (ふし欠点) の Al_2O_3 -CaO 相関図

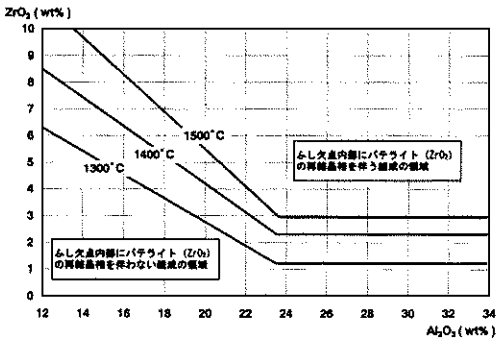


図7 アルミナ・ジルコニア系煉瓦侵食相（ふし欠点）の Al_2O_3 - ZrO_2 相関図

ラスとが長時間接するため、相平衡に近い状態にあると仮定できるので、相平衡論的な解析に基づけば大部分の異物の解析とそれに基づいた対策が可能になると考えられる。

5. ま と め

ガラス中の異物の解析とそれに基づいた対策は、おもにガラス建材用のソーダ石灰組成の板ガラスだけでなく、食器や情報電子用に用いられる種々の品質のガラスにおいて重要な位置づけにある。また、製造方法の違いによっては、

従来では流出しなかった異物に関して、形成メカニズムの解析と発生原因の究明、およびそれに基づいた対策方法を見いだすことも必要となっている。

ガラス中の異物の解析においては、分析・評価する側の技術情報だけでなく、使用する原材料から製品の保管に至るまでの製造工程全体に関する状況や条件の把握も大切である。また、異物の対策においては、得られた結果を製造や開発側と試験評価の側が理解し合って、具体的な対策を立てることが必要となる。

試験評価をする側として大切なのは、得られた技術情報に現場の情報を加えることで、初めて実用的に対策に結びつく情報になることを常に考えておくことが必要である。

参 考 文 献

- 1) Clark-Monks, C. and Parker, J. M. "Stone and cord in glass" Soc. Glass Technol. Sheffield, 200p, 1980.
- 2) 加藤紘一・酒井千尋・浅井貴弘「素地流れを考慮した板ガラス欠点の解析」セラミックス協会 三支部講演会（岡山）予稿集, 31-33, 1989.