

# 融体物性プロジェクト「ニューガラス高温物性の評価方法の標準化」を終えて

京都大学化学研究所

横尾 俊信

## Project on properties of high-temperature glass melts 「Standardization of measuring methods of high-temperature properties of new glasses」

Toshinobu Yoko

*Institute for Chemical Research, Kyoto University*

### プロジェクトの目的と概要

(社)ニューガラスフォーラム (NGF) が中心となり、7 大学、10 企業、4 国立研究機関の参加を得て、通産省プロジェクト「ニューガラス高温物性の評価方法の標準化」が平成 10 年 4 月にスタートしてから 3 年が経過し、平成 13 年 3 月末をもって終了した。本プロジェクトの最終目的はその成果の国際標準規格化であり、メンバーが一丸となってその目的に向かってこの三年間邁進してきた。その他にも、このプロジェクトは、産官学が連携したガラス業界の Precompetitive Research として位置づけられるという点で重要な意味を持つ。今後、フラットパネルディスプレイ用ガラスを始めとするニューガラスに対する技術的要請はますます厳しさを増し、かてて加えて、少量多品種生産への対応、エコロジー的対策も避けて通れない

状況にある。これらに対処し、国際競争力を高めるためには、高温ガラス融体の正確な物性値を用いてのシミュレーションによる炉の設計、操業の管理に頼る以外にない。しかしながら、1000~1600℃の高温領域でガラス融体の多くの基礎物性値を測定することは一企業の努力の限界を超えているし、無駄である。そこで、Precompetitive Research の登場ということになる。これにより、総経費の削減はもとより信頼性の高い物性値が一度に得られるという多大のメリットが生じる。開発対象とする物性の評価技術の選択は企業側の観点からなされ、その実際の開発は大学側が担当した。また、今回採用された標準ガラス試料は表に示すように 2 つの組成を除いて全てガラス会社が現在製造している実用ガラスであることも本プロジェクトの特筆すべき特徴の一つである。対象とした具体的なテーマならびに中心となった担当者（所属）は次の通りである。

〒611-0011 宇治市五ヶ庄  
京都大学化学研究所 無機素材化学 4  
TEL 0774-38-3130  
FAX 0774-33-5212  
E-mail: yokot@vidrio.kuicr.kyoto-u.ac.jp

- 高温領域におけるガラスの粘度の評価技術 松下和正 (長岡技科大)
- 高温領域におけるガラスの体膨張率の評価技術 松下和正 (長岡技科大)
- 高温領域におけるガラスの熱伝導度の評価技術 太田弘道 (茨城大)
- 高温領域におけるガラスの比熱の評価技術 小松高行 (長岡技科大)
- 高温領域におけるガラスの電気伝導度の評価技術 山村 力 (東北大)
- 高温領域におけるガラスの表面張力の評価技術 森永健次 (九大)
- 高温領域におけるガラスのガス溶解度の評価技術 今川 宏 (東洋大)
- 高温領域におけるガラスのガス拡散係数の評価技術 山村 力 (東北大)
- 高温領域におけるガラスの酸化還元電位の評価技術 前川 尚 (愛媛大)
- 高温領域におけるガラスの構造の評価技術 横尾俊信 (京大)

表1 標準ガラスの略称と組成 (wt%)

略称 成分	MFL ガラス	ONRI ガラス		SLS ガラス		HR ガラス	BD ガラス	LE-30 ガラス	TVP ガラス
	配合	配合	分析	配合*	分析*	配合	配合	配合	配合
SiO <sub>2</sub>	70.9	72.5	72.01	74.0	75.0	80.4	70	58.0	60
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						13.1	14	5.0	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.6	1.5	1.84			2.3	5	15.1	3
Na <sub>2</sub> O	13.3	13.5		16.0	16.2	4.2	7	1.2	8
K <sub>2</sub> O	0.7	0.5				0.02	2	0.8	6
Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O			13.69						
MgO	3.9	2.0	2.21					8.8	Tr.
CaO	8.8	10.0	10.19	10.0	9.31			1.2	Tr.
SrO									8
BaO								1.0	9
CaO+BaO							2		
ZnO								6.0	
PbO								1.0	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5		0.05			0.03			<0.06
TiO <sub>2</sub>	0.04								Tr.
ZrO <sub>2</sub>									2
SO <sub>3</sub>	0.2								
F								0.2	
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.5							
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>							0.07	0.1	Tr.
NiO									<0.02
CoO									<0.02
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>									Tr.
MnO									Tr.
ガラス組成 系列	ソーダ石灰系					硼珪酸塩系		アルミ ノ珪酸 塩系	TV パネ ルガラス

配合は原料の配合組成あるいは管理組成を示す。

\* mol%による表示

表2 標準ガラスの提供先

標準ガラスの略称	提供元	備考
MFL ガラス	日本板硝子株式会社	自動車用緑色フロート板ガラス
ONRI ガラス	大阪工業技術研究所	JICA の国際協力事業で作製された光学グレードのガラス
SLS ガラス	HOYA 株式会社	標準ガラスとして作製された SiO <sub>2</sub> -Na <sub>2</sub> O-CaO 系ガラス
HR ガラス	旭テクノグラス株式会社	硬質食器用ガラス
BD ガラス	日本電気硝子株式会社	魔法ビン用ガラス (Thermos)
LE-30 ガラス	HOYA 株式会社	基板用ガラス
TVP ガラス	オランダ Philips 社	テレビ用ブラウン管ガラス

## 開発した評価技術の成果

1000~1600°C の高温領域でのガラス融体に対して対象とした諸物性の評価技術の成果について簡単に述べる。

**【体膨張率の評価技術】** 1600°C の高温まで ±0.2% の精度で密度を測定する技術を確立した。10<sup>3</sup> Pa s 以上の高粘度の融体および揮発性の高い成分を含む融体に対する測定の困難性の原因についても明らかにした。

**【粘度の評価技術】** 精密機械工学の最近の進歩を存分に利用した白金球引上げ法により、測定範囲が 10<sup>-3</sup> Pa s ~ 10<sup>4</sup> Pa s と広く、しかも  $\Delta \log \eta = \pm 0.2$  以下と極めて測定精度の高い粘度評価技術を開発した。

**【熱伝導度（熱拡散率）の評価技術】** 500~1400°C までの高温でしかも粘度の高いガラス融体に対して有効な測定法を新しく開発した。融体に入った白金坩堝の底面からレーザーパルス照射する、レーザービームの均一化などの改良により高温まで高精度で測定することが可能となった。

**【比熱の評価技術】** Perkin Elmer 社製の市販の熱流速型 DSC 装置を用い、1500°C の高温まで高精度で測定する方法をほぼ確立した。特に、エイジングの必要性を明確にし、高精度で測定するのに最適な昇温プログラムの提案を行った。精度は 2% 以内である。

**【電気伝導度の評価技術】** 交流法 2 端子法お

よび 4 端子法について 1600°C までの高温ガラス融体の電気伝導度測定装置および測定セルの設計・試作を行い、誤差の要因を詳細に検討し、0.5% 程度の確度で測定が可能であるという見通しを得た。

**【表面張力の評価技術】** リング引上げ法にさまざまな改良を加えて 1600°C の高温まで ±0.7% の高精度で表面張力を測定する技術を確立した。また、物性の測定は粘度の大きさによって制限を受けることを鑑みて、粘度の大きさに応じた測定法を採用すべきであることを改めて提案した。10<sup>1</sup> Pa s 以下の低粘度の融体の表面張力測定にはリング引上げ法が有効であるが、それ以上の高粘度のガラスの表面張力を評価するには不適であり、新たに静滴法の開発も試みた。基板の材質、測定雰囲気などについて詳細に検討した。また、清澄剤の含まれているガラスの測定は一般に難しいことも明らかにした。

**【ガス溶解度の評価技術】** QMS を備えたガス分析装置を開発し、ガラスに溶解している各種ガスの溶解度を決定する評価技術をほぼ確立した。その際、放出ガス分析の基礎となる校正法について入念に検討を加え、本質的に異なる二つの校正法、ガスリーク法と標準物質による化学的な校正法、を採用し、両者に良い一致と再現性を確認した。それに基づいて、これまで行われてきた測定法の不備を明瞭に示した。

**【酸化還元電位の評価技術】** 微分パルスボルタンメトリー法により約 1500°C という高温のガ

ラス中に溶解している酸化還元種の酸化還元平衡を評価する技術を確認し、アンチモン及び鉄イオンに適用してその有用性を確認した。また、融体中の酸素活量の測定を目指して酸素センサーの試作を試み、良好な再現性、精度を達成した。

【構造の評価技術】 高温 X 線回折装置を用いて 1600°C の高温までガラスの構造を評価する方法を確立した。分子動力学法の併用は構造の解釈に非常に有効であることを示した。ただし、含まれる元素が非常に多い、あるいは原子番号の小さな X 線に対して散乱強度の小さな元素が多く含まれる場合には、限界がある。

## 主な国際活動

これまで行なった主な国際的な活動と外国における状況について紹介する。まず、1999年6月下旬にチェコのプラハで開催された ICG/TC-18 委員会 (Properties of Glass Forming Melts) に出席した。ICG/TC-18 委員会 (委員長: オランダ TNO の R. Beerkens 教授, 副委員長: 米国アルフレッド大学の T. Seward 教授および筆者) は、当該プロジェクトの成果の国際標準化を推進するために非常に重要な“架け橋”である。この委員会の今後の活動方針の一つとしてラウンドロビテスト (RRT) の実施が決定された。RRT 用の標準ガラスとして、(1)大阪工業技術研究所所有のソーダ石灰ケイ酸塩ガラス (ONRI ガラス)、(2)オランダフィリップス社の TV パネルガラス (TVP ガラス) の二種類が選ばれた。また、対象とする物性として(i)酸素燃焼において重要なフォトン熱伝導度と(ii)最も基本的な物性である密度と体積膨張係数が選ばれた。それぞれの物性に対して日本を含めて世界 5 カ国の研究者が参加し、世界的規模でラウンドロビテストが開始されることになった。

プラハでの委員会出席の後、ヨーロッパの代表的なガラス業界のコンソーシアであるドイツ

の HVG (The Research Association of the German Glass Industry), オランダの TNO (Institute of Applied Physics: 民間の出資によるガラス研究機関) を視察する機会を得て訪問した。HVG では H. A. Schaeffer 教授, TNO では R. Beerkens 教授にそれぞれの国におけるコンソーシアムの組織ならびに活動状況を詳細に説明していただいた。Precompetitive Research の部分は徹底してコンソーシアムが請け負い、大学の研究者を取り込んで効率的で質の高い研究成果をあげているとのことであった。特に、TNO はドイツおよびアメリカとの共同研究も実施しているとのことであった。その 4 ヶ月後、今度は米国のアルフレッド大学に設置されている産官学のガラス研究機関である CGR (The NSF Industry-University Center for Glass Research) を訪問する機会も得た。アルフレッド大学ではセラミックス学科があるためスタッフが充実しており、研究の実施は主としてアルフレッド大学で行われているとのことであるが、一部の研究はロシアの O. V. Mazurin 教授の研究所が請け負っているとのことである。以上のように、欧米では国内のみならず国際的なコンソーシアの形成がガラス溶融プロセスの分野において既に進行しているという感を強く受けた。

残念ながら、現在日本のガラス製造業にはこのようなコンソーシアムは存在しない。しかしながら、冒頭で述べたようにガラス会社一社が単独で基礎研究、開発研究、製造を全て行うという時代は明らかに終焉に至ったように思える。冒頭で指摘したように、それでは効率が悪い上に対応スピードが遅く、国際競争に後れをとることになる。本プロジェクトではあったが、そのプロトタイプと見なしてよいのではないかと思われる。産官学が協力してガラス関係の基礎研究を専門に行う日本版コンソーシアムの設立が早急に望まれる。

2000年5月にオランダのアムステルダムで

開催された TC-18 委員会において RRT の結果の比較検討がなされた。フォトン熱伝導度の方はエントリーしたほとんどの研究グループが結果を報告していたが、密度の方の報告数が少なく、次回の委員会で決着をつけることになった。

2001 年 7 月エディンバラで開催された委員会においては結果がほぼ出揃い、Beerkens 委員長より報告された。まず、フォトン熱伝導度についてであるが、 $2\mu\text{m}$  より長波長の領域ではかなり良い一致が得られたものの、 $0.8\sim 2\mu\text{m}$  の領域では吸収スペクトルに 2~3 倍もの大きな相違がみられた。また、密度に関しては  $800^\circ\text{C}$  以下の温度領域ではかなり良い一致が見られたが、 $800^\circ\text{C}$  以上の高温では各グループによってばらつきが大きくなり、密度の値そのものの差は小さくとも、熱膨張係数で見ると 2~3 倍もの大きなバラツキがみられた。最も

簡単と思われていた熱膨張係数の測定でも大きな相違が生じたということに、高温融体の物性測定の困難さを再認識することになった。この結果をうけて同委員会では各研究者にデータを一度戻して各自のデータをもう一度分析してもらい、相違の原因を徹底的に究明しようということになった。かなり時間のかかる RRT となりそうであるが、“信頼性のあるデータは一夜にして得られず”ということである。

## おわりに

各担当委員の粉骨砕身の努力により当該プロジェクトとしては目標としていた成果が得られた。ここに改めて当該プロジェクトを陰に陽に支援していただいた関係各位に感謝の意を表したい。