

ガラス製造プロセスの研究開発動向： 融体物性研究とシミュレーション技術の展開

旭硝子(株)硝子・セラミックス領域研究所

田中 千禾夫

R&D Trends in Glass Manufacturing Processes: Developments in Glass Melt Properties and Simulation

Chikao Tanaka

Glass & Ceramics Research Laboratory, Asahi Glass Co., Ltd.

ガラスの製造プロセスを科学的に理解し、効率的かつ合理的なプロセスを設計し、これを最適な条件で操業することで、効率的・経済的かつ環境調和的にガラス製品を製造することはガラス産業界の長年の要望であり目標である。技術の空洞化の憂慮される中で、この共通の目標に向けて、製造プロセス技術の研究開発はハード技術とソフト技術とを融合する形で推進される傾向にあり、ハード面での現場技術の深化・定着とソフト面での現場技術の本質への立脚との両条件が相まって課題に対応することが望まれている。そのためにインターフェイスとして計測技術・評価技術の充実が重要である。

ガラス産業界はこれまで製造技術情報の交換に関して比較的に閉鎖的であり、企業・国家を越えて技術を切磋琢磨する機運に欠けていた。従って、今後、この分野で共同で技術を開発して行く上で、競争前段階分野（precompetitive area）の認識を形成し、共有すべき科学・技術

の内容を明確にする過程が必要である。相互の活動結果を利用し合うことで重複を避け、研究開発の効率化を計ることが究極の目的であるにしても、相互のデータを読み替えるには標準化が必要であり、過渡過程としてラウンドロビンテストのような場を通じて各所での研究結果の集大成も必要と考えられる。昨年度ニューガラスフォーラムのもとに発足した「ニューガラス高温物性の評価方法の標準化」のプロジェクト（以下、「高温融体プロジェクト」）のテーマは、問題に対する共通の道具（測定技術）を準備することを目的とし、本来 precompetitive な性質を有するため、情報交換の壁を打破するのに格好なアイテムと考えられる。

従来、学界のガラス研究における関心は材料に新機能を発現させようとする応用面と構造論の切り口としての基礎面とにあり、製造プロセスに対する技術面からの研究は少なかった。従って、主題とするガラス製造プロセスに関する研究は産業界の自己問題として企業内部の自助努力ないしは産業からの要請を学界に受けて頂く形で構成されたコンソーシアム（consortium）を通じて行われていたのが実状である。

世界各国で組織されているガラス製造プロセスに関係する産学官の共同機関には以下のようなものが挙げられる¹⁾。

Center for Glass Research [CGR] (USA),
British Glass Technology [BTG] (UK),
Huettentechnische Vereinigung der Deutschen Glasindustrie [HVG] (DE),
Stazione Sperimentale del Vetro [SSV] (IT),
Glasforsknings-institutet [GLAFO] (SW),
TNO Institute of Applied Research [TNO-TPD] (NE)

92年に日本硝子製品工業会を事務局に発足したガラスプロセス研究会〔GPF〕の活動は我が国におけるその嚆矢であり、昨98年ニューガラスフォーラムの下に発足した「高温融体プロジェクト」も同類に属する。

また、国際ガラス会議〔ICG〕は産学のミキサー役を果たしてきており、ガラスの融体物性および製造プロセスのシミュレーション技術についても、TC-12 (Gases in Glass), TC-18 (Properties of Glass-Forming Melts), TC-21 (Modeling of Glass Melt) 等の技術委員会の活動の中で取り上げられているが、現状の活動はサロンのでありラウンドロビンテストの実施の域にとどまっている。

ガラス製造プロセスのシミュレーション技術の動向

ガラス融体の関与する熔融から成形に至る製造の全過程でシミュレーション技術は広く利用されている。製造に直接関係することから産業側での開発が盛んであるが、ノウハウとの関係で公表されている報告は一般的・定性的なものに限られている。産業側の関心は、省エネ・環境保全に関係してタンク窯内部の熱・流れ現象の解明によってプロセスの設計と操業条件の最適化を計ることと融体中での気泡等の欠点の挙動を推察することで製品品質・歩留の向上を計るヒントを得ることとにある。

熱・流れ特性については各企業・機関のレベルでかなりの完成度を有するシミュレーションが行われている。それぞれの特定の場の問題に対して解かれたものであり、各種の Fitting Parameters の調整により実績との対比が進められているが、個々の入力データの妥当性等についてはあまり議論されていないのが現状である。

ICG の TC-21 のシミュレーション技術委員会で行われたラウンドロビンテストの結論では、原料バッチ山の取り扱いを除いて参加各機関の計算結果はよく一致しているとされており、結果の差異は入力として用いたガラス融体の物性値の如何によるとされた²⁾。シミュレーションに関する報告の数は多いにもかかわらず、モデル構築上の仮定や入力データの詳細が明らかにされていない場合が多く、計算結果の議論は各報告内での比較に止まっている。この状態から脱却し科学的な議論の場に載せるためには基盤情報の整備が必要である。

シミュレーション技術開発は、物理的現象（熱移動・物質移動）から環境・品質を含めた化学的現象へ広く展開する動向にある。物理的現象については、燃焼空間とガラス浴の連成、過渡現象のモデル化、三次元化という形でモデルの精緻化が進められている。また、化学的な現象、例えば、バッチ山の現象や欠点異物（気泡等）のタンク内での挙動を取り込むことで、品質を評価する各種の評価指数の提案がなされるに至っている。

シミュレーション技術における課題への対応は現在サブモデルの充実の形で進められている。例えば TNO では、バッチの溶解、蓄熱室での熱交換、燃焼空間、ガラス素地の循環、チャンネル・フォアハース、均質化、気泡の除去（清澄）、炉材の侵食等のターゲットが明確な現実的なサブモデルを構築している³⁾。新しいプロセスとしては、酸素燃焼、電気熔融、バブリング等が取り上げられている。また、品質との絡みでは、泡層、固体粒子（珪砂・耐火物）

の融解、酸化還元、溶存ガス、化学平衡等のサブモデルが、製品品質の指標技術としては、粒子の軌跡追跡（滞留時間、品質指数）、気泡の変成（成長・収縮）等のサブモデルが構築されている。

各社・各機関ともにこのようなサブモデルの列举・品揃えを完了し、プログラム技術上の問題はかなり解決されているように見受けられるが、もっともらしいが未確定のメカニズム・データに準拠しているという弱点を有するようになる。また、特定・個別のケースに対する社内ないしは機関内でのプログラムの開発が中心であるため、報告が結果中心で途中の手順が不透明であり、技術の共有化を妨げている。

ガラス融体物性測定技術の動向

一般的な測定技術は金属融体の物性の測定の道具として1960年代に完成している。測定の対象をガラス融体にした場合には、高粘性等のガラス固有の性質とより高温でのデータの要求の条件が加わり困難性が増すにも拘わらず、以後測定方法についてあまり議論されないで今日に至っている。

ガラス融体の物性測定技術に対する現時点での課題は、ニューガラスを対象にすることに伴う従来にない厳しい条件（例えば高温）への対応と測定結果（データ）の客観性の確認とにある。客観性は計り合わせを含めた標準化により達成されるもので、国際的・企業間的にdomesticな技術から共有できる科学への脱皮の第一歩となる。

上述のように、ソフト技術の進展に比べ仮定を裏付けるようなハードなデータが不足しているのが現状であり、従って現在はより正確な物性の測定（more accurate property measurement）へのニーズがより精緻なモデルの構築（more sophisticated computer modeling）に優先すると言われている⁴⁾。

高温融体プロジェクトで取り上げられている

各物性は、上述のガラス製造プロセスのシミュレーションを進めるに当たって重要なものである。以下に、その工学的意味と測定方法の標準化とについて簡単にコメントする。

1) 粘性：

広い粘性範囲全域での測定が求められている。一つは、高温での溶解を必要とするニューガラスの製造に対応するための1500度以上の高温における測定技術であり、他の一つは転移温度域近傍で使用されるガラスの緩和現象解明の為に高粘性状態での測定技術である。標準ガラスによる計り合わせ等、国際的な標準化へのステップが必要とされる。

2) 密度：

窯内の対流素地流れを決定する重大ファクターであるにも拘わらず、融液の熱膨張係数を議論するに足る精度（小数点以下第3位）での測定については厳密な報告がなされていない。今回検討の白金二球法は精度の期待できる方法なので、これを機に標準化の議論の進展が望まれる。なお、最近CCDカメラ技術・画像処理技術の発展に伴い微小液滴の形状測定からこれを求めるsessile drop法等も検討されており⁵⁾、測定方法の間のデータの突き合わせが必要となろう。

3) 表面張力：

気泡の収縮や破裂、泡層の消長挙動等を理解する上で重要な物性であるのに拘わらず、ガラス融液での測定については従来信頼の置けるデータに乏しい。今回検討のリング引き上げ法の他にも、各種の方法が試みられてきているが、標準化の動きは見られておらず、今後の動向に注目したい。

4) 電気伝導度：

電気溶融窯の設計という観点から商用周波数での交流電気伝導度は広く測定されており、各研究者が測定したガラス群内での数値の議論はされているが、熔融状態における測定の方法や精度について、研究者間の照合（標準化）の手順が取られていない。

5) 熱伝導度：

ガラス融体のような半透明液体の高温での熱伝導度の測定標準化の第一歩は厳密に伝導伝熱の寄与分を分離評価することであるが、そのような測定はほとんど行われていない。一方、工業的な場での熱伝達を扱う立場からは放射の寄与も含めて評価することが求められるが、これについては近赤外域の光吸収を分光学的に求めることが Mazurin ら⁶⁾等により進められているので、その結果をも考慮し、高温ガラス融体での有効熱伝導を推算する手法を確立することが望まれる。融体物性としては、高温における伝導伝熱と分光透過率の両測定技術の標準化が求められることになる。

6) 比熱：

最近でも地球科学的な関心から融体の高温比熱が計られたりしているが、製造技術的に必要な精度の値はガラス組成からの計算によりかなり正確に与えられる。測定方法が古典的な落下式熱量計から簡便な DSC (示差走査熱量測定) に移行しつつあるので、この方式による高温比熱の測定の標準化を進めることに意義がある。プロセス工学面からは原料バッチの溶解過程で熱現象の解明・モデル化への関心が高いので、溶解熱量、バッチの反応熱等を含めた熱力学量の測定技術への展開が望まれる。

7) ガス溶解度・拡散係数：

ガラス製品は透明体なので、製造過程で残存する気泡等の欠点は重大な問題となる。その挙動を考える上で熔融ガラス中に含まれるガスに関するデータは重要である。ガラス融体中に含まれるガス量およびその平衡量(溶解度)の測定については、ICG/TC-14 でもラウンドロビンが行われ、参加の研究者の間の結果の差異が大きいことが確認されている⁷⁾。溶存ガスの測定方法は多様であるが、高温融体プロジェクトでの高温真空抽出法による取り組みは標準ガスによるキャリブレーションを含み、測定方法の標準化と言う観点からの配慮のなされたものと考えられ、今後の世界規模で行われるであろう

計り合わせに有力な説得力のあるデータを提供することが期待される。

ガラス融体中でのガスの拡散係数の測定データはヘリウム等の移動の速いガスに限られており、工業的に関心の深い酸素・窒素・炭酸ガス・アルゴン・SO₂ ガス等について信頼の置ける測定方法とそれによるデータの採取とが望まれている。

8) 酸化還元電位：

ガラス融体の電気化学的な測定については特にドイツで進んでいる。測定に用いる電極等にノウハウがあるとされるが、標準ガラスについての計り合わせを通じて国際標準化の時機の到来は近いものと思われる。なお、産業側では製造プロセス途上におけるガラス融体の酸化還元程度の指標として、酸素活量の測定法についても標準化の要望が強い。

世界の研究開発動向の共通性

各国の産業界の性格が異なるために、ガラス製造プロセスに関する共同研究の推進には若干の差異があったように思われる。すなわち、ヨーロッパでは同業者の結束が強く技術情報の交換が進んでおり共同で要素技術の拡充に努めてきた、アメリカでは起業家の精神が主導で省エネを狙いに新しいプロセスの開発面から対処されてきたのに対して、日本では経済性・合理性追求の形で企業ベースで技術改良が推進されてきており情報の開示度が低かった。しかし、最近では「要素技術志向のアメリカ、プロセス開発志向のヨーロッパ」と逆転の観を呈しており、我が国においても要素技術・プロセスの両面からの開発が芽生えつつある。結果として現時点では世界の研究開発の目標と水準はかなり一致したものになっている。

シミュレーション技術についても、アメリカでは実際的なコントロールツールとしてより良き操業条件の探索に、ヨーロッパでは要素現象の把握ツールとして欠点発生源の診断法の確立

に主眼がおかれてきたように見えるが、現在では、我が国の産業界も含めて世界的に「槽窯品質の向上のためのシステム構築」が共通する目標となっているように感じられる。このように、ガラス製造プロセスに対するシミュレーション技術の有効性が広く認められるようになった現在、今後のニューガラスの製造技術開発には信頼の置けるデータと検証されたメカニズムとに基づいてシミュレーション技術を駆使することで新しいプロセスを構築するという手順が一般的になって行くものと思われる。

このように各国の問題意識とアプローチの方法が共通してきているので、国際的な研究協力の機運は世界的に盛り上がりつつあると言えよう。98年7月に開催されたCGR-GPFの会合におけるまとめとして議長のSeward IIIは国際的な共同研究の可能性ある分野として、Glass Melts Properties, Environment, Bubble/Refining, New Melting Technology, Effects of Water等を挙げている¹⁾。中でもGlass Melts

Propertiesの分野においては、その必要性和precompetitiveな性質から広く各界に受け入れられ、情報交換に始まる実りある共同研究への道が近い将来に開かれるものと期待される。

参考文献

- 1) 吉井純行 : New Glass, 13[4] 66-69 (1998).
- 2) W. Muschick and E. Muysenberg: Glastech. Ber., 71[6] 153-156 (1998).
- 3) R. Beerkens: Glastech. Ber., 71[4] N35-47 (1998).
- 4) M. Cable: J. Am. Cer. Soc., 81[5] 1083-1094 (1998).
- 5) A. Kucuk et al.: Ceramics Transactions, Vol. 82, Advances in Fusion and Processing of Glass II, Am. Cer. Soc., pp. 287-298 (1998).
- 6) O. Prokhorenko and O. V. Mazurin: Ceramics Transactions, Vol. 82, Advances in Fusion and Processing of Glass II, Am. Cer. Soc., pp. 323-333 (1998).
- 7) 今川 宏 : New Glass, 11[1] 6-10, (1996).