

ガラス溶融条件と品質

旭硝子株式会社

田中 千禾夫

Melting Conditions and Quality of Glass

Chikao Tanaka

Asahi Glass Co., LTD

1. 緒論

ガラス製造において製品品質の作り込みは最重要課題である。ガラス溶融プロセスの目標は効率的に所定の製品を製造することにある。ここでは、品質と量産の両立を目指すガラス溶融条件について私見を記す。

まずガラス製品への品質要求をガラスの特徴から考える。ガラスは色々な成分を取り込める過冷却液体であり、本体と異なる相の物質を含むこともある。例えば、ガラス中の固体は結晶化ガラスとして商品化される一方、失透という欠点になる。意図的に異なる組成相に分離させた分相ガラスは特殊機能を発現する材料を生むが、組成の異なるガラスの混入は脈理欠点となる。気体はガラス中に溶解して潜在するか気泡の形で顕在化して欠点となるかである。

またガラスは透明なので、バルク体内部に存在する異相も検知され欠点となる。特に表面に存在する場合は目に付きやすく重欠点となる。

ガラス溶融プロセスは調合、溶解、清澄、コンディショニングの工程よりなるが、その課題は「透明溶媒中の異相」の消去にあり、各工程

には以下の機能が期待される。

調合：均質な原料混合体(バッチ)を作製し、異相の生成・残存を抑える。

溶解：加熱によりガラス化反応を進行させ未溶融物が残らず均質なメルトを作る。気泡を効果的に消滅させる条件を備えたメルトを次工程に供給する。

清澄：気泡の除去が本来の機能であるが、脱ガスによる過飽和ガスの解消や浮上気泡による融液の均質化も進行する。

コンディショニング：スターラー等を用いた機械的な攪拌により組成的・温度的な均質化を図り、成形に適合する粘度のメルトを成形工程に供給する。

2. ガラス品質に影響を与える与件的因子

溶融条件は狭義には溶解・清澄工程での制御因子を指し、用いられる原料や溶融炉は前提条件として与えられ、現場技術者にはプロセス条件設定の自由度だけしか残されないことが多い。品質改善は材料や設備の設計的要素も考慮して総合的に進めるべきである。

2.1 調合原料（材料設計的要素）

ガラス原料バッチの調製過程は、組成、原料構成、混合の三要素からなる。

ガラス組成：ガラス組成は商品特性の要求を

満たすように設計されるが、その段階で製造しやすさの条件を加味する必要がある。

原料構成：原料バッチを構成する各原料の銘柄、粒度、純度等を選択する。溶融促進剤、清澄剤等の助剤の選定、カレット率の決定も重要である。

混合：古来、「混合は溶解の第一歩」としてその大切さが認識されてきたが、近年管理がおろそかにされがちの感がある。ハンドリング及び溶解過程での構成成分の分離を軽減するため、調湿、造粒加工等の工夫を加え、炉に投入するバッチの均質度を確保する。

2.2 溶融炉（設備設計的要素）

調合組成と溶融規模の仕様に適よう溶融炉を選定する。原料・燃料の入力条件を操作することで場の状況を調整し品質を作りこむ。例えば、タンク窯では、上部空間の温度分布によりガラス素地流れを調整することで、注目する溶融単位に所期の場合（温度・雰囲気）を経験させ、要求品質の製品が産出されるよう炉の構造及び諸元が決定される。この流れ場の解明にはシミュレーションが有力な武器となる。

プロセスの定式化の際、バッチの被熱挙動の複雑さが障害になる。多くの場合ガラス化反応速度は十分速く、現象の進行は加熱律速と考えられる。バッチの熱伝導率は0.2~0.3 (W/mK)程度で小さい。従って想定される溶融単位には、表皮と内部とに温度差が生じ、反応進展度が異なる部位が存在することになる。

初期過程での現象は複雑でシミュレーションが難しいので、初期メルトのキャラクタリゼーションにより初期条件を与え、以後溶融単位の履歴を追跡・評価するのが現実的な対応である。ルツボでの溶融試験の結果を実窯に当てはめる際にも、溶融単位と与えられる環境条件（温度・雰囲気）を考慮する必要がある。

3. ガラス品質に影響を与える溶融条件

注目する溶融単位のガラスはガラス素地流れ

に沿って時間の関数として空間的に移動しそれに応じた熱履歴を経験する。操作因子の調整でこの溶融単位の存在環境（温度、雰囲気、場所）を整えることでプロセスの機能を有効に発揮させることができる。

3.1 品質保持の条件

欠点フリーのガラスを得るには、①残さない、②消し去る、③新たに作らない、の三条件を満たさねばならない。

残さない：ガラス化反応に由来する欠点（未溶融物とガス成分）をなくすことである。清澄剤から発生するガスはメルト中に溶存し、気泡の挙動に大きく影響する。温度・雰囲気といった説明変数に依存するので、操作条件調整のキーとなる。ガス成分は残れば泡の源だが、適正な条件下でのガスの放出作用及び気泡浮上の際のメルト均質化効果は大きく、ガス成分のない原料によるバッチ調製のアイディアは非現実的である。

消し去る：これには欠点をシステムの外に追い出すか、溶かし込むしかない。気泡の場合、①成長—浮上加速—崩壊と②収縮—消滅の二方法しかない。

高粘度液体中を気泡が浮上する速度はStokesの式で与えられる。浮上速度は気泡径の2乗に比例するので効果は絶大である。ガラスの溶融温度はメルトの粘度が100 dPa・sになる温度とされるが、この状態で直径1mmの気泡は50 cm/hの浮上速度を有する。従って深さ1mの窯でも2時間で浮上できる。直径0.1mmの気泡の浮上速度は5 mm/hなので200時間も掛かることになる。小さな泡は①の機構では消去するのが難しい。

清澄剤はメルト中に清澄ガスを放出し、気泡径の拡大（成長）を図るものである。清澄ガスとしては酸素、酸化硫黄、ハロゲンがある。これらのガスの放出は温度に強く依存するので、温度・雰囲気場の調整が重要である。逆に清澄剤の投与量は想定される環境履歴に応じて調整

する必要がある。

メルト中の気泡の内圧は $P=P_x+pgh+2\sigma/d$ で決まるが、第3項の表面張力項は気泡直径 d が小さくなると大きくなる。ガラスの表面張力 σ は250-300 dyn/cmなので、10 μ mで気泡の内圧は2気圧に達する。気泡内のガス分圧が周辺メルトより高いため、気泡中のガスはメルトへと拡散し気泡は収縮する。収縮すると表面張力で内圧は更に高まるというスパイラル過程を経て気泡は消滅に至る。

新たに作らない：異物との接触による欠点発生のほか、一度消滅したかに見える欠点が再出現することがある。製品に近い溶融炉の前の部分で新たな欠点を作りにくい条件を用意することが必要で、メルトと接触する材料の選択、ガス過飽和状態の解消等の方策でリポイル泡発生の抑制が図られる。

3.2 狭義の現場制御因子＝溶融条件

溶融現象は溶融単位が曝される環境の変化に応じて進行する。この環境を作る真の操作因子は原料・エネルギーの投入条件であり、温度や雰囲気等の場の状況は製品品質評価の中間変数(説明変数)に位置づけられる。従ってある操作の品質への効果を考える場合、まず中間変数に効果が現れているかどうかを確認すべきである。

温度には水準と分布の側面がある。温度水準はガラスの溶解・清澄の過程で、現象の進展を決定付ける。例えば、ソーダ石灰ガラスの清澄剤として使われる硫酸塩は1,450℃以下の温度での粗溶融段階で保持された硫黄分がそれ以上の温度に設定された清澄段階で分解してガスを発生することで清澄効果を発現する。一方、タンク窯における温度分布は素地流れを通じて注目する溶融単位の経過温度を支配する。

溶け落ち段階のメルト中のガスは原料から放出されるガス(主として炭酸ガス)とバッチ空隙に巻き込まれた雰囲気ガスとから成り、以降の過程でガラス素地表面を通じての上部雰囲気ガ

スとのガスのやり取りが起こる。原料バッチ山の大きさ(溶融単位)によって内部ガスのこもりやすさが変化し、メルトのレドックスに影響する。雰囲気及びメルト中のガスの構成、特に清澄ガス量、酸素分圧、水分がこの過程の説明変数として重要である。

雰囲気・メルト間のガスの物質移動は界面での拡散により進行する。ガラスメルト表面でのガス拡散は制限的であり、メルトに含まれるガスの構成・レドックスはバッチの溶け落ち段階と気泡の成長・吸収過程で大略決定される。溶融雰囲気の水蒸気分圧が高いとメルト中の硫黄の残量が低下することが知られているが、この場合もバッチ溶け落ち段階の雰囲気の効果が決定的である。

場の温度条件の変化はガラス素地流れに大きな変化をもたらし、これを通じて製品品質に大きく影響する。操窯条件とタンク素地流れとの関係はシミュレーションで大筋の理解がされるようになった。溶融分離や揮発によって生じた異質素地が些細な流れの変化により製品流に乗ることも多く、製品品質に大きな影響を与える。

些細な流れの変化を抑制するため、現場技術者は操窯条件の一定化に努めるが、欠点の発生を遮断するか欠点を含む素地を系外に排除しない限り、欠点は蓄積し、それが解放される際には大きなロスを生じる。

また、ジョブチェンジ、素地替え等、意図的に操窯条件を変更する際には非定常状態として窯の状況の変化を予測し対処しなければならない。引き出し量の変更、比重の異なる組成ガラスへの素地替え等の場合にメルト温度が予想外に大きく変化することがある。

4. ガラス品質問題への対応のヒント

窯の操作条件と品質の関係をどのように考えたらよいか、プロセス開発に携わってきたものとして感じたことを記しまとめとする。

4.1 現象発現条件の認識

現場でアクションを取ると、プラスとマイナスの結果が同時に生じる場合が多い。例えば、温度を上げる操作は反応が促進するので溶解・清澄にプラスに、炉材の侵食・揮発の進行により不均質を発生にマイナスに働く。現場には永年の経験から「製造のツボ」が存在するが、比較的狭い範囲でのルールであり、条件を変えると大きな変化が起こるため Don'ts の蓄積がされている。しかし Don'ts を増やすと動きが取れなくなる。

ここで、脱トレードオフの考えが必要になる。その切り口の一つは「条件が重なった時にしか起こらない現象」の認識である。例えば、火が燃えるためには燃料・酸化剤・温度の三条件を同時に満たす必要があり、これを起こさないためにはどれか一つの条件を外せばよい。リボイル泡の発生はメルトからの過飽和ガスの放出であり、ガス存在量・温度・圧力が必要三条件である。要は、見逃している因子でマイナス効果の発現条件を回避することである。

4.2 欠点発生源の認識

欠点の発生には複数の機構が考えられるため、的確な対応には発生源の同定が重要である。現場での歩留向上には先ず、欠点の内訳を把握することが大切である。欠点の発生原因的な診断には日頃集積したデータとの照合が必要である。

残念ながら、解析しても発生源を特定できない場合も多い。例えば、気泡内のガス構成は平衡組成へ向けて変化するため、ある時間以上経過すると発生時の個性が失われる。また、硫酸塩清澄の場合、気泡内のガス構成は分析に掛からない硫黄と水が主体である場合が多く、現状では気泡の内圧を考慮した診断体系の構築が急

務と考えられる。

4.3 決定論的思考

的確な現象の理解には、精確な現象の記述＝定式化が必要である。それには再現性のある事例の蓄積が欠かせない。現象に対する機構は色々考え尽くされており、それ自体正しい（ことが多い）。個別のケースで、その機構が作動するか否かを判断することが必要である。この場合、想定した場の条件で議論することが肝要で、例えば、高温メルトにおける酸化還元現象の指標としては酸素分圧が妥当である。

また、系をどの範囲で捕らえるかで現象の見え方が変わる。気泡の変成を考える場合、気泡と周辺メルトとの間のガスのやり取りと上部雰囲気を含む全体系の平衡の議論は混同されがちなので注意を要する。

定式化に際しては再現性のチェックが重要である。再現性が得られないのはすべての条件を合わせ切れていないと認識するべきで、これにより新たな現象の発見もありうる。

4.4 プロセス・品質情報の活用

対象の新旧によって情報の活用のされ方は異なる。新しいプロダクトは新しいプロセスを要求することからニューガラスの登場はプロセス開発の好機である。しかし、モノが新しいからといって現象が新しいとは限らず、無駄な失敗を避けるために蓄積技術をうまく利用する温故知新の態度も必要である。

旧来からのガラスに対しては、現場の技術蓄積と経験を言語化してコミュニケーションを図ることが大切である。特に、近年技術者の流動が激しくなったので、技術を伝承するには文書化が欠かせない。