

ガラスの低燃費生産に向けたガラス融液の吸収スペクトル測定 技術の向上と、微量金属イオンの添加効果の検討

Advance of measurement technique of absorption spectra of molten glass and investigation of effect of trace elements for fuel-efficient production in industrial furnace

徳永博文*・Michel Bogaerts**

Hirofumi Tokunaga and Michel Bogaerts

ガラス融液の熱伝達は溶融窯における炉材温度や投入エネルギー効率に直接影響を及ぼす物性値である。本報告では、高温のガラス融液内部における輻射の吸収に遷移元素がどのように影響するかを調査し、低鉄・高透過の珪酸塩ガラス組成に微量添加した場合に溶融窯のエネルギー消費率を低減するための候補となる元素を見出すことを目的とした。文献調査の結果から、候補となる遷移金属元素としてCr, Niに着目した。これらの元素は室温では赤外域の吸収は比較的小さいものの、高温になると大きな光吸収を示すと考えられる。そこで、高温光吸収スペクトル測定装置を新たに構築し、20 ppmのNiOとCr₂O₃をドーブした3つの低鉄ソーダ石灰ガラスについて、室温から1200 °Cの温度範囲で、波長250~5000 nmの吸収を測定した。遷移金属を添加していない高透過ガラスと比較して、Crをドーブしたガラスは、紫外から約1700 nmまでを強い吸収を示した。Niをドーブした場合、高透過のサンプルと比較して、高温ではNi²⁺の可視吸収は減少するものの、1700 nm以上の波長域では強い吸収を示した。これにより、燃焼バーナーなどの熱源からの黒体輻射を効果的に吸収することが期待できる。温度上昇によるこの光吸収の変化は、Ni²⁺の八面体サイトから四面体サイトへの配位シフトによるものである可能性が考えられる。鉄濃度を変動させた際の過去の実窯燃費実績から、低鉄・高透過のガラスに5~15 ppmのNiOを添加することで、1~2.2 %のエネルギー消費率の改善が期待されることが分かった。

Heat transfer in molten glass is directly linked to key process parameters such as specific consumption or furnace-bottom temperature. This study investigates how transition elements affect the absorption of radiation by glass at high temperature and selects the best candidates to decrease energy consumption if added in trace amounts in low-iron silicate-glass compositions. The idea is to dope glass with cations that not only strongly absorb radiation at high temperature but also remain sufficiently transparent at room temperature so that the optical properties of the glass satisfy the product specifications. We measure the absorption of three low-iron soda-lime glasses doped with 20 ppm NiO and Cr₂O₃ from room temperature to 1200 °C and from 250 to 5000 nm. These cations are selected based on their promising characteristics reported in the literature (Cr) or because no relevant experimental data exist (Ni). Compared with an undoped low-iron glass, glass doped with Cr absorbs more strongly from the ultraviolet up to about 1700 nm, which helps improve the optical absorption in the furnace. Nickel absorption evolves in another way with increasing temperature. Compared with the reference sample, the visible absorption of Ni²⁺ decreases at high temperature, but the infrared absorption (above 1700 nm) strongly increases, which indicates that Ni has the potential to improve heat transfer to molten glass in low-iron compositions. This evolution of absorption with temperature may be due to a coordination shift of Ni²⁺ from octahedral to tetrahedral sites. A simplified model of radiative conductivity combined with the experimental data indicates a gain in energy consumption of 1% to 2.2 % upon adding 5 to 15 ppm NiO in low-iron glass.

*AGC株式会社 材料融合研究所 (hirofumi.tokunaga@agc.com)

**AGCガラス・ヨーロッパ (Michel.Bogaerts@eu.agc.com)

1. 緒言

低炭素社会の実現に向け、ガラス製造時に発生するCO₂排出量の削減は重要な課題となっており、2030年の削減量は91.4万トン（2005年比▲32%）を目標としている⁽¹⁾。この目標を達成するため、ガラス溶融窯においてはシミュレーションを用いた高精度な操窯オペレーションによる生産性の向上や燃費改善のための施策が継続的に行われ、計算機の性能の向上とも相まって年々深化してきている。シミュレーションにおけるガラス素地はその成分ではなく、粘度、密度、表面張力、熱伝導率、比熱等、種々の熱物性値およびその温度係数を用いて表現されている。これらの物性うち、いずれか1つでも真値から離れた値を用いてしまうとシミュレーション結果全体に影響してしまうため、各種物性値は実測値を用いることが益々重要となっている。

近年、電子デバイス分野において高透過ガラスへのニーズが高まってきている。高透過ガラスは通常のフロートガラスに比べ、ガラス独特の青みが抜けていて、透過率が高く、透明感が増したガラスのことを呼び、通常はガラス中の鉄の含有量を減らすことで、高い透過率を実現している⁽²⁾。鉄(Fe)の含有量を減らすと溶融状態においても放射光を透過しやすくなるため、高温のガラス溶融窯内においてはガラス素地の温度分布が小さくなり、炉材温度が上昇して浸食が早まるという問題が生じる。そこで本研究では、高温のガラス融液の状態では赤外線をよく吸収し、常温ではガラスが可視光の領域の光に対してほとんど無色となるようなFeに代わる添加元素を探索した。添加元素として、文献を基にCrとNiに着目し、これらをそれぞれ添加したガラスを作成し、融液状態および室温のガラス状態での光吸収スペクトルを測定した。また、実際に生産を行なった場合の燃費データを基に、Cr、Niを添加した場合の燃費改善効果を試算した。

2. ガラス融液の熱伝導とガラス製造

2.1. ガラス生産における熱伝導の重要性

ガラスの製造においては、ガラスの原料バッチを1日あたり数百トンレベルで投入し、溶解する。ガラスの製造における使用エネルギーの大部分はガラスの溶解から清澄、成形までの高温プロセスで消費されており、特に溶解プロセスは最も温度が高く、1400℃以上まで加熱される。加熱設備としては重油やガスによる燃焼バーナーの他に、ガラス融液内に挿入した電極間へ通電して、抵抗加熱を得る電気ブースターなどが用いられている。これらの加熱設備を用いて溶融窯内のガラス融液に対し、流体シミュレーションにより求めた最適な温度分布を与えることで、対流を制御することができるようになる。その結果、溶融時間の短い融液が下流に流出することを防ぎ、溶融窯内への滞在時間を十分に確保することで均質かつ泡の少ない高品質なガラス融液を得ることができるようになり、生産性や燃費の向上を実現できる。ガラス融液内の熱伝達はその温度分布を決める主要因であり、正確な物性値を把握することが重要である。

2.2. ガラス融液における熱伝導メカニズム

物質における熱の伝達方法は次の3つがある。物質そのものの振動による「熱伝導」、対流によって熱が運ばれる「熱伝達（対流）」、そして、電磁波によってエネルギーが運ばれる「熱放射（放射）」である。ガラスの生産プロセスでは、これら全てが関与しているが、対流に関しては溶融シミュレーション内において考慮されているため、本節では「熱伝導」と「熱放射」による熱の伝達への寄与を議論する。

高温のガラス融液において、原子あるいはイオンの格子振動による熱伝導率はシリケート系の融液の場合、0.5~2.5 (W/m・K) 程度である⁽³⁻⁵⁾。熱放射は、溶融窯の天井炉材（迫）や燃焼バーナーから発生するプランクの黒体放射による電磁波（フォトン）と、ガラス融液内部における電磁波の吸収により熱が運ばれる現象である。プランクの黒体放射の発光強度 E_λ は、プランク定数 h 、真空中における光の速さ c 、屈折率 n 、波長 λ 、ボルツマン定数 k を用いて式(1)のように表される。ここで、熱放射による熱流束を F_λ 、ガラス融液の吸収係数を α_λ 、ガラス融液内の温度勾配を ∇T 、とすると、熱伝達率と熱伝導率との類似性から放射による熱伝導率 K_{rad} を式(2)のように定義する。

$$E_\lambda = \frac{2\pi hc^2 n^2}{\lambda^5 (e^{hc/kT\lambda} - 1)} \quad (1)$$

$$F_\lambda = \left[-\frac{4}{3} \int_0^\infty \frac{1}{\alpha_\lambda} \frac{\partial E_\lambda}{\partial T} d\lambda \right] \nabla T = -K_{rad} \nabla T \quad (2)$$

式(2)の E_λ を式(1)に置き換え、次式により放射による熱伝導率を求めることができる⁽⁶⁻⁷⁾。

$$K_{rad} = \frac{8\pi h^2 c^3}{3kT^2} \int_0^\infty \frac{1}{\alpha_\lambda} \frac{n_\lambda^2}{\lambda^6} \frac{e^{hc/kT\lambda}}{\{e^{hc/kT\lambda} - 1\}^2} d\lambda \quad (3)$$

式(1)により求められる黒体放射強度およびその温度・波長依存性を図1に示す。黒体放射の強度は温度上昇とともに増大し、そのピーク波長は低波長側にシフトしていることが分かる。式(2)および式(3)の積分項には、プランクの黒体放射の式が含まれていることから、ガラス融液の放射熱伝導率は、プランクの黒体放射におけるエネルギー密度の高い波長帯における光吸収の大きさに依存することが分かる。すなわち、高透過ガラスの融液の溶融窯内における温度分布を増加させるためには、近赤外域（特に1000~4000

nmの領域)における光吸収を増加させ、輻射による熱伝導率 K_{rad} を低減させることが重要である。

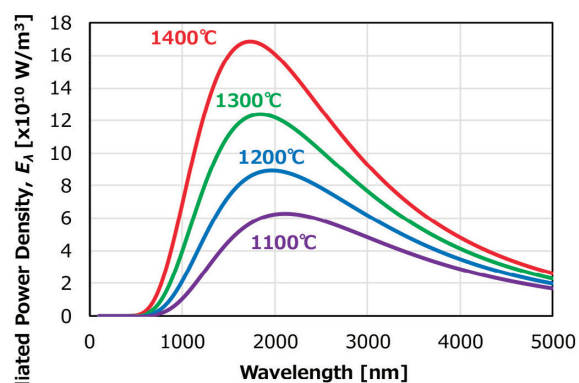


Fig. 1. 黒体輻射におけるエネルギー密度の波長分布。

3. 添加遷移金属元素の検討

ガラス中の Fe^{2+} 、 Cr^{3+} をはじめ、高温下での金属イオンの吸収挙動についてはFranz、Traverse、Endryらにより実験的に求められている⁽⁸⁻¹⁰⁾。図2にFranzらが求めた Fe^{2+} の光吸収スペクトルの温度依存性を示す。ここで、単位長さ1 cmあたりの吸収係数 α をabsorbanceとした。図2より、 Fe^{2+} の光吸収は温度上昇に伴って低下することが分かる。室温においては Fe^{2+} は歪んだ八面体構造を取っているが、温度上昇とともに歪みが減少し、吸収は低下ようになる。一方、 Cr^{3+} の高温下での吸収挙動は、田辺-菅野ダイアグラムからも推定されるが温度上昇とともに吸収ピーク波長は長波長側にシフトし、吸収波長帯は広がり、吸収強度が大きくなるという特徴があり(図3)、高透過ガラスの K_{rad} を低減させる可能性がある。

Kepplerらは、Niの高温の吸収スペクトルを報告しているが、波長範囲が400~1000 nmであり⁽¹¹⁾、 K_{rad} に大きく影響する1000~4000 nmの領域における光吸収については報告がなかった。そこで、図4に示す室温のデータ⁽¹²⁾を用いて、高温状態でのNiの吸収スペクトルの試算を行った。 Ni^{2+} の電子状態を考慮すると、1900 nm付近における吸収ピークは四配位の Ni^{2+} によるものと推定できる。また、Kepplerらは文献11の中で高温におけるNiの配位数の温度変化を求めており、図5のように与えられている。以上のデータから高透過ガラスにCrまたはNiを添加した場合の1200 °Cにおける光吸収スペクトルを黒体輻射のスペクトルとともに図6に示す。図6より、Niを添加した場合、波長1300~2300 nmの範囲での光吸収係数が大きくなり、図1および図6中に示した黒体輻射のエネルギー密度分布関数 E_λ のピークと重なる。このため、式(2)の K_{rad} を低減させる可能性があるかと推定した。

ここで、推定した光吸収スペクトルが正しいか確認するため、新たに高温透過率測定装置を構築し、実測を行うこととした。

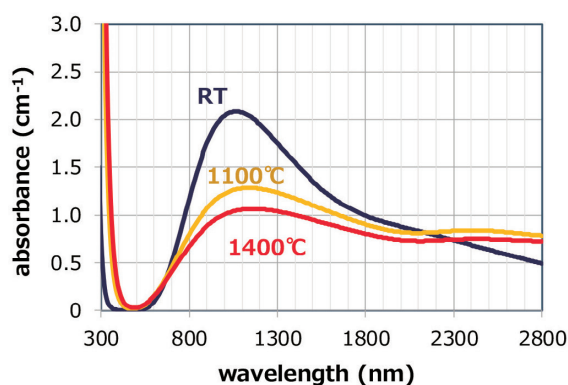


Fig. 2. 既報⁽⁸⁾のデータから求めた高温下の Fe^{2+} の光吸収スペクトル (1000 ppm Fe^{2+})。

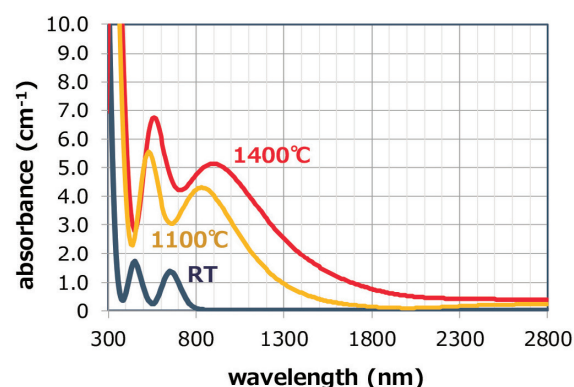


Fig. 3. 既報⁽⁸⁾の室温スペクトルから推定した、高温下の Cr^{3+} の光吸収スペクトル (1000 ppm Cr^{2+})。

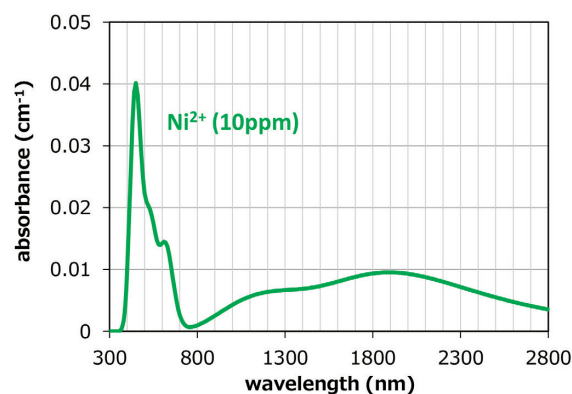


Fig. 4. 既報⁽¹²⁾の Ni^{2+} の室温の光吸収スペクトル。

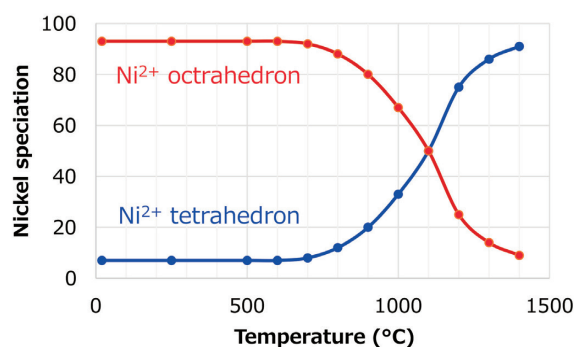


Fig. 5. 既報⁽¹¹⁾のデータから推定した Ni^{2+} の配位数の温度依存性。

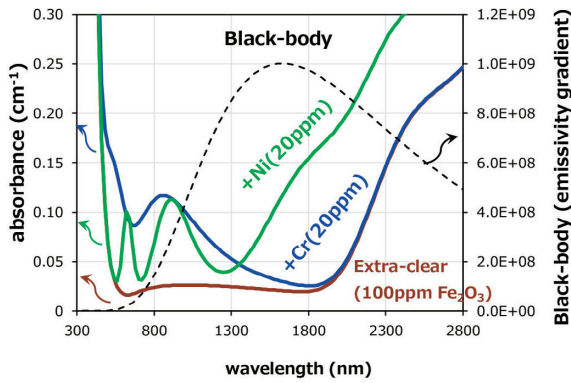


Fig. 6. 高透過ガラスにCr, Niを添加した場合の1200℃における光吸収試算結果と黒体放射スペクトルの関係.

4. 高温の光吸収測定

4.1. 実験方法

高温透過率の測定装置の概略図を図7に示す。光源は、波長200~390 nmの範囲にはキセノンランプ、390~2000 nmにはハロゲンランプ、2000~5000 nmには1400℃のセラミックヒーターを用いた。検出器は、波長200~850 nmの範囲には光電子増倍管、850~2000 nmにはInGaAs、2000~5000 nmにはInAsSbを用いた。高温下での透過率測定においては試料自体や電気炉からの放射光を除去する必要があるため、そのために光源と電気炉の間にチョッパーを設置した。チョッパーが開いている状態では光源から融液を透過した光と、試料および電気炉からの放射光が検出器で検出される。チョッパーが閉じた状態では光源から融液を透過した光が遮断され、試料および電気炉からの放射光のみが検出器で検出されるため、チョッパー開閉時の差分を取ることで、試料および電気炉からの放射光の影響を除去することができる。また、光路をダブルビーム系としてブランク側を通る光も検出しておくことで、光源強度の変動の影響を除去することができる。

測定試料は高透過のソーダ石灰ガラス (Extra-Clear) をベースとし、Cr₂O₃およびNiOを20質量ppm添加したガラスを作製した。融液の実際の測定では、二枚のサファイア板で試料融液を挟み込み、側壁として断面を平行に研磨加工したアルミナ製のリングを用いた。このアルミナ製リングの厚さを調整することで任意の光路長での測定が可能となり、二種類以上の板厚での測定を行うことで内部吸収係数データを得ることができる。本測定では板厚1 mmおよび2 mmで測定を行い、内部吸収係数を得た。

4.2. 高温光吸収測定結果

室温および高温の光吸収スペクトルの測定結果を図8に示す。図8より、Feのみを含有する高透過ガラスに比べてCrを添加した場合は紫外域~1700 nm付近までの吸収が大きくなっていることが分かった。また、Niを添加した場合は特に1700 nmよりも長波長側において大きな光吸収を示した。測定ノイズは大きいもの

の、図6の試算結果と概ね一致する傾向を示していることから、CrおよびNi添加による高温の吸収スペクトルの試算の前提条件は概ね正しかったものと考えられる。

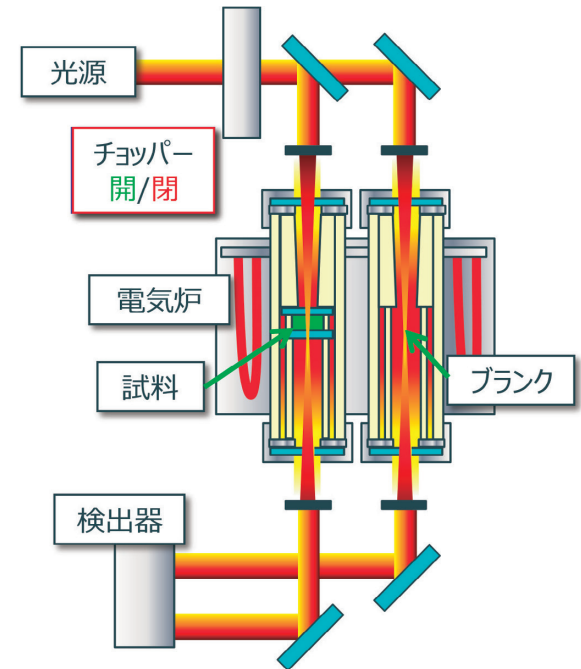


Fig. 7. 高温透過率測定装置概略図.

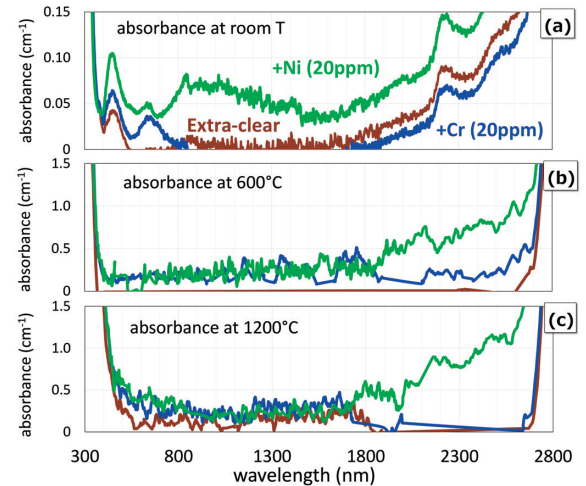


Fig. 8. 高透過ガラスにCr, Niを添加した場合の光吸収スペクトル測定結果. (a) 室温, (b) 600℃, (c) 1200℃.

5. 実操窯における燃費改善効果の試算

文献値を基にした光吸収スペクトルの試算結果が実測値と概ね一致するとの結果が得られたため、ここでNi添加量と K_{rad} の関係を式(3)を用いて試算し、実操窯における燃費改善効果の推算を試みた。Fe₂O₃=1000 ppm、Ni未添加時の K_{rad} を1とした場合の相対比を RK_{rad} とし、Ni添加量 (NiO換算) としてプロットした結果を図9に示す。放射によるNiは微

量でも高温下での K_{rad} の低減に効果があり、その効果は Fe_2O_3 量が少ないほど高いことが分かった。実窯におけるガラス中の Fe_2O_3 含有量と燃費実績の関係、ならびにNi添加時の燃費の試算結果を図10に示す。縦軸はフロートガラス中の Fe_2O_3 の含有量を670 ppmとした時の実績燃費を基準として、 Fe_2O_3 およびNiO添加時の燃費の上昇率を%単位で記載した。ここで、燃費の上昇率は K_{rad} の下降率に等しいと仮定した。図10において、 Fe_2O_3 を670 → 870 ppmへ増やすと燃費が約2%向上していることが分かる。これと同等の燃費をNiOを用いて達成するため、すなわち同等の K_{rad} を得るためにはNiOを10 ppm添加するだけで良いということになり、Niは製品の透過率に大きな影響を与えず、かつ高温の融液状態における光吸収を増加させる元素として適していると言える。

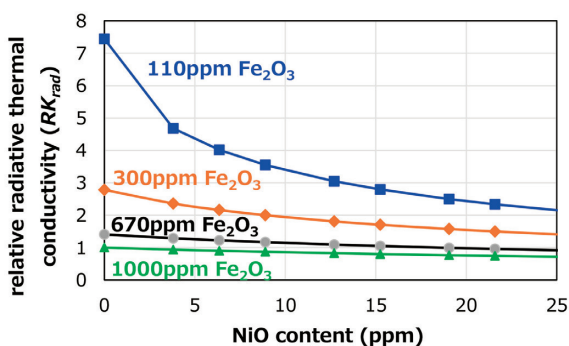


Fig. 9. 輻射による熱伝導率の相対比率とNiO添加量の関係。

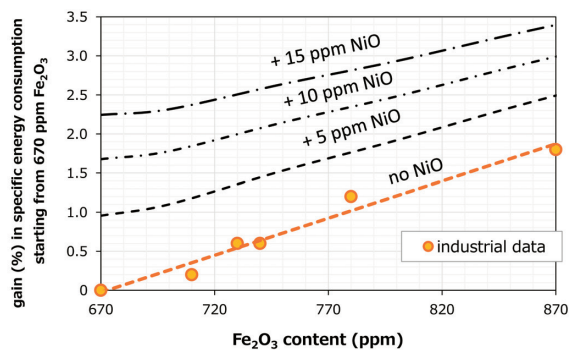


Fig. 10. 実生産窯における燃費と Fe_2O_3 , NiO濃度の関係。

6. 総括

高透過ガラスの光吸収スペクトルに対するCr, Niの添加効果について文献データを基に試算を行った。さらに、高透過ガラスにCr, Niを20 ppm添加したガラスについて最高1200℃まで高温の光吸収スペクトルの実測を行い、試算結果と実験結果の傾向が良く一致することを確認した。高透過ガラス融液の光吸収スペクトルに対するCr, Niの影響を試算した結果、低 Fe_2O_3 濃度のガラスに対して微量のNiを添加することが K_{rad} の低減に寄与し、微量の添加でも燃費の向上が見込めることが分かった。

今回の検討では比較的 Fe_2O_3 濃度の低い条件で検討を行ったが、複数の遷移金属を含有する場合はその組み合わせや酸素分圧によってRedoxが変化し、高温の光吸収挙動も大きく変化することが考えられる。今後、製品の透過率への影響が小さく、燃費を向上させる添加元素を探索する場合には融液の酸素分圧や活量、平衡定数評価も含めた評価が必要である。

謝辞

高温透過率測定装置の構築にあたり、滋賀県立大学の松岡純先生に懇切かつ丁寧なご指導をいただきました。ここに深く謝意を表します。

—参考文献—

- (1) 経団連, 低炭素社会実行計画2019年度フォローアップ結果, 板ガラス業界の低炭素社会実行計画.
- (2) AGC Glass Europe : Glass sheet having a high IR and visible transmission with a pleasing slight color to neutral color. EP3272717A1. Jan 24 2018.
- (3) 平成12年度 新エネルギー産業技術総合開発機構研究受託成果報告書、(財)日本規格協会、(社)ニューガラスフォーラム編、(2001)
- (4) 小澤純仁、遠藤理恵、須佐匡裕： $R_2O-CaO-SiO_2$ ($R=Li, Na, K$) スラグの熱伝導度とその推算、鉄と鋼、93 [6]、(2007)、pp.416-423.
- (5) Y. Kim, K. Morita, Journal of American Ceramic Society, 98, (2015), pp.3996-4002.
- (6) P. A. van Nijnatten, et.al., Proceedings of the 5th ESG conference, 1999.
- (7) L.D.Pye, A.Montenero, I.Joseph, Properties of Glass-Forming Melts, pp.254-267, CRC Press, Taylor & Francis (2005).
- (8) Franz, H. (1971). Infrared absorption of molten soda-lime-silica glasses containing transition metal oxides. In: IX International Congress on Glass, Versailles. Sci. Tech. Commun. Vol 1, Paris: Institut du Verre, 243-260.
- (9) Traverse, J.P., Ades, C., Toganidis, T. (1991). Optical properties at high temperature of molten soda-lime-silica glasses containing iron oxide. Revue Internationale des Hautes Températures et Réfractaire, 28, 49-58.
- (10) Endrys, J. (1997). Study of the high-temperature spectral behavior of container glass. Glastech. Ber. Glass Sci. Technology, 70, 126-136.
- (11) Keppler H., Bagdassarov, N. (1999). The speciation of Ni and Co in silicate melts from optical absorption spectra to 1500 °C. Chemical Geology, 158, 105-115.
- (12) Keppler, H. (1992). Crystal field spectra and geochemistry of transition metal ions in silicate melts and glasses. American Mineralogist, 77, 62-75.