

UDC : 666.1.036

2. 新板ガラス成形技術 “ アクアフロート法 ” の開発 Development of a New Technology for Flat Glass Manufacturing “ AQUA-FLOAT Method ”

白石 喜裕*・小島 弦**
Yoshihiro Shiraishi and Gen Kojima

Glass forming by means of wet mold is well known in the field of bottle and cooking ware, where the glass is blown into wet mold while rotated to get the final ware shape. We applied such aqueous treatment to different field of glass forming. This paper presents some results of the applications where flat glass forming is basically investigated by pouring glass melt onto water absorbed hydrophilic porous substrate which slides mutually against the glass. We found that obtained glass shows good durability compared with ordinary float glass because of its surface reaction with steam.

The results lead us to expect the treatment to have a possibility of providing new technologies in forming and chemical modification of glass.

1. 緒 言

一般にガラスの成形方法を大別すると

- 1) フロート法
- 2) 引き上げ法
- 3) ダウンドロー法
- 4) プレス法
- 5) ブロー成形法

などが挙げられる。板ガラスの連続成形法について限定すると、工業的に広く用いられているのは錫フロート法（FL法）であり、現在板ガラス製法の主流となっている。しかしながら、幾つかの問題点も抱えており、特に錫起因による欠点については長い間問題となってきた。近年の品質要求の高度化に伴いその重要度は、ますますクローズアップされている。

また、フロート法では錫温度を制御するヒーターに膨大なエネルギーを必要とし、かつ溶融錫を酸化させないための設備およびユーティリティーが必要であり、省エネルギーの観点からも問題を残している。

一方、錫フロート法以外の板ガラス成形法においては、錫起因による欠点はないものの生産性、板幅および板厚の制約、組成上の制約があり、大規模生産には不向きである。本テーマは、上記観点から、

これまでと全く異なる原理を基にした省エネルギーかつ低コストの新しい連続板ガラス成形法について、その概要を報告する。

2. アクアフロート法の原理

アクアフロート法の原理は、溶融ガラスを成形に適した温度（粘性）領域で、含水多孔質基材の上に流下して、ガラスの持込素地顕熱により瞬時に生成した蒸気膜の上にガラス素地自身を浮上保持しつつ、張力を掛けて成形するものである。通常、物体が浮上し、安定するためには被浮上物がより比重の重い物体上にあることが望ましく、その逆の場合には不安定である。ここで、水蒸気より比重の重いガラスが水蒸気上に安定して浮上可能かどうかを考察してみる。

Fig. 1に多孔質基材から発生する蒸気の流れの簡単なモデルを示す。

これは、十分に広い含水親水性基材の上に円盤状の高温ガラス（溶融状）を置いた時、高温ガラスからの熱により蒸気が発生し、その際発生する蒸気がガラスと親水性基材との隙間 δ を通り円周方向に流出するケースを想定している。

前提として、1) 蒸気層の厚さ方向の流速は、上下

*中央研究所 **（現在）産業技術総合研究所

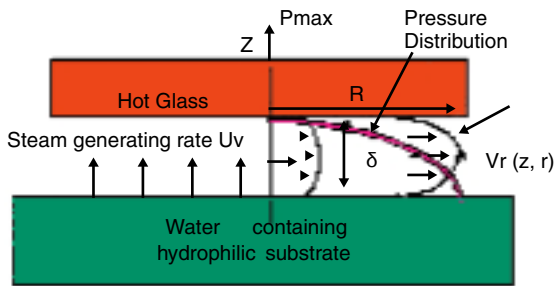


Fig. 1 Simplified model of steam flow between parallel disks of hot glass and water containing substrate.

対称、2) ガスの流れは層流とし、壁面摩擦を無視する、
3) 気体の物性値は一定とする。
親水性基板からの発生蒸気は一定とすると、

$$\int_0^{\delta} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r V_r) dz = U_v \quad (\text{const}) \quad (1)$$

ここで、 r : 円盤の半径方向の長さ

Z : 浮上方向の高さ

U_v : 基板から発生する蒸気速度

V_r : 基板とガラスの間隙を流れる蒸気速度

定常ストークス方程式より

$$\mu \left[\frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r V_r) \right] + \frac{\partial^2 V_r}{\partial Z^2} \right] = \frac{\partial P}{\partial r} \quad (2)$$

ここで、 μ : 蒸気の粘性

P : ガラスにかかる圧力

また、境界条件を下記のようにおく。

$$V_r = 0 \quad \text{at } r = 0 \quad (3)$$

$$V_r = 0 \quad \text{at } Z = 0, \delta \quad (4)$$

$$P = P_{out} \quad \text{at } r = 0 \quad (5)$$

ここで、 P_{out} : 外気圧力

(1) (2) 式より

$$V_r = \frac{3}{\delta^3} U_v \{ -Z(Z - \delta) \} \quad (6)$$

$$P = \frac{3}{\delta^3} U_v \mu (R^2 - r^2) + P_{out} \quad (7)$$

ここで、噴出する気体の Mass Flux : (m) は、

$$m = \rho_v U_v \quad (\text{Kg} / \text{m}^2 \text{s})$$

ρ_v : 蒸気密度

動粘度 : $\nu_v = \mu / \rho_v$ より

$$P = \frac{3}{\delta^3} \nu_v m (R^2 - r^2) + P_{out} \quad (8)$$

よって、円盤中心部の最大発生力 (F) は、

$$F = \int_0^R 2\pi r dr \quad P = 3\pi \nu_v m R^4 / \delta^3 \quad (9)$$

(6) (7) (9) 式より、含水多孔質基材とガラスとの間における蒸気速度、圧力、およびガラスに対する押し上げの力のいずれも、その間隙の厚さの3乗に逆比例することがわかる。

すなわち、ガラスの厚みが均一であるとする、何らかの外乱で局所的に間隙距離が変化しても自動的にその間隙距離を均一化する働きがあることを意味する。また、この蒸気の発生場所は、高温物体(熱源)のある場所の直下にのみ自発的に発生する。一般によく知られているガスフローティングによる浮上方法では、ガスの圧力を均一に制御することが困難であるのに対して、本法では自己誘導的に修正浮上させる機能がある点が、ユニークな特徴である。

3. 実験と結果

3.1 アクアフロートによる連続成形試験

Fig. 2に装置の概要図を示す。

実験は、素地容量150kgのバッチ式溶解炉を用いて実施した。ガラス組成は、通常のソーダ石灰ガラスカレットを用いた。温度1300℃でガラスを溶融後、1昼夜清澄した素地を含水の親水性多孔質基材上に流下させ、成形機の下流に設置してある搬送用ロールにより、引き出し成形を行った。親水性多孔質基材はコンベア状に回転させ、折り返し部および下部にて給水を行い、基材には常に充分な水分を保つよう調整した。

成形試験において、親水性多孔質基材を貼り付けたコンベアを、ガラスの流下方向に対して順方向および逆方向で試験を実施した結果、いずれの場合もガラスの浮上状態は全く同様であり、ガラスリボンはコンベア面に対して浮上していることが確認された。さらに、ガラスの移動速度(レヤー速度)とコンベア速度をほぼ等速にした場合、親水性基材の形状がガラスに転写されることが確認された。これは、コンベアの溝(間隔)からの蒸気の逃げによる蒸気膜の圧力の不均一によると考えられる。すなわち、

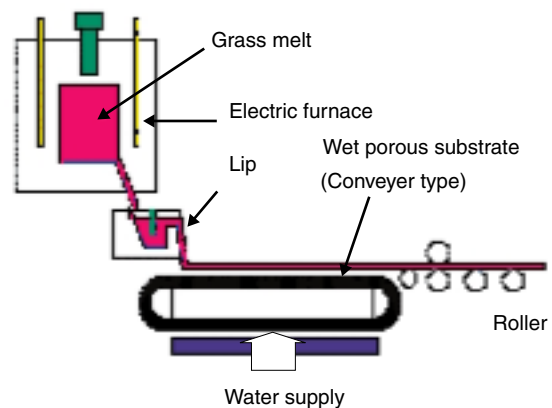


Fig. 2 Schematic view of experimental device of AQUA-FLOAT.

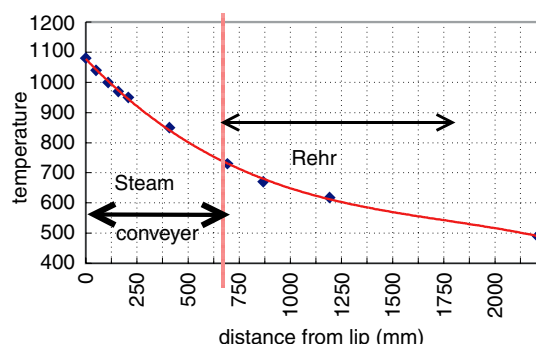


Fig. 3 Temperature change of glass top-surface with distance from lip.
(Pull rate = 250kg/h, Rehr speed = 150m/h
Glass width = 300mm)

親水性基材とガラスは相対的に速度差が必要であることが確認された。流下された素地は、基材上にて下流の搬送ロールにより延伸しながら成形されるが、この際、板の薄肉化と共に板幅の縮小も起こる。対応としてガラス両端上にトップロール等を用いる事で板幅を保持し、結果として同一幅（300mm幅）での任意の板厚（1～5mm）の板を成形することが可能となった。

Fig. 3に代表的な素地の冷却曲線を示す。

実験はすべて大気雰囲気中で行われ、成形域においては、ガラストップ面は自然放冷、ボトム面は、親水性基材から発生した蒸気膜を介しての放冷の結果を示している。ガラス上面の冷却速度は10～20 /sであり、錫フロート法の成形速度と比較すると2桁早い速度であった。

3.2 硝子の性状

3.2.1 表面性状

アクアフロート法で得られたガラスは、トップ面は火作り面を有しており、ボトム面においても発生した蒸気による表面の泡などの欠点はポイントライト法による検査では見られなかった。

平坦度は、接触式サーフコムを用いて測定し、カットオフ0.8～8mmの条件にて両面とも0.5ミクロン以下であった。また、AFMによるナノレベルでの表面観察での平均粗さは0.2～0.3nmであり、錫フロート法によるガラス表面同等の性状Fig. 4、5であった。これは、高温蒸気によるガラス表面との反応による平滑化（スチームポリッシュ）が起きたものと考えられる⁽¹⁾。

反りについては、ガラスリボンの徐冷設備を設置していないため、成形後の徐冷域(600～450)にて温度ムラによる変形をきたし、十分な値(1mm/300mm幅)ではなかった。

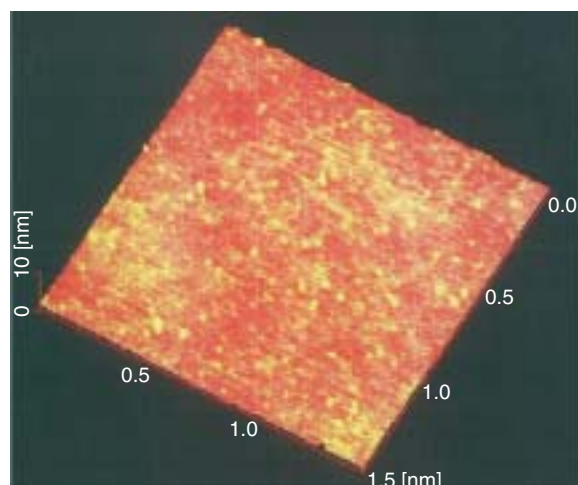


Fig. 4 AFM observation of glass surface of flat glass manufactured by aqua float process. (bottom surface)

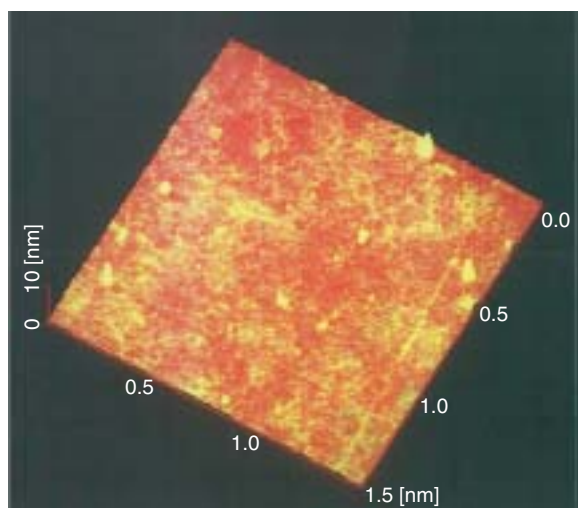


Fig. 5 AFM observation of glass surface of commercial flat glass manufactured by tin bath process. (top surface)

3.2.2 硝子表面の組成

Fig. 6、7にスチームおよび錫フロート法で得られた各々のガラスのESCAプロファイルを示す。

いずれのグラフもシリカ（SiO₂）カウントで規格化したプロファイルを示す。アクアフロート成形品は、トップ面、ボトム面ともに錫フロート成形品と比較してナトリウム成分が表面近傍（約87nm）で減少している⁽²⁾。

アクアフロート品のトップ面もアルカリ成分が減少している理由は、成形試験の雰囲気ボトム面から発生した水蒸気にある程度満たされているためと考えられる。

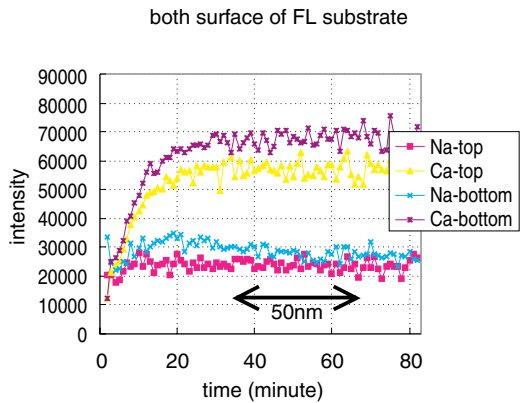


Fig. 6 Sodium and calcium concentration profile of glass surface of commercial flat glass.
(Scan time 23min correspond to 50nm depth)

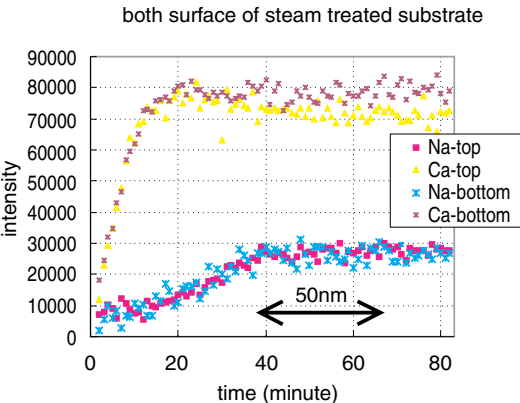


Fig. 7 Sodium and calcium concentration profile of glass surface of steam treated glass.
(Scan time 23min correspond to 50nm depth)

3.2.3 ガラス表面の耐久性

3.2.3.1 アルカリ溶出

Table 1にアクアフロート法および錫フロート法により作製したサンプルのアルカリ溶出テストの結果を示す。試験方法は、試料（50mm×50mm）を蓋付きの容器に入れ、片面（トップ、ボトム）だけ浸るように水（約50cc）を張り、水（20 ）を補充しな

がら1週間（2週間）放置後、容器の水を蛍光分光分析法にかけNa₂Oの分析をした。

Table 1より、トップ面ボトム面ともにアクアフロート成形品の方が錫フロート成形品より溶出量が1/5から1/10程度少ない。また、スチーム発生の条件（窯流下素地温度1350 、1290 ）によっても若干の違いがみられ、処理温度が高い方が少ない傾向がある。

要因として、スチーム処理により硝子表面のシロキサン結合の分解、再結合の中でアルカリが溶出し、結果としてガラス表面にアルカリpoorな層(約87nm)が出来るためと考えられる⁽¹⁾。

これは、ガラス表面の化学的、機械的性質に対し改善の可能性を示している。

3.2.3.2 硝子表面のヤケ耐久性

アルカリ溶出テストに関連して、ヤケ性についてもその耐久性をテストした。

テスト方法は、恒温恒湿槽にて60 、95%湿度の条件で加速し、ヘイズメーターにより透過率の変化を時間毎に調べた。

ヤケについては、青ヤケ、白ヤケの2種類が一般的に言われており、それぞれ、ガラス表面からアルカリが抜けて、屈折率の異なるシリカrich層ができ、光の干渉により虹色に見えるタイプと、ガラス表面からアルカリが抜けて、ガラス表面に空気中の炭酸ガス等との反応生成物を作ることで、表面が白くなるタイプがある。

今回、各測定毎にサンプルを洗浄（エチルアルコール）し、表面生成物を除外して測定を実施した。

比較サンプルとして、錫フロート板（1.1mm）および各種条件でのアクアフロート板（1.5～2.0mm）を用いた。

Fig. 8にヤケ性のテスト結果を示す。

アクアフロート品は、トップ面の方がボトム面よりややヤケ易いが、いずれも通常フロート板のトップ面と比較すると、耐久性は約3倍（ヘイズ値2%を超えるまでの時間）良い結果であった（Fig. 8）。

これは、Fig. 7に示すようにアクアフロート品は、ボトム面のみならずトップ面も表面のアルカリが抜けているためと考えられ、錫フロート品のアルカリプロファイルの比較においてよく対応した結果であ

Table 1 Alkali (Na₂O) Extraction by Water.

Samples	Top surface		Bottom surface	
	1week after	2weeks after	1week after	2weeks after
	μ g/cm ²	μ g/cm ²	μ g/cm ²	μ g/cm ²
Tin bath float	0.086	0.106	0.086	0.115
Aqua float 1350 treatment	0.010	0.010	0.010	0.010
Aqua float 1290 treatment	0.020	0.026	0.010	0.017

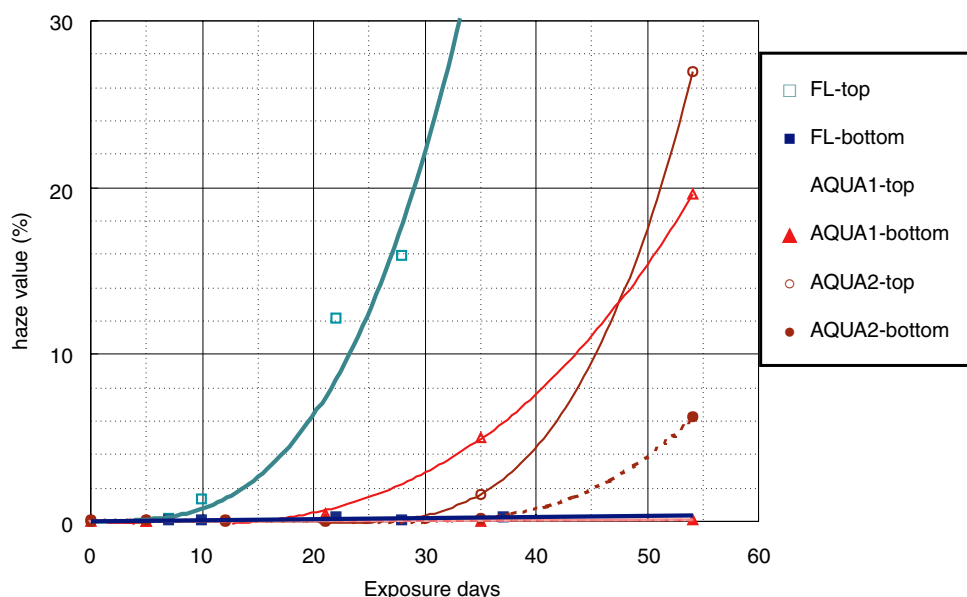


Fig. 8 Haze value transition by weathering test.
 Exposure condition : 60 , relative humidity RH=95%
 Treatment temperature :AQUA1 1200
 :AQUA2 1100

る。

一方、フロート品のボトム面については、非常に耐久性が良くアクアフロート品のそれよりも安定である。

これは、錫フロート板のボトム面にある酸化ス層が大きく関与しているものと考えられる⁽³⁾。

4 . ま と め

アクアフロート法を用いて、板ガラスの連続成形技術の有効性についてテストした結果、以下のことを明らかにした。

- 1) 板幅300mmにて、連続的に1～5mm厚の板ガラスを成形できることを実証した。
- 2) カーボンコンベア上で素地リボンが浮上しており、コンベアの正転、逆転においても全く問題なく成形できることを確認した。
- 3) ナノレベルでの表面観察では、非常に緻密かつ均一（AFM像）であり、錫フロート品と比較して同等である。
- 4) アクアフロート法にて作製したガラスの極表面は、アルカリ成分が減少しており、耐ヤケ性において錫フロートのそれより2～3倍程度（トップ面）良い事を確認した。

親水性多孔質基材を用いた水蒸気膜浮上による成形、搬送プロセスの実験を行い、その有効性が示された。実用化までには、素地流下部の温度分布、流速分布の制御等まだ多くの課題を残しているが、板ガラスの新しい製法の可能性が示されたことは意義深い。特に本プロセスは、他の製法（錫フロート法

およびフュージョン法）と比較して以下の利点が期待される。

- 1) 小型で簡便なプラントであること。（急速成形）
- 2) 省エネルギー、省資源であること。（電気ヒーターの削減、錫、雰囲気ガスが不要）
- 3) クリーンプロセスであること。（水のみ使用）
- 4) ランニングコストが低いこと。
- 5) 生産性が高いこと。（数10ton/day以上）

- 参考文献 -

- (1) Kojima, G, *Journal of Non-Crystalline Solid*, **292**, 50 (2001).
- (2) Kojima, G., *ICG annual meeting 2000*, Amsterdam, Neatherland 15-17 May 2000.
- (3) Y.Hayasi, K. Matumoto, M. Kudou *NEW GLASS*, 15, 2000.