

オフライン・ヒートソーク試験の低温処理と実用化

(日本板硝子株式会社) ○酒井千尋

Low-temperature processing of off-line heat soak test / C. Sakai (NIPPON SHEET GLASS CO., LTD) /

Processing conditions of two kinds of Heat Soak Tests (off-line HST and in-line continuous HST) in ISO20657_2017 were compared in detail. Several experimental investigations (high-temperature microscope observation, micro-Raman spectrometry, high-temperature X-Ray Diffractometry, and Differential Thermal Analysis) indicated that the beta-phase transformation of Nickel Sulfide was completed during heating process of the off-line Heat Soak Test in the case of low-heating rate of 3°C/min. The holding-temperature can be shifted to the temperatures lower than 260°C in ISO20657. Improved time-temperature conditions (thermal history) during the holding phase are as follows.

Glass temperature is maintained in 240°C during holding phase, and glasses are held for 15 minutes or longer in the furnace for glass product which heating is the slowest.

問合せ先: E-mail: Chihiro.Sakai@nsg.com

1. はじめに

強化板ガラスの製品に平均粒径が 150 μ m の硫化ニッケル(Ni₃S₂)の微細な異物が含まれると、室温で不安定な α 相は安定な β 相に相転移する際に約 4%の体積膨張を生じて、クラックを形成して製品の急激な破損(自然破損)を生じる。硫化ニッケルの異物は、主に高濃度のニッケル成分を含むオーステナイト系のステンレス層の混入によってガラスの熔解過程で形成される。

強化板ガラスの自然破損を回避するために、ガラス原料中に混入したステンレス鋼や製造工程内の金属ダストの除去が行われているが完全に除くことは困難である。そのために、強化板ガラスの製造工程において、板ガラス製品に含まれる全ての硫化ニッケルを β 相に相転移させ、破損によって不良品が除去される(ヒートソーク試験)。

ヒートソーク試験の処理条件は、2017 年に ISO20657⁽¹⁾ によって、オフライン・ヒートソーク試験とインライン連続式ヒートソーク試験⁽²⁾の 2 つの処理技術が標準化された。オフライン・ヒートソーク試験では 3°C/min 以下の加熱速度で室温から 260°Cに加熱して 2 時間保持するとされている。しかしながら、相平衡論的にはインライン連続式ヒートソーク試験と同様に、240°Cよりも低い温度条件でも硫化ニッケルの完全な β 相転移を達成することができることがわかっている。本報告では、ISO20657⁽¹⁾で示された処理条件の低温処理の実用化に対して紹介する。

2. 実験結果

ヒートソーク試験は硫化ニッケルの β 相の安定な温度域で実施される。ISO20657⁽¹⁾の 2 種類のヒートソーク試験(オフライン・ヒートソーク試験とインライン連続式ヒートソーク試験)はそれらの処理方法と熱履歴が異なるが、硫化ニッケルは相平衡論的に同じ温度域で β 相に相転移する。したがって、オフライン・ヒートソーク試験の処理温度は、インライン・連続式ヒートソーク試験での 220°Cと同様に 260°Cよりも低温になるはずである。

オフライン・ヒートソーク試験では、硫化ニッケルの β 相転移に対する温度-時間の条件は、高温顕微鏡を用いたその場観察、顕微ラマン分光法、高温X線回折法、および示差熱分析法によって詳細に調査された(図 1)。

高温顕微鏡観察、高温X線回折法、および示差熱分析の結果にはばらつきがあるが、硫化ニッケルの β 相転移は、3°C/min の昇温速度に対して、昇温過程で 200°C までに完了することがわかった。

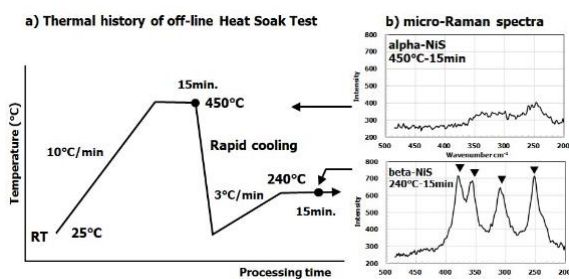


図 2. 硫化ニッケルの β 相転移に対する顕微ラマン分光の測定結果

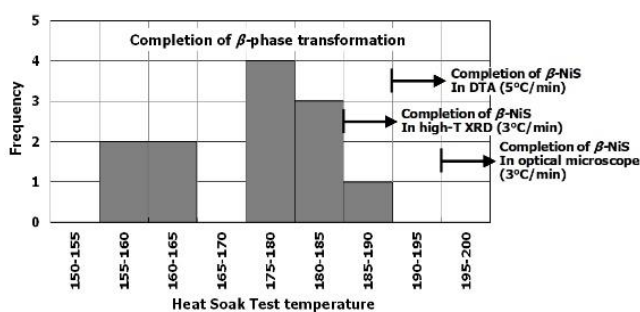


図 1. β 相転移に対する高温顕微鏡、高温 XRD、DTA の結果

図 2 には、オフライン・ヒートソーク試験の熱履歴で処理された硫化ニッケルの顕微ラマン分光測定の結果を示す。

α 相が安定である強化工程を想定した 450°Cから、急冷によって室温に冷却された硫化ニッケルが、再び 3°C/min の昇温速度で加熱され、240°Cで 15 分間保持されることによって β 相に相転移を完了していることがわかる。したがって、これらの実験の結果から、オフライン・ヒートソーク試験では、260°Cより低温側でも β 相転移を完了することが明らかになった。

3. 考察

オフライン・ヒートソーク試験では、強化された板ガラスが室温に戻されて一定期間の保管後に、再度 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以下の昇温速度で加熱される。図 3 は、今回得られた硫化ニッケルの β 相への相転移に対する複数の実験結果から、オフライン・ヒートソーク試験とインライン連続式ヒートソーク試験の熱履歴の比較を模式的に示した図である。

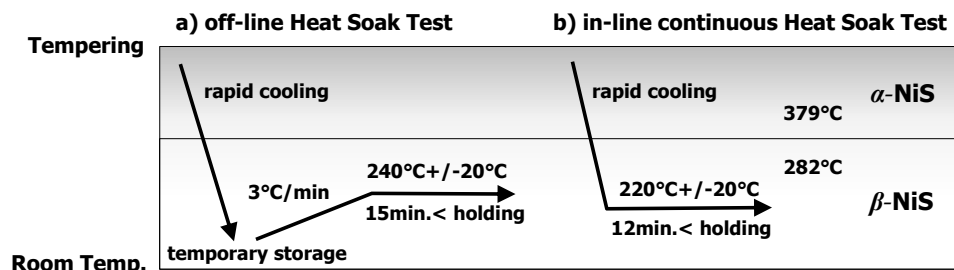


図 3. オフライン・ヒートソーク試験とインライン連続式ヒートソーク試験の熱履歴の比較

オフライン・ヒートソーク試験では、ヒートソーク炉はガラス製品の出し入れで常に室温と保持温度 (240°C) との間で大きく変化するために、ヒートソーク炉の内部の均熱化が最も重要となる。そのために、オフライン・ヒートソーク試験では、Sakai⁽²⁾ が報告したインライン連続式ヒートソーク試験よりも幾分か高温側で加熱処理することが望ましい。

図 4 は、Wagner⁽³⁾ および Kullerud⁽⁴⁾ によって示されたニッケル-硫黄の 2 成分系の状態平衡図を示す。硫化ニッケルの α 相- β 相の相転移はその化学組成の違いによって相転移の温度が大きく異なる。特に、硫黄成分が多い硫化ニッケルに対しては、 280°C 前後に α 相- β 相の相転移が存在し、ISO20657 の処理条件である $260^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ での温度条件では、ソーク炉内での温度分布が不均質になると、一部の製品で α 相転移の温度域に達する危険が存在する (特にソーク炉内での吹き出し部分など)。また、均熱化が難しいソーク炉内での温度分布は $\pm 10^{\circ}\text{C}$ で制御することは困難である。

したがって、本研究ではインライン連続式ヒートソーク試験よりも僅かに高温側で保持温度を維持することが望ましいと考える (具体的には 220°C よりも高温側の 240°C)。NSG は、既に、 $240^{\circ}\text{C} (\pm 20^{\circ}\text{C})$ でオフライン・ヒートソーク試験の保持温度を標準化して、15min. 以上の保持時間でヒートソーク試験を実用化しており、安定した信頼性の高い安全な強化板ガラスを生産している。

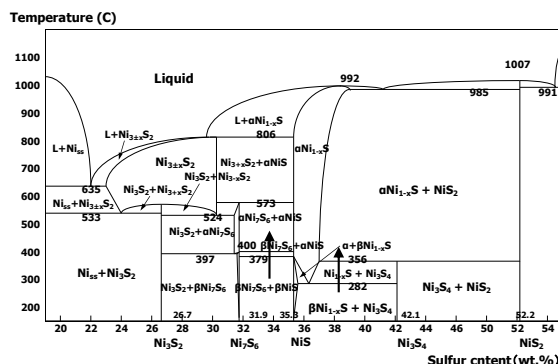


図 4. Ni-S の 2 成分系状態平衡図

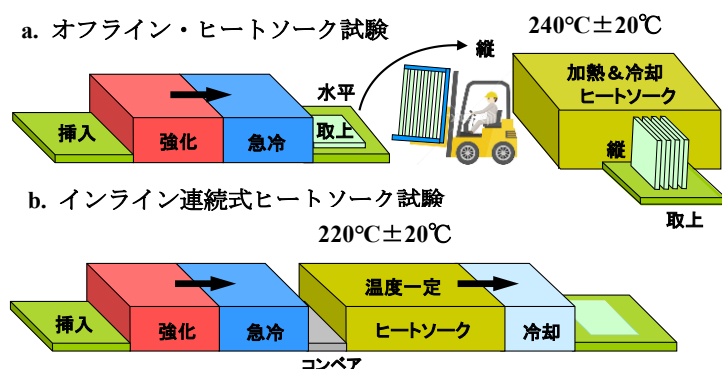


図 5. オフライン・ヒートソーク試験とインライン連続式ヒートソーク試験のイメージの比較

図 5 は、オフライン・ヒートソーク試験とインライン連続式ヒートソーク試験の設備の概要をイメージで比較した図である。インライン連続式ヒートソーク試験は、強化工程から連続した設備で自動化によって効率的で大量生産に適した設備である。いっぽう、オフライン・ヒートソーク試験は自動化が困難であるが小規模の製造設備として利用できる。昇温速度を $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以下にすることで、操業温度の低温化 (240°C) と保持時間の短縮 (15min. 以上) で生産性の向上も可能となり、高い信頼性を有する安全な強化板ガラスの製造に対して有効に活用できる。

4. 文献

- 1) ISO-20657 “Glass in building: Heat soaked tempered soda lime silicate safety glass” First edition, 50p, 2017.
- 2) C. Sakai *Glass Technol.: European Journal of glass Science and Technology Part A*, **61**, 16-24, 2020.
- 3) P. R. Wagner *Glastech. Ber.*, **50**, 11, 296-300, 1977.
- 4) G. Kullerud *Fortscher. Miner.*, **41**, 221-270, 1964.