

信頼性の高いヒートソーク技術による安全な強化板ガラス

○酒井千尋、ガラス分析技術ラボラトリー

Safety tempered sheet glass by heat soak test with high reliability / 酒井千尋(ガラス分析技術ラボラトリー) / In order to avoid the spontaneous breakage by the beta-phase transformation of a Nickel Sulfide (Ni_xS_y) included in the tempered (and heat-strengthened) glass product, suitable conditions (thermal history) of the Heat Soak Test (HST) were standardized in ISO20657. Suitable conditions of HST inflate the volume of a Nickel Sulfide grain approximately 4% by the phase transformation from unstable alpha-phase to stable beta-phase. In this production technology, we can supply the customers with safe tempered sheet glass products by removing a Nickel Sulfide defect in the suitable heat treatment. The author will compare the off-line HST (conventional method) with the in-line continuous HST (linked tempered process) for advantages and applications. Furthermore, the author will suggest a possible improvement method of the off-line HST of ISO20657.

問合せ先: QYJ06173@nifty.com

強化板ガラスに異物として含まれる硫化ニッケル(Nickel Sulfide: Ni_xS_y)の β 相転移による自然破損を防ぐために、ISO20657 では適切な温度と時間の条件(熱履歴)でヒートソーク試験を実施することが明記されている。この製造技術では、強化用素板ガラスに含まれる硫化ニッケルの α 相を最適な熱処理条件で安定な β 相に相転移させ、約4%の体積膨張に伴って発生するクラックの伸展によって破壊除去して安全な強化板ガラスの製品を出荷する。今回の発表では室温から昇温するオフライン式と強化工程から連続的に処理するインライン式のそれぞれの利点を比較する。さらに、ISO20657 のオフライン式の熱処理条件の可能な改善方法を提案する。

1. ISO20657 によるヒートソーク試験

2017年に制定されたISO20657¹⁾には、強化板ガラスに包有された硫化ニッケル(Nickel Sulfide: Ni_xS_y)の異物を除去するために、熱処理によって不安定な α 相から安定な β 相に相転移させて、同時に生じる体積膨張によって不良な製品を破損によって排除する製造技術が明記されている。硫化ニッケルは、適切な熱履歴(ヒートソーク試験)を受けることによって低温で安定な β 相に相転移される。ヒートソーク試験には、図1に示されるように室温から昇温させる(a)オフライン式と、強化工程から連続的に一定温度に保持する(b)インライン式がある。どちらのヒートソーク試験技術も硫化ニッケルの β 相の安定領域に強化板ガラスの製品を一定時間保持するものである。

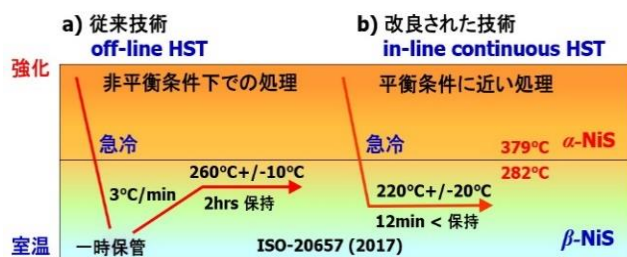


図1. ISO20657 のヒートソーク試験技術の比較

Sakai²⁾は、インライン式のヒートソーク試験では、220°C(±20°C)で12分以上の加熱保持によって、強化された板ガラスの製品に含まれる硫化ニッケルの安定な α 相から安定な β 相への直接の相転移が可能であることを示した。インライン式の製造工程では大規模に硫化ニッケルを含まない強化板ガラスの製品を顧客に提供することができる。

組成の異なる硫化ニッケル(Ni_3S_2 , Ni_7S_6 , Ni_{1-x}S , NiS , あるいは Ni_3S_4)を含む状態平衡図に基づけば(図2参照)、 β 相は室温から282°Cまでの低温の温度域で安定である。したがって、ISO20657¹⁾に記載されたオフライン式のヒートソーク試験では、260°C(±10°C)で2時間の保持によって処理されることが望ましいとされている。しかしながら、Ni-Sの2成分系の状態平衡図に示されるように、 β 相の安定な温度域は昇温されるオフライン式でも一定温度に保持されるインライン式でも変わらないはずである。

一般的に、製造条件の最適化では地域の歴史背景や先行した企業の実績が大きく影響する。オフライン式のヒート

前者は、室温から加熱するために、強化板ガラスの製品を保管するスペースを必要とする。また、製品を固定したラックやホルダーを直接加熱炉に挿入する。強化板ガラスの製品を縦置きにするか横置きにするかは各製造所のレイアウトによって決まるが、一般的には製品の挿入時と取り出し時にはソーク炉内が大気開放となるので炉内温度の均熱化は難しい。

一方、後者は強化工程から冷却過程において、強化板ガラスの製品を連続的にソーク炉内に挿入するために、強化板ガラスの製造と連動して熱処理が可能となり、大面積で大量の生産には適している。

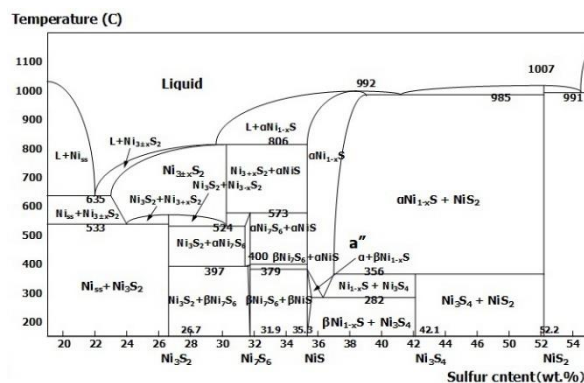


図2. ニッケル-硫黄の2成分系の状態平衡図

ソーク試験技術は、サンゴバン社を中心として欧州のガラス製造のメーカーが主体となって標準化された。オフライン式のヒートソーク試験技術は、ISO20657¹⁾の先行技術である EN14179-1³⁾に準じた熱処理条件で標準化されたために加熱温度と保持時間がそれぞれ $260^{\circ}\text{C}\pm 10^{\circ}\text{C}$ と 2 時間になった。本発表では、この熱処理温度の妥当性も議論する。

2. ヒートソーク試験による利点

ISO20657¹⁾で標準化された 2 種類のヒートソーク試験技術は処理温度が異なるが、共に硫化ニッケルが強化板ガラス中に異物として含まれる場合には、Kikuta and Sakai⁴⁾の研究結果に基づき 97.5%の信頼性で製品を破壊することによって硫化ニッケル異物除去することができる。

日本板硝子株式会社においては、製造工程における硫化ニッケルの除去率(ソーク破損率)は~1 個以下/50t の高いレベルにあり、強化用素板の品質向上の対策も並行して実施され強化板ガラスの製品の高品質を維持している。さらに、図3に示されるように、インライン式ではヒートソーク試験後に POST 熱処理も併用して(詳細は酒井⁵⁾を参照)、クラックが伸展して不完全な状態にある硫化ニッケルの異物も完全に除去することができる。このような製造工程の改善によって、ISO20657¹⁾のヒートソーク試験では以下のような利点を持つ。

- 1) 2 種類のヒートソーク試験によって信頼性 97.5%で強化板ガラスに含まれる硫化ニッケル異物を除去できる。
- 2) POST 熱処理はヒートソーク試験の信頼性を向上させ同時に未溶解異物も除去できる。
- 3) ヒートソーク試験を実施して硫化ニッケル異物が除去された安全な強化板ガラスを顧客に提供できる。

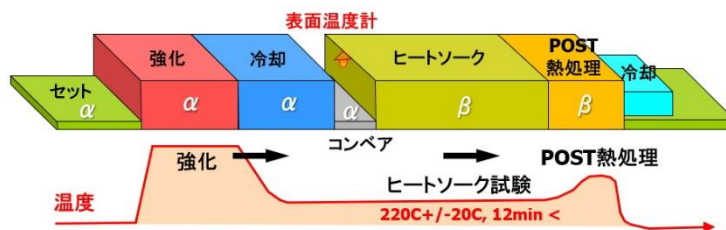


図3. POST 熱処理を併設したインライン式ヒートソーク試験

3. ISO20657 の改善とその利点

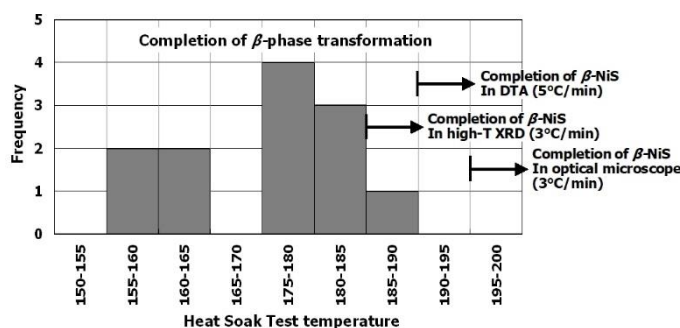


図4. オフライン式での硫化ニッケルの β 相転移温度の比較 (どの試験法でも 200°C 以下で β 相転移が完了する)

ISO20657¹⁾のヒートソーク試験ではオフライン式とインライン式ではその処理温度と保持時間が異なる(オフライン式は $250^{\circ}\text{C}\pm 10^{\circ}\text{C}$ で 2 時間保持、またインライン式は $220^{\circ}\text{C}\pm 20^{\circ}\text{C}$ で 12min 以上保持)。

酒井・佐藤⁶⁾は、高温顕微鏡観察、高温X線回折、示差熱分析、および顕微ラマン分光法などの複数の分析評価技術から、ISO20657¹⁾のオフライン式の保持温度($260^{\circ}\text{C}\pm 10^{\circ}\text{C}$)の低温化の可能性を調査し、 $240^{\circ}\text{C}\pm 20^{\circ}\text{C}$ で 15min 以上の保持時間で強化板ガラスの製品に硫化ニッケルが含まれる場合には完全に β 相転移を達成できることがわかった(図4)。

オフライン式は、強化板ガラスの製品の挿入と取り出しでヒートソーク炉の内部をほぼ完全に室温状態に開放するため既に述べたようにヒートソーク炉内の温度変化が大きい(室温~保持温度)。したがって、オフライン式はインライン式よりも 20°C 程度の高温側で処理することが望ましい。また、加熱工程から保持工程への移行では、最も加熱温度が低いガラス表面の温度が $240^{\circ}\text{C}\pm 20^{\circ}\text{C}$ に達してから 15 分以上の保持をすることが求められる。オフライン式のヒートソーク試験に対するこれらの処理温度の低温化と保持時間の短縮によって、我々は生産の規模に合わせながら強化板ガラスに対して、その生産性の向上とエネルギー削減を大きく期待することができる。

4. 文献

- 1) ISO-20657 "Glass in building — Heat soaked tempered safety glass" 50p, 2017.
- 2) Sakai C. "Advanced technology for in-line continuous heat soak test of tempered sheet glass to guarantee high reliability" *Glass Technol.: Eur. J. Glass Sci. Technol. A*, February, **61** (1), 16–24, 2020.
- 3) EN14179-1 "Glass in building - Heat soaked thermally toughened soda lime silicate safety glass - Part 1: Definition and description" 43p, 2005.
- 4) Kikuta M. and Sakai C. "A manufacturing process of tempered and heat strengthened glass without spontaneous breakage" *Proceeding of Glass Processing Days 2003*, Finland, 686-687, 2003.
- 5) 酒井千尋 「第 60 回ガラスおよびフォトリソ材料討論会」 講演要旨, 2019.
- 6) 酒井千尋・佐藤良司 「オフライン・ヒートソーク試験の低温処理化の可能性」 *J. Ceram. Soc. Japan, Supplement* **128**, 7, S1-S7, 2020.