

安全な強化ガラスを生産する最適なオフライン・ヒートソーク試験

(ガラス分析技術ラボラトリー)○酒井千尋

Suitable off-line Heat Soak Test for safety tempered glass/○Sakai C. (Glass Analysis Laboratory)/ Heating conditions of off-line Heat Soak Test (HST) have been investigated based on a lot of studies about nickel sulfide defect included in the tempered and heat-strengthened glasses. The temperature of the alpha-beta phase transformation is different with a change of chemical composition (sulfur content) of the nickel sulfide. In the case that the nickel sulfide includes higher than 35.3wt% of sulfur component, the temperature of alpha-beta phase transformation continuously changes from 379 to 282°C. In the off-line HST, we must maintain the furnace temperature lower than 270°C that was specified in ISO 20657_2017 in order to raise the degree of beta-phase transformation of the nickel sulfide.

問合せ先 : e-mail QYJ06173@nifty.com

【緒言】

ガラス製造の過程で原料や熔融素地にニッケル成分を含む金属片が混入すると、熔解過程で清澄剤として添加された芒硝中の硫黄成分と反応して硫化ニッケルの異物が液滴状態で形成される。硫化ニッケルは992°C以下で α 相として結晶化して製品中に平均粒径150 μm の微小異物を流出する。強化ガラス内部の引張り応力層に硫化ニッケルの異物が含まれると、 β 相転移によって生じる体積膨張で急激なクラックの伸展を引き起こして破損に至る(自然破損)。この自然破損を回避するために、国内外のガラス製造会社や加工業者では製品の出荷前に強化ガラスを所定の温度に加熱して含まれる全ての硫化ニッケルを β 相に相転移させクラックの伸展と破損によって不良品を工程内で除去するヒートソーク試験(Heat Soak Test: HST)を行っている。

2017年に制定されたISO 20657では室温から260°C $\pm$ 10°Cまで加熱して所定の時間保持するオフライン式と強化ガラスの製造工程に連続して220°C $\pm$ 20°Cの炉内で一定時間保持するインライン式が標準的な処理条件として制定されている。インライン式は大量の強化ガラスをヒートソーク試験することに適しているが、建築や車両搭載用などの大量生産型の強化ガラス以外の比較的小規模な製品や加工に対しては設備投資のメリットが低いために世界的にはオフラインHSTを実施している製造所や加工業者が多い。

オフラインHSTの保持温度は、ドイツ工業規格(DIN 18516_T4)の290°C $\pm$ 10°Cから、2005年に制定されたEN規格(EN 14179-1)の290°C $\pm$ 10°Cと、2016年に改訂されたEN 14179-1の260°C $\pm$ 10°Cを経て2017年に制定されたISO規格(ISO 20657)の260°C $\pm$ 10°Cに基づいており、ヒートソーク炉内での保持温度は大きく変化した。オフラインHSTでは全てのガラス製造会社や加工業者が最新の処理条件を適用することが望ましい。しかし、処理条件が混在してヒートソーク炉内の処理温度に対しても大きな違いがあることがわかった。オフラインHSTでの処理温度の違いは硫化ニッケルの β 相転移率の達成度に大きく影響する。 β 相転移率の低下はヒートソーク試験の不完全につながる危険性が高い。オフラインHSTに対して最新の熱処理条件の適用の妥当性を示して旧条件EN 14179-1_2005での熱処理の危険性を論じる。

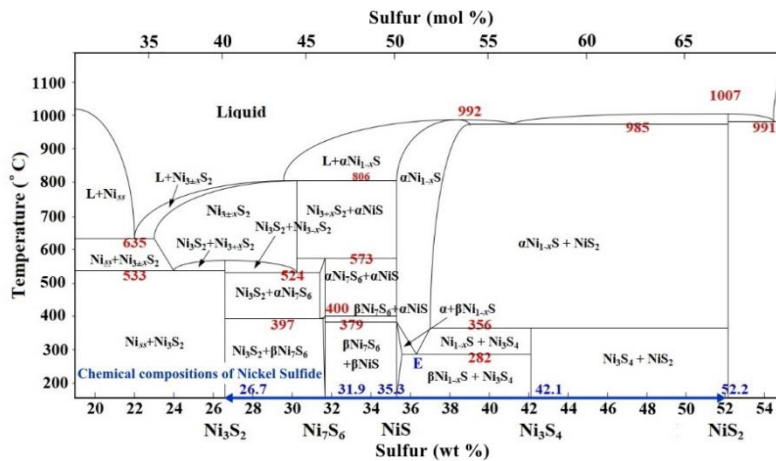
【結果と考察】

Fig.1は硫化ニッケルの2成分系の状態図を示す。酒井(2024)が示したように、この図から以下のことが

明らかになる。

1) 硫黄成分の濃度が26.7～31.9 wt%で Ni_3S_2 と $\beta\text{-Ni}_7\text{S}_6$ が397℃以下で安定に共存する。

2) 硫黄成分の濃度が31.9～35.3 wt%で $\beta\text{-Ni}_7\text{S}_6$ と $\beta\text{-NiS}$ が379℃以下で安定に共存する。



3) 硫黄成分の濃度が35.3 wt%でNiSの α - β の相転移は379℃で起こる。

4) 硫黄成分の濃度が35.3～42.1 wt%で $\beta\text{-Ni}_{1-x}\text{S}$ と Ni_3S_4 が379～282℃の範囲で安定に共存する。

5) 硫黄成分の含有量が共析点(E)から42.1 wt%の範囲で $\beta\text{-Ni}_{1-x}\text{S}$ と Ni_3S_4 が282℃で共存する。

Fig.1. Nickel-Sulfur binary phase diagram (horizontal axis: sulfur concentration).

Fig.1に示すように、強化ガラスに含まれる硫化ニッケル異物は α - β の相転移温度に対してそれぞれの粒子間で大きな違いを持つことがわかる。硫化ニッケル異物は平均組成で硫黄成分に乏しくても異物内部には硫黄成分を多く含む Ni_{1-x}S や Ni_3S_4 などを伴うために、 α - β 相の相転移温度は異物の平均組成だけでは決めることはできない(詳細は酒井(2024)を参照のこと)。

Fig.2 は合成された硫化ニッケルの窒素雰囲気中で測定されたDTA 測定の結果を示す。5℃/min の加熱速度では177℃付近で β 相転移した後に270℃付近と396℃付近で α 相に相転移する現象が確認された(図1に示す Ni_{1-x}S と Ni_7S_6 の β 相から α 相への相転移を示す)。これらの結果から、Sakai and Kikuta (2004, 2007) は、オフライン HST の加熱温度の上限を260℃と提案し、ヒートソーク炉内での保持温度を240℃±20℃として設定した。

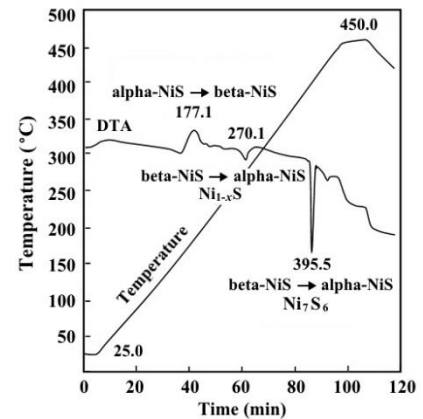


Fig. 2. Measurement result of DTA for synthesized nickel sulfide.

オフライン HST には EN 14179-1_2005 と改訂された EN 14179-1_2016 があり、それぞれ290℃±10℃と260℃±10℃で熱処理される。EN 14179-1_2005 の条件はFig.1 の状態図で明らかに β 相の安定温度よりも高温側にあるため280℃以上で加熱できず260℃±10℃以下で加熱すべきである。強化ガラスの大量生産も考慮すればインライン HST を行うことが効率的である。

Fig.3. Schematic figure for 1) conventional off-line HST and 2) proposed in-line HST

【文献】

酒井千尋(2024) J. Ceram. Soc. Japan. Supplement **132**, S7-S12.

C. Sakai and M. Kikuta (2004, 2007) Glass Processing Days (Finland).

