

# ガラス融体の熱伝導率と実機生産におけるその活用事例

AGC(株) 材料融合研究所

徳永 博文

## Thermal conductivity measurement of glass melts and its applications

Hirofumi Tokunaga

Materials Integration Laboratories, AGC Inc.

### 1. はじめに

ガラス製造プロセスにおける CO<sub>2</sub> 排出量削減のため, シミュレーションを用いた高精度なオペレーションによる生産性の向上, 燃費改善のための施策は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ガラスの組成ではなく, 粘度, 密度, 表面張力, 熱伝導率, 比熱等, 種々の物性値およびその温度係数を用いて表現されている。これらのうち, 熱伝導率は 1960 ~ 70 年代を中心に種々の測定技術の構築が行われてきたが<sup>[1]</sup>, 測定に大量の試料を要することや, 装置自体も大きくなることから実測例が少なく, 従来のシミュレーションには文献値や経験的に知られている値が用いられてきた。しかしながら, 高精度化が進むシミュレー

ション技術や少量多品種生産への対応のため, 熱伝導率などの各種物性値も実測値が求められるようになってきている。本稿では, ガラス融液の熱伝導率の測定方法と, 実生産プロセスにおける活用の一例について紹介する。

### 2. ガラス融液の熱伝導率の測定方法について

高温のガラス融液の熱伝導率は, 原子あるいはイオンの格子振動による伝導伝熱(格子熱伝導率)と, 電磁波の振動エネルギー伝達による輻射伝熱(輻射熱伝導率)の2つのメカニズムがあり, それらの総和が有効熱伝導率としてシミュレーションに用いられる。格子熱伝導率はレーザーフラッシュ法や細線加熱法などで測定されており, シリケート系の融液の場合, 0.5 ~ 2.5 (W/m・K) 程度であることが知られている<sup>[2, 3, 4]</sup>。

#### 2-1. 輻射熱伝導率の測定

輻射熱伝導率は融液の光吸収係数  $a$  と屈折率

〒 221-8755

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1150

TEL 045-374-7769

FAX 045-374-8866

E-mail: hirofumi-tokunaga@agc.com

$n$  が定数であると仮定した場合、放射熱伝導率を  $K_{\text{rad}}$  とすると、式 (1) で表される。

$$K_{\text{rad}} = \frac{16\sigma n^2 T^3}{3\alpha} \quad (1)$$

ここで、 $\sigma$  はシュテファン-ボルツマン定数、 $T$  は温度である。式 (1) より、放射熱伝導率は温度の 3 乗に比例して大きくなることから、温度が高いほど有効熱伝導率における放射熱伝導率の影響が支配的となることが分かる<sup>[5]</sup>。しかしながら実際の高温の光吸収係数や屈折率には温度依存性があるため、放射熱伝導率の算出には式 (2) が用いられている<sup>[6,7]</sup>。

$$K_{\text{rad}} = \int_0^\infty \frac{1}{\alpha(\lambda)} \frac{n(\lambda)^2 8\pi h^2 c^3}{\lambda^6 3kT^2} \frac{\exp\left(\frac{hc}{kT\lambda}\right)}{\left\{\exp\left(\frac{hc}{kT\lambda}\right) - 1\right\}} d\lambda \quad (2)$$

ここで、 $\lambda$  は波長、 $h$  はプランク定数、 $k$  はボルツマン定数、 $c$  は真空中における光の速さである。このうち、融液の屈折率の温度依存性については幾つかの報告例があるが<sup>[8]</sup>、それらの結果からすると放射熱伝導率への影響は比較的小さいと考えられる。式 (2) において、 $a(\lambda)$  は内部吸収係数であり、厚さの異なる 2 種

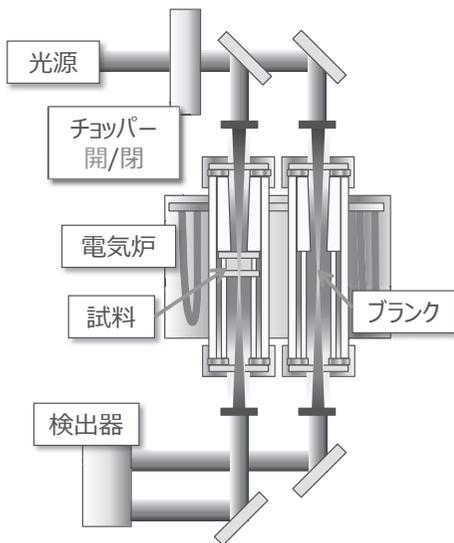


図1 高温透過率測定装置概略図。

類の試料の透過率を測定することで求めることができる。図2に高温透過率の測定装置の概略図を示す。光源は、波長 200 ~ 390nm の範囲にはキセノンランプ、390 ~ 2000nm にはハロゲンランプ、2000 ~ 5000nm にはセラミックヒーターを用いた。検出器は、波長 200 ~ 850nm の範囲には光電子倍增管、850 ~ 2000nm には InGaAs、2000 ~ 5000nm 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プランク側を通る光も検出しておくことで、光源強度のゆらぎを除去することができる。

## 2-2. 有効熱伝導率の測定

格子熱伝導率と放射熱伝導率を合わせた有効

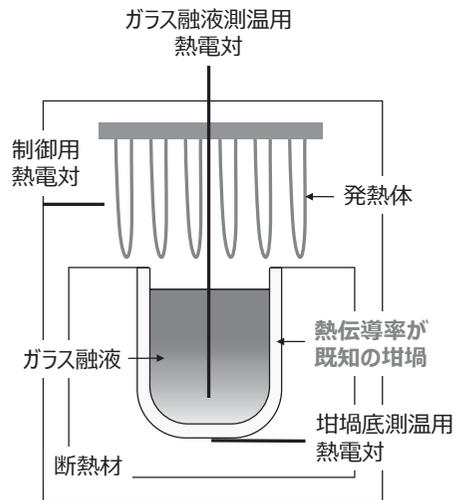


図2 定常法による有効熱伝導率測定装置概略図。

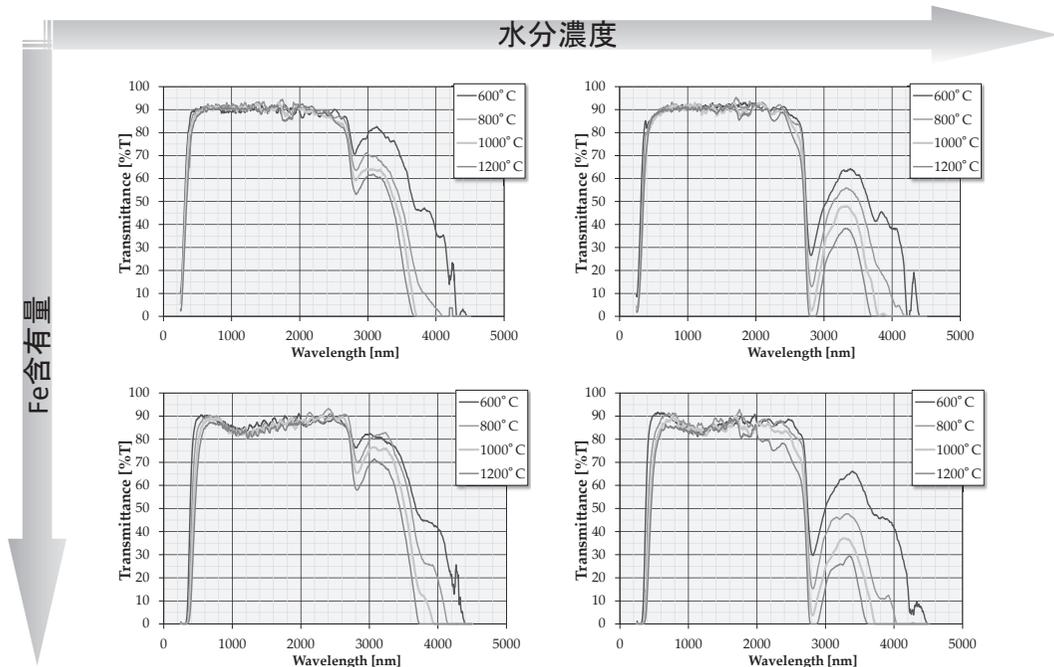


図3 Fe含有量および水分含有量による高温透過率スペクトルの変化。

熱伝導率を求める方法として定常法が用いられている<sup>[5]</sup>。図3に定常法の概略図を示す。熱伝導率が既知であるアルミナ製の坩堝にガラスサンプルを満たし、坩堝の周囲を断熱材で囲い、坩堝の上部に配置したヒーターのみで加熱を行い、垂直方向に温度分布を形成させる。ガラス融液表面の温度を  $T_1$ 、坩堝内底の温度を  $T_2$ 、アルミナ坩堝の外底の温度を  $T_3$  とし、坩堝底の厚さを  $d_1$ 、融液深さを  $d_2$  とすると、有効熱伝導率  $K_{\text{eff}}$  は式 (3) で求められる<sup>[5]</sup>。

$$K_{\text{eff}} = \frac{k_1(T_2 - T_3)d_2}{(T_1 - T_2)d_1} \quad (3)$$

定常法により得られる有効熱伝導率は直接シミュレーションに活用できるため有用であるものの、坩堝サイズが十分に大きく取れない場合、坩堝内壁からの輻射光の影響を受けるという問題がある。坩堝内壁の輻射光の影響を除去するためには高温の光吸収のデータを参照して十分な大きさの坩堝を用いるか、予め有効熱伝導率が既知である参照試料を測定して坩堝壁の輻射

光の影響を除去する必要がある。また、実験装置の構成と試料の温度分布を基に数値シミュレーションを用いて正確な有効熱伝導率を求める方法も提案されている<sup>[9]</sup>。

### 3. 無アルカリガラス融液の熱伝導率における鉄量と水分含有量の関係

近年、高解像度液晶パネルや有機EL用の基板ガラスにおいて、紫外線透過率の高いガラスが求められており、そのためには製品ガラス中のFe含有量を低減させる必要がある。一般に、Fe含有量が低下するとガラス融液中の  $\text{Fe}^{2+}$  量も低下するため赤外光を透過しやすくなる。すなわち、有効熱伝導率が増加する。その結果、ガラス溶融窯内におけるガラス融液の温度分布が小さくなり、ガラス融液の比重分布が小さくなるために対流速度が低下し、泡品質や均質性が低下しやすくなるという問題が生じる。そのため製品品質に影響を与えずに赤外域に吸収を有する成分を添加し、ガラスの有効熱伝導率を下げるための施策を検討しておく必要がある。

表1 測定試料の鉄濃度および水分濃度.

ガラス組成	Fe 含有量 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 換算) [wtppm]	水分濃度 [wtppm]
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -RO (R=Mg,Ca,Sr,Ba)	100	96
	100	670
	1000	82
	1000	601

その一つとして、熱伝導率に対する融液中の水分濃度の影響を調査した。測定を行った無アルカリガラスの Fe 含有量 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 換算) および水分濃度 (質量 ppm) を表 1 に示す。温度が 1200℃ 以上の範囲では定常法により有効熱伝導率を求めた。1200℃ 以下の領域では融液の粘度が高く、定常法での測定が困難であるため高温透過率測定により輻射熱伝導率を求めた。ただし、屈折率には室温での測定値を適用した。図 3 に透過率スペクトルの測定結果を示す。Fe 含有量の多い試料では、温度上昇とともに紫外域の吸収端が長波長側にシフトし、また 1100nm 周辺に吸収があることが分かった。また、水分含有量の多い試料では 2000~3600nm の領域での吸収が大きくなっていることが分かった。これらの透過率スペクトルおよび式 (2) から、1200℃ における各波長毎の輻射熱伝導率を求め

た結果を図 4 に示す。これらのスペクトルを積分し、各温度における輻射熱伝導率を求めた結果を、定常法による有効熱伝導率と併せて図 5 に示す。定常法にて求めた有効熱伝導率は、高温透過率から求めた輻射熱伝導率の延長上にあり、その序列は良い一致を示した。水分による熱伝導率への影響は温度域によらず概ね一定であるが、Fe による熱伝導率への影響は 800℃ 以上の領域で顕著に大きくなることが分かった。この原因としては Fe<sup>2+</sup> 自体のモル吸光係数が上昇しているか、Fe<sup>2+</sup> の量自体が増えていることが考えられるが、Fe は温度上昇に伴い Redox 変化が起こり得るため、電気化学的手法等を用いて切り分けて評価する必要がある。

#### 4. おわりに

ガラス融液の熱伝導率の測定方法について紹介するとともに、ディスプレイ基板用無アルカリガラスの熱伝導率に対する Fe 含有量と水分含有量の影響について紹介した。ガラス融液の熱伝導率は測定自体に大変な時間と労力がかかることもあり、他の高温物性値に比べると測定例は非常に少なく、また計算で正確に予測することも困難である。しかしながら今後、産業的には開発する材料の高温物性値を精度良く推算

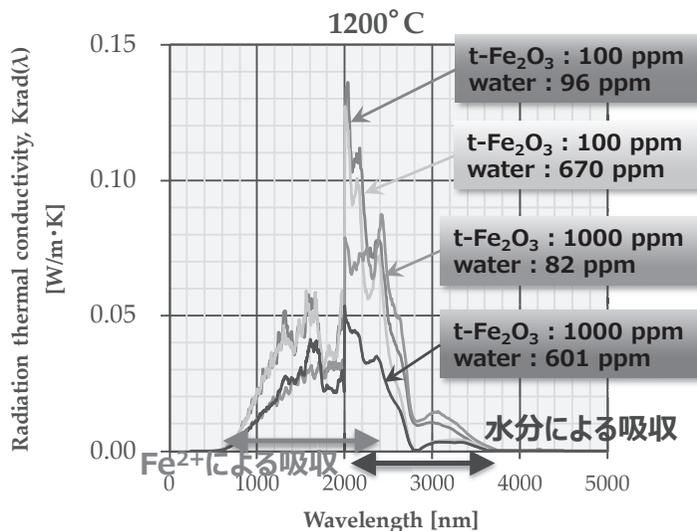


図4 各波長における輻射熱伝導率.

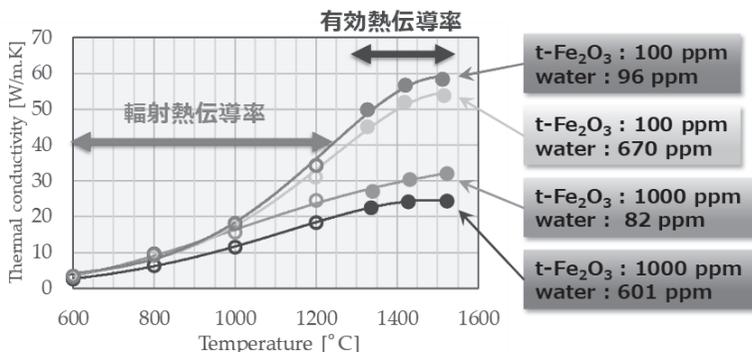


図5 有効熱伝導率および輻射熱伝導率の測定結果

できるようにし、生産コストを予測した材料開発をできるようにしていく必要がある。そのためには高温物性値データベースのさらなる充実と、熱力学的な解釈を与えていくことが不可欠である。

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] A.Blazek, et.al, Review of Thermal Conductivity Data in Glass, ICG, TC5 (1983) .  
 [2] 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)

[3] 小澤純仁, 遠藤理恵, 須佐匡裕: R<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub> (R=Li, Na, K) スラッグの熱伝導度とその推算, 鉄と鋼, 93 [6] ,(2007), pp.416-423.  
 [4] Youngjae Kim, Kazuki Morita, Journal of American Ceramic Society, 98, (2015), pp.3996-4002.  
 [5] R. Gardon, J.Am. Cer. Soc. 44, (1961), pp.305-312.  
 [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] M. Susa, Y. Kamijo, K. Kusano & R. Kojima, Glass Technol., 46 [2] (2005), pp.55-61.  
 [9] Y.Kii, M.Nakamura, N.Yoshida, K.Aiuchi, M. Kawaguchi, CerSJ-GOMD Joint Symposium on Glass Science and Technologies (2016), A-16.