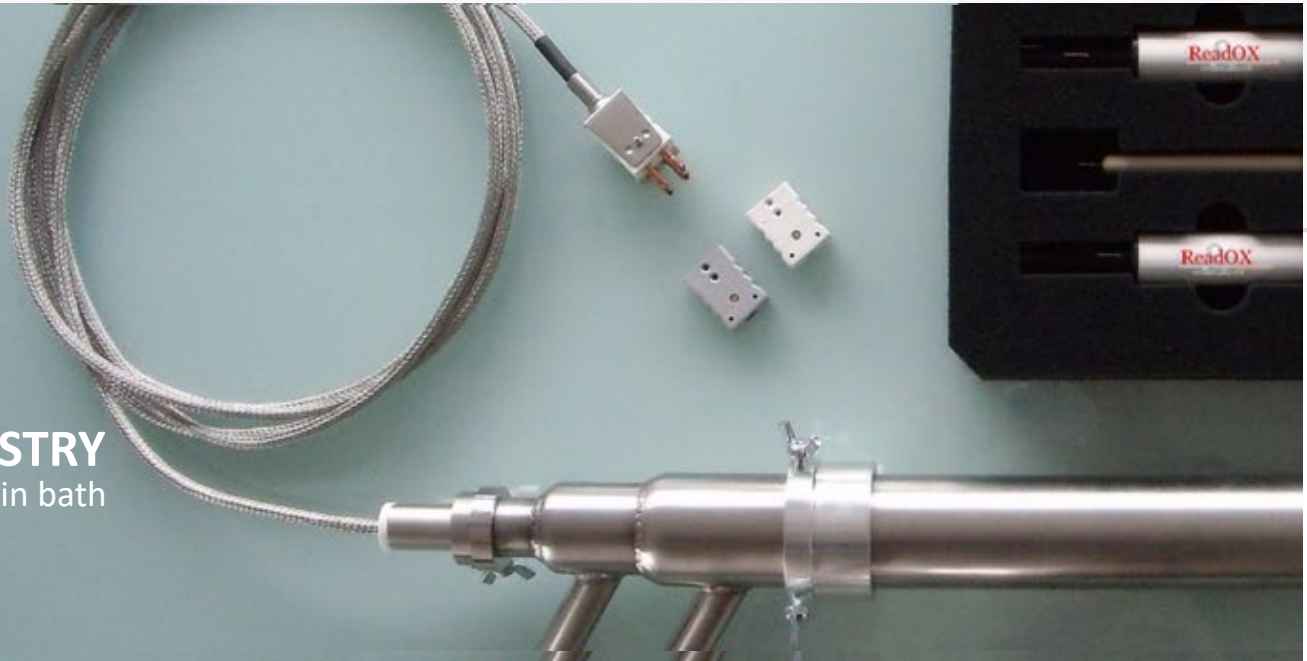


**IN-LINE  
OXYGEN SENSORS  
FOR THE GLASS INDUSTRY**  
in glass melt, atmosphere and tin bath

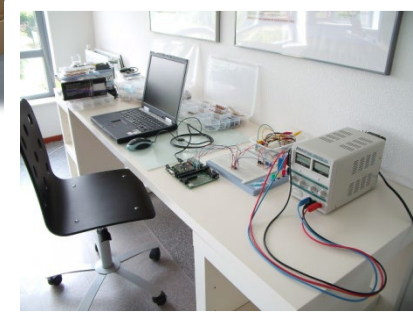


Dr. P.R. Laimböck  
[paul.laimbock@readox.com](mailto:paul.laimbock@readox.com)

# 活動と製品



Read-Ox & Consultancy BV は 2001年に設立されました。  
溶融ガラス、溶融金属、および溶融塩のための工業インライン用の電気化学的センサ



# 製品と開発

## ガラス工業用

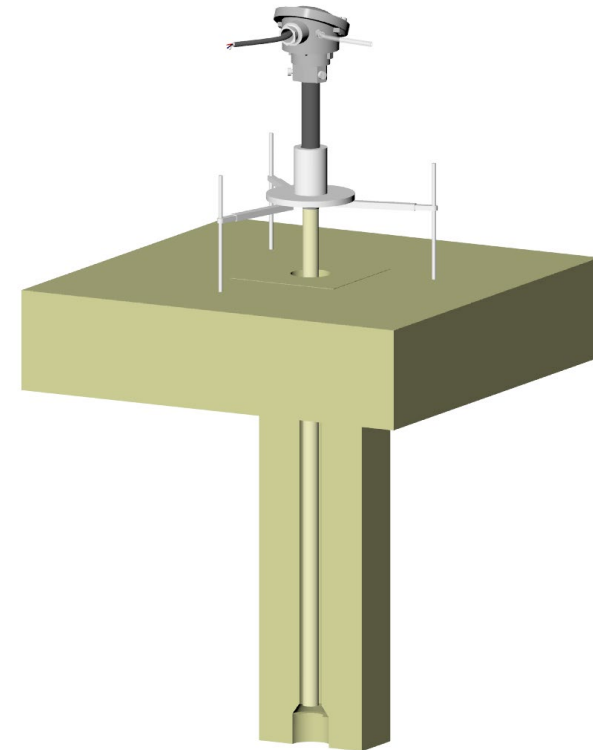
- 溶融ガラスREDOX (酸素) センサ
  - フィーダーセンサ: フィーダーチャンネル中の溶融ガラス用
  
- ティンバス酸素センサ (フロートガラス製造ライン用)
  - 溶融スズ酸素センサ
  - 雰囲気ガス酸素センサ
  - 溶融スズ水素センサ (プロジェクトベース)



# 製品と開発

## ガラス工業用

- 溶融ガラスREDOX (酸素) センサ
  - フィーダーセンサ: フィーダーチャンネル中の溶融ガラス用
  
- ティンバス酸素センサ (フロートガラス製造ライン用)
  - ティンバス酸素センサ
  - 雰囲気ガス酸素センサ
  - 溶融スズ水素センサ (プロジェクトベース)
  
- 燃焼プロセスモニタリング用の雰囲気ガス酸素センサ  
( $T_{\max} = 1650^{\circ}\text{C}$ )
  - 天井迫
  - 煙道 / 蓄熱室



# 酸素センサインターフェイス (ReadOX IOSI-01)

PC ソフトウェア ImOxyConfig



Device settings

IOSI Tin Oxygen Ni-ref

Cancel OK

Inputs: Outputs: Constants: Registers:

	Description
1	T [K]
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	
10	
11	
12	
13	
14	
15	
16	
17	
18	
19	
20	

Thermal conversions:

Cold-junction [C]->[mV]    Thermo-couple [mV]->[C]

B-type    B-type

Operations:

Ln(x)    e^x

Log(x)    10^x

Program:

Operation	Register Y
1 LOAD x = y	I: Cold Junction T
2 x = cjk(x) [mV]	I: TC [mV]
3 x = x + y	
4 x = tcK(x) [C]	

Actual Values

Modbus address: 1    Baudrate: 115200

Device ID: IOSI

Firmware version: 0.01

Serial no: 4420184

Protocol: 1

Raw values:

O2: 205.20 [m<sub>vol</sub>]

TC: 39.647 [mV]

Cold Junction: 22.7 [C]

I-in: 2.41 [mV]

記録

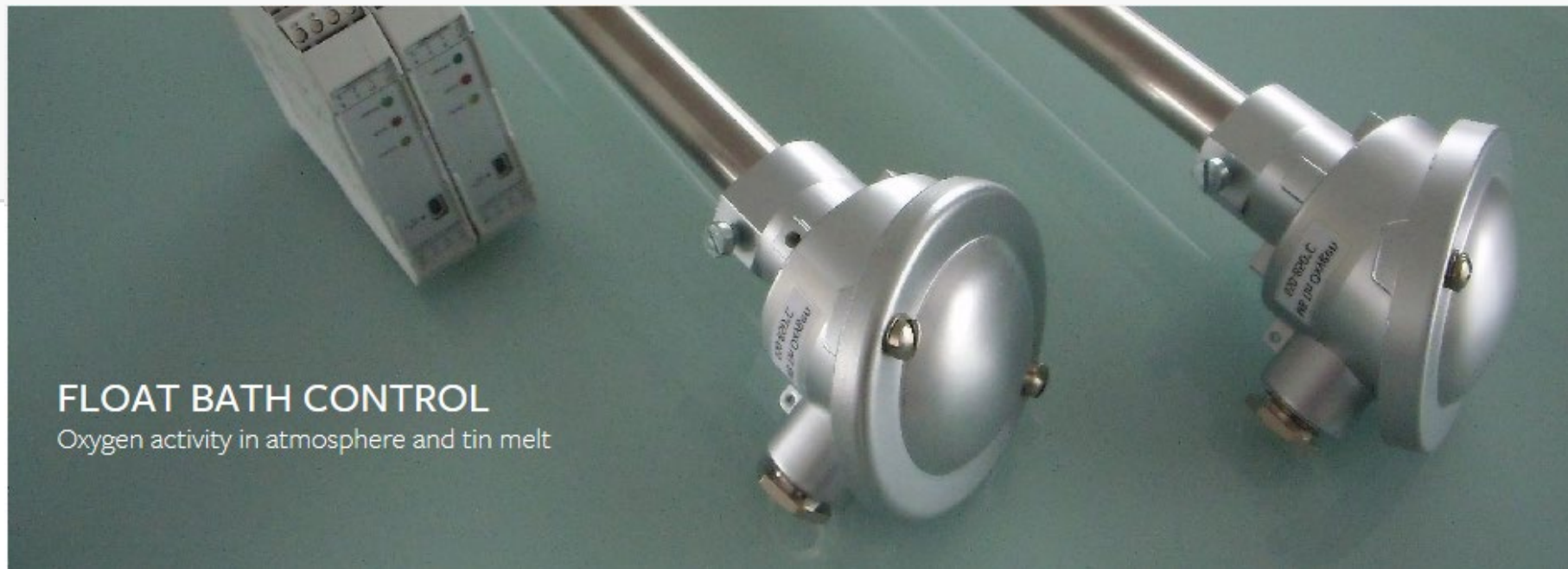


プログラミング  
IOSI

実測値

ImOxyConfig

# 熔融スズ酸素センサ



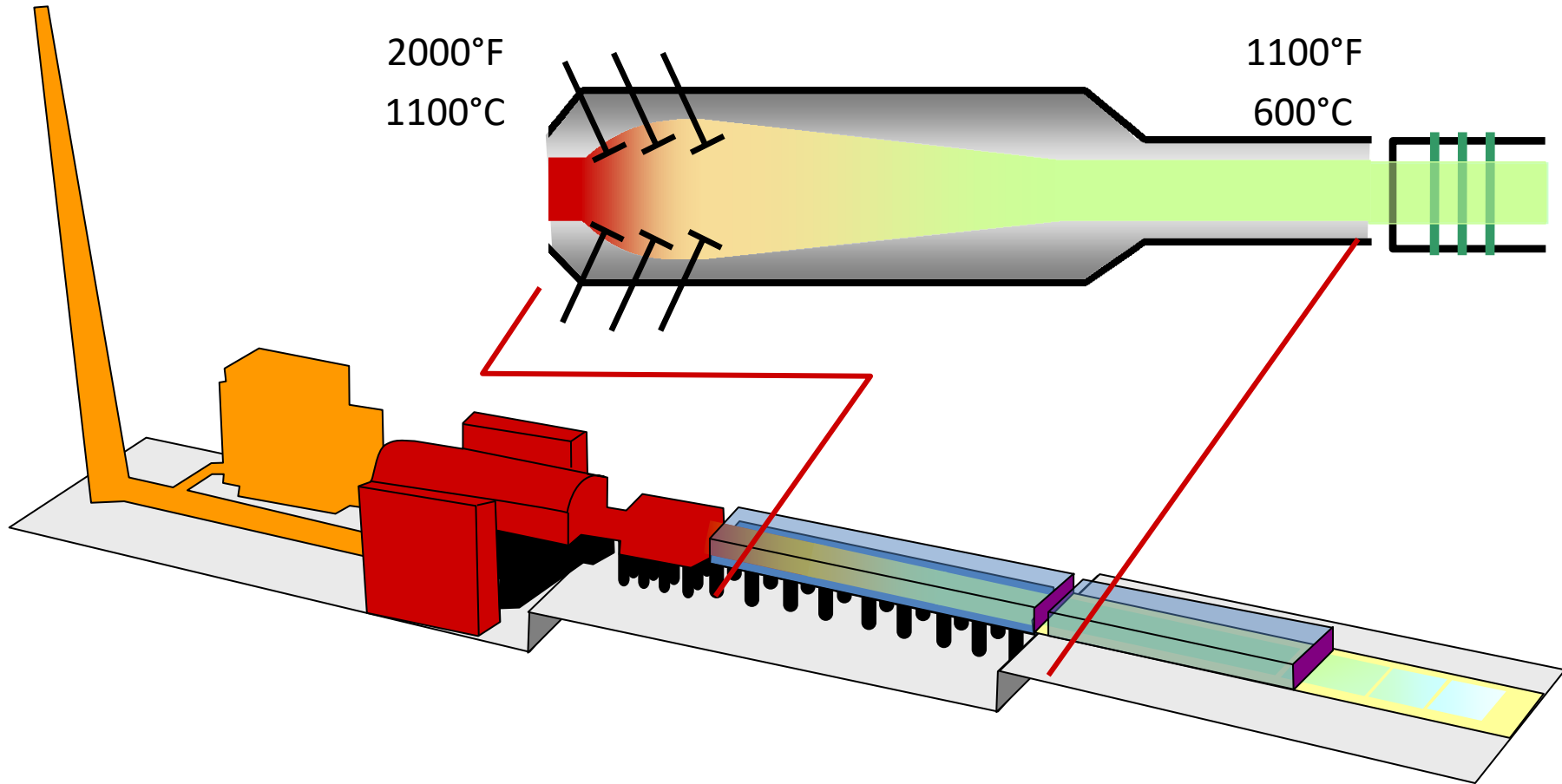
## FLOAT BATH CONTROL

Oxygen activity in atmosphere and tin melt

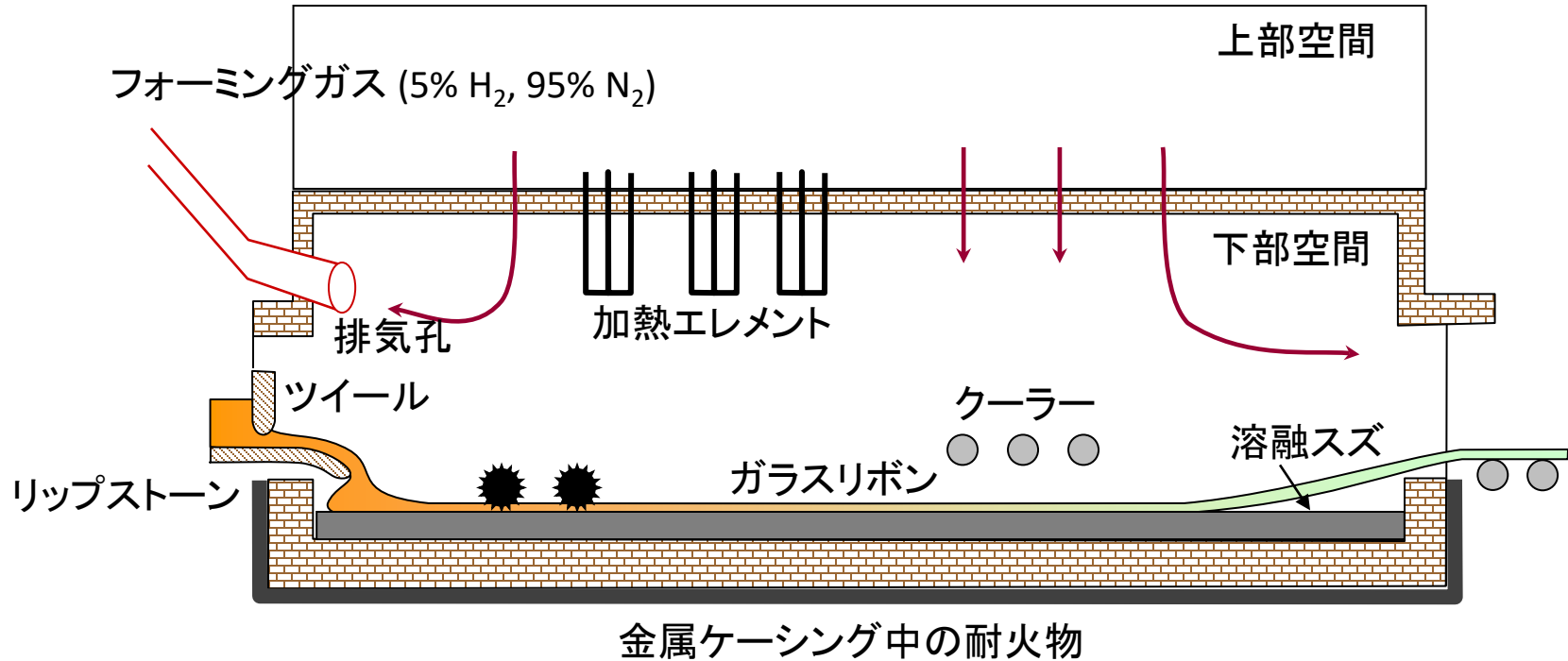
Dr. P.R. Laimböck  
[paul.laimbock@readox.com](mailto:paul.laimbock@readox.com)

# フロートガラス製造の紹介

## フロートガラス製造ライン



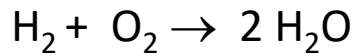
# ティンバスの縦断面図





# ティンバス: 3つの酸素源

1. フォーミングガス ( $H_2$ ,  $N_2$  と微量の  $O_2$ )



2. エアリークから

ガラスリボン

3. 溶融ガラスからの酸素の拡散

$O_2$

20

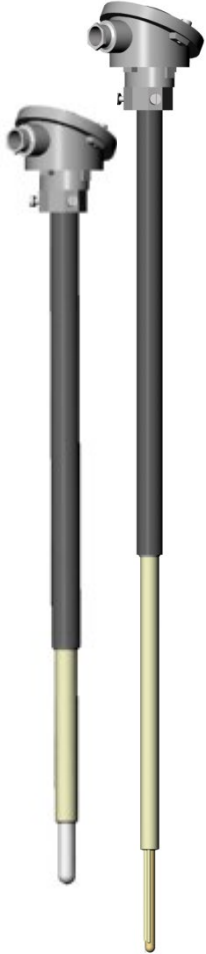
溶融スズ

酸素センサ  
 $pO_2$  + Temp  
溶融スズ用

酸素センサ  
 $pO_2$  + Temp  
雰囲気ガス用

# 溶融スズ酸素センサ

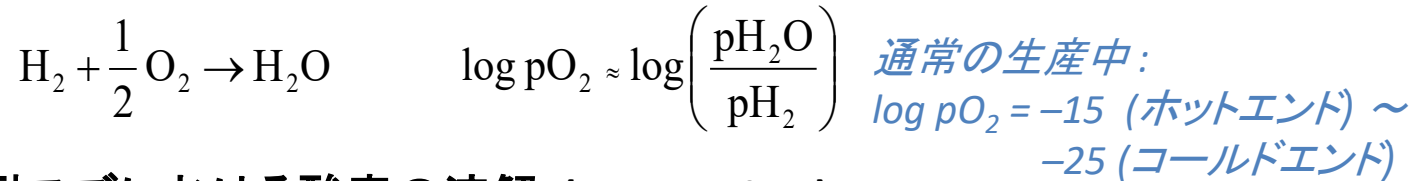
(溶融スズと保護用雰囲気ガス)



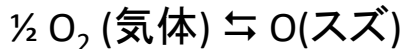
- 酸素含有量、溶融スズの温度、および保護用雰囲気ガスの連続モニタリング
- バス内の高すぎる酸素濃度の早期警報
- 表面欠陥に関連する還元された酸素：  
*ガラスのボトム面において：*
  - ティンピックアップ (ドロスの形成による)
  - スズの拡散 (曲げまたは強化後のブルームの形成)*ガラスのトップ面において (トップスペック)：*
  - Cassiterite 粒子 ( $\text{SnO}_2$ )
  - ティンドロップ
- ティンバス内でのCVDコーティングに対する臨界酸素分圧
- 組み合わせとして:最少の水素消費量における最適なガラス品質のためのスズの脱酸化の推進力の測定

# ティンバスのケミストリー

ティンバス雰囲気ガス内において: 保護用ガス (5% H<sub>2</sub>, 95% N<sub>2</sub>)



溶融スズにおける酸素の溶解 (Sieverts law)



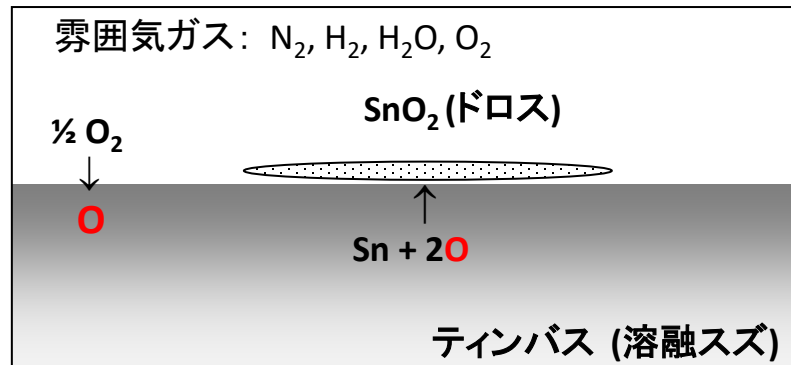
到達最大溶解度:



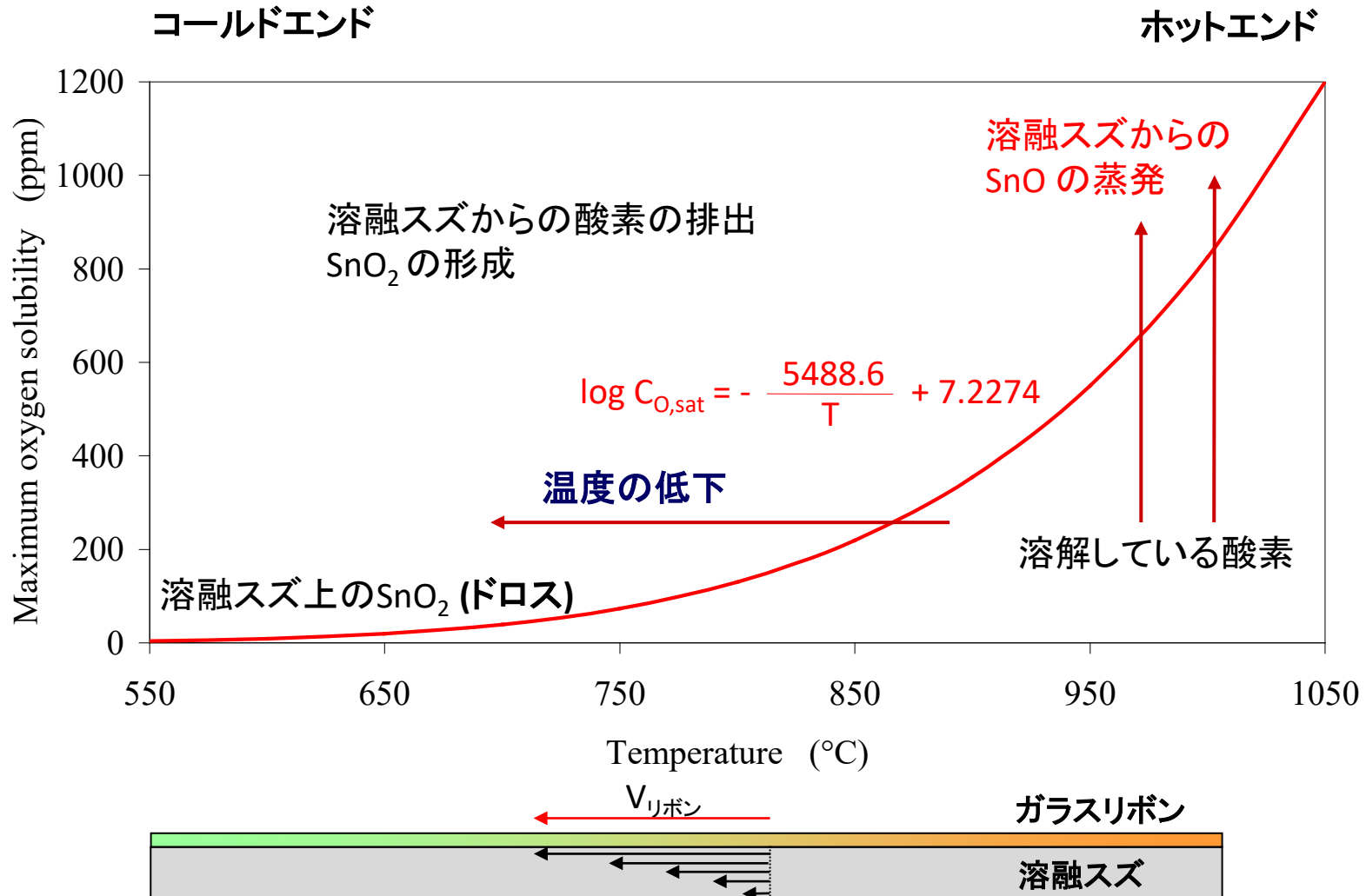
最大酸素溶解度は(非常に)温度に  
依存します

$$\log C_{\text{O,sat}} = - \frac{5488.6}{T} + 7.2274$$

$$C_{\text{O,sat}} \text{ (ppm)}$$
$$T \text{ (K)}$$

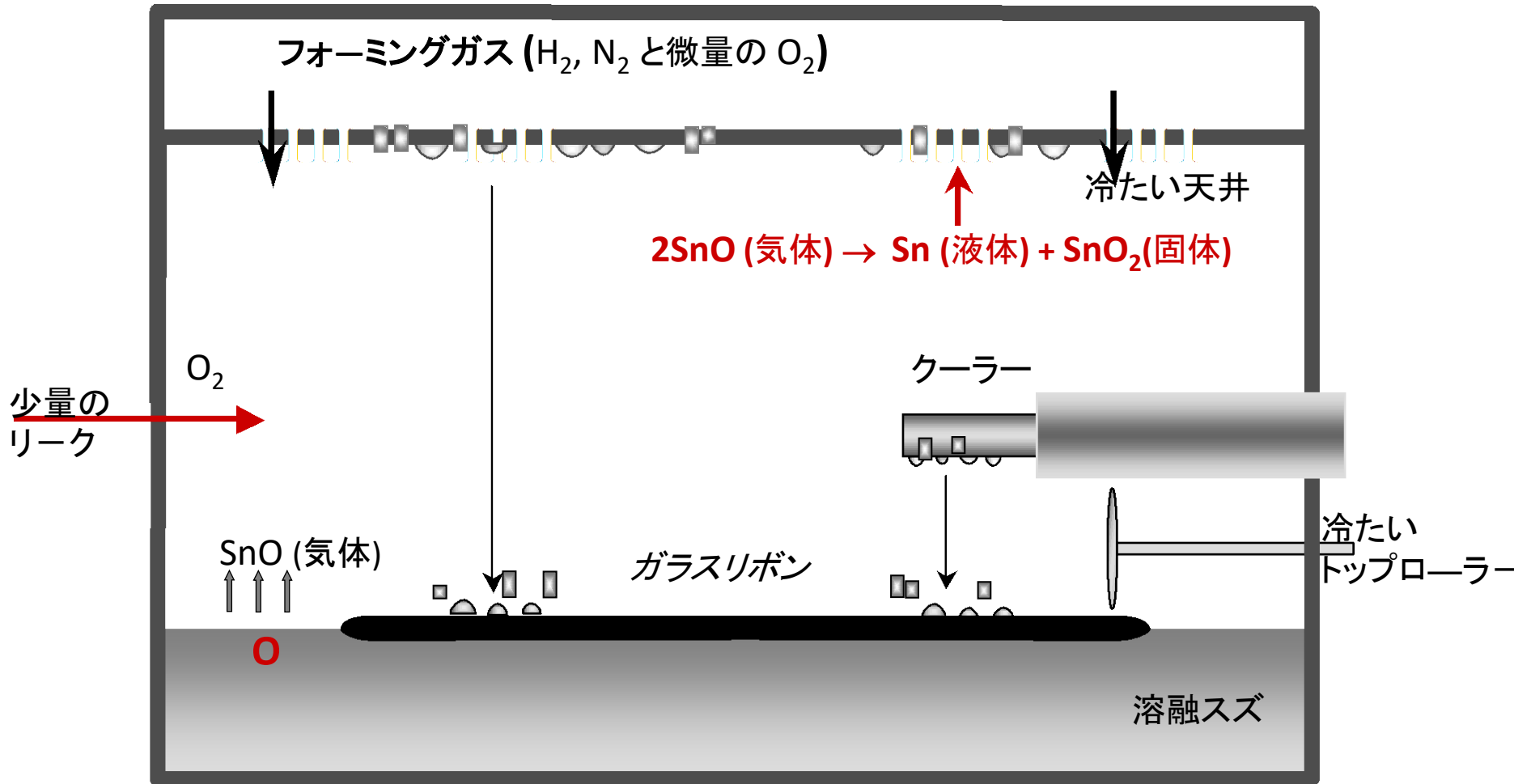


# 熔融スズ中の酸素の溶解度

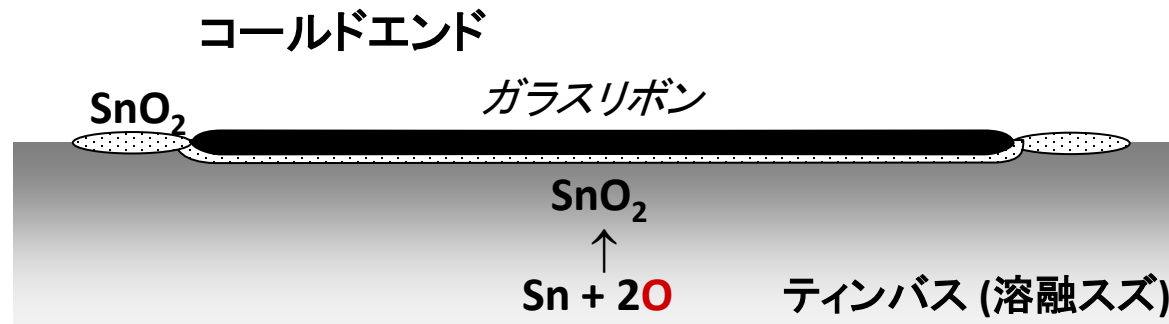


# トップ面欠陥

冷たい上部の設備や天井に堆積されたスズの落下

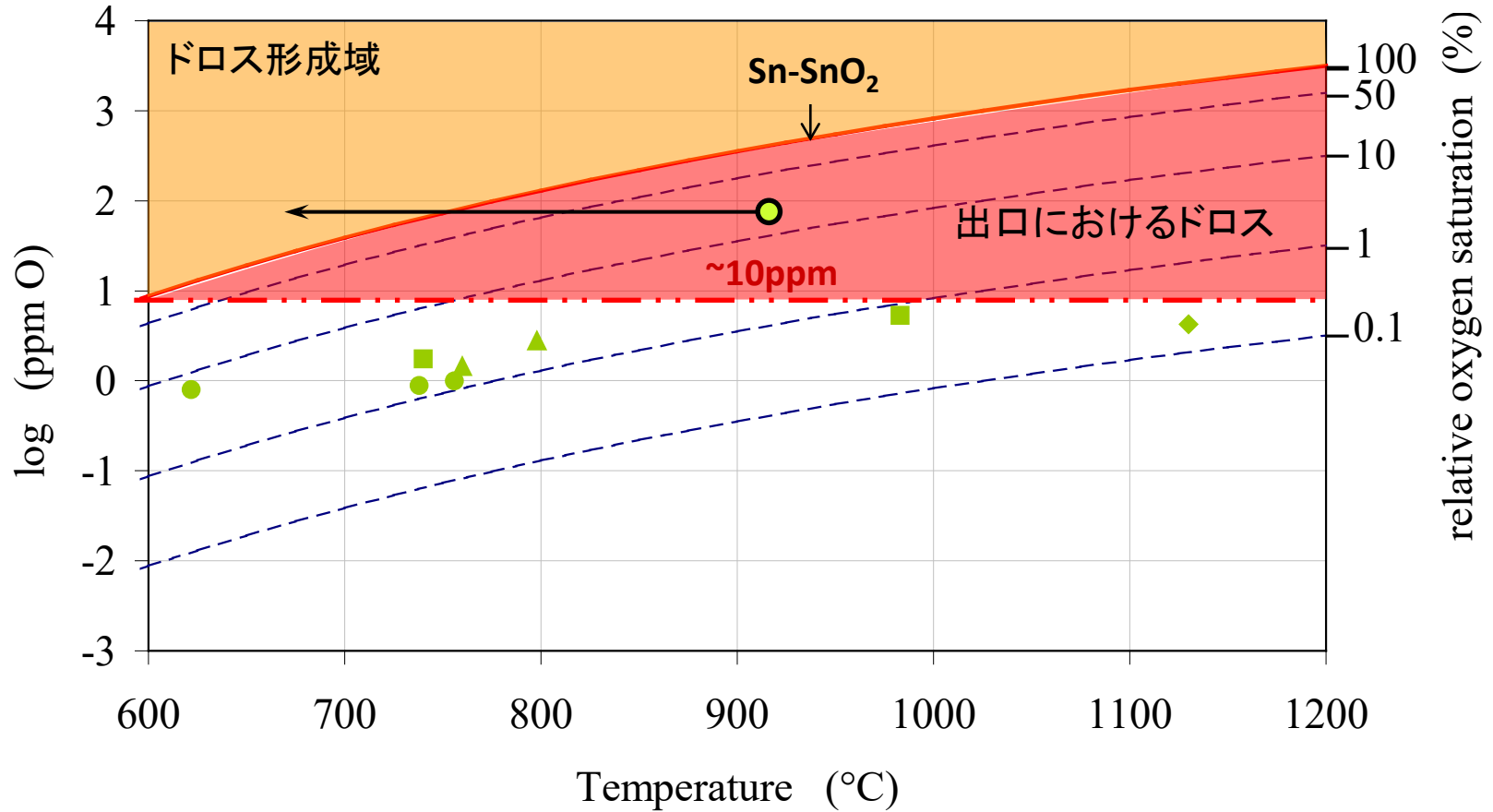


# ボトム面欠陥 ドロス



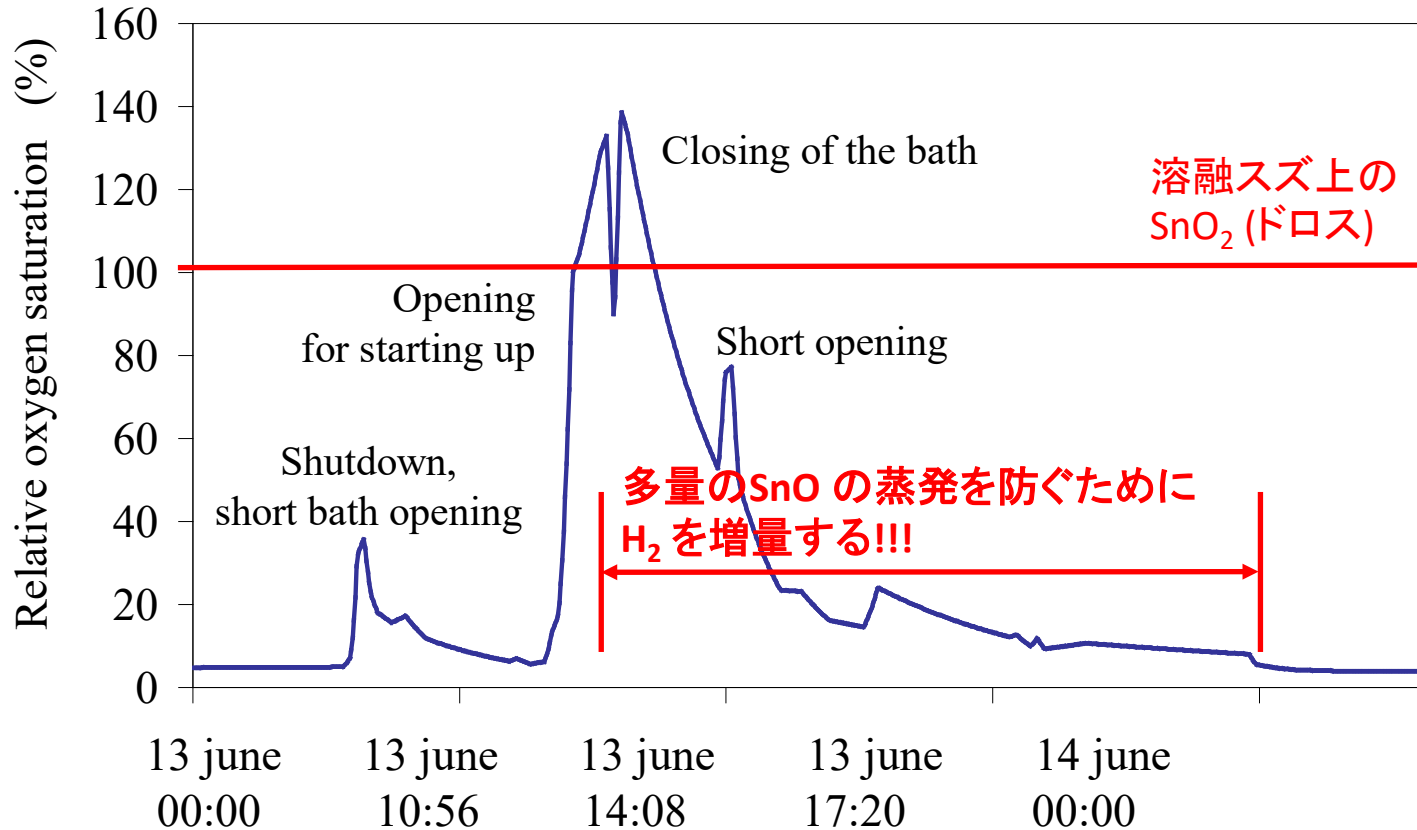
低い温度において、溶解している酸素はリボンのボトム面に付着するSnO<sub>2</sub>として溶融物から放出される。

# 種々のフロート窯における酸素レベル ドロス形成の限界



# スタートアップ作業中の高い酸素レベル

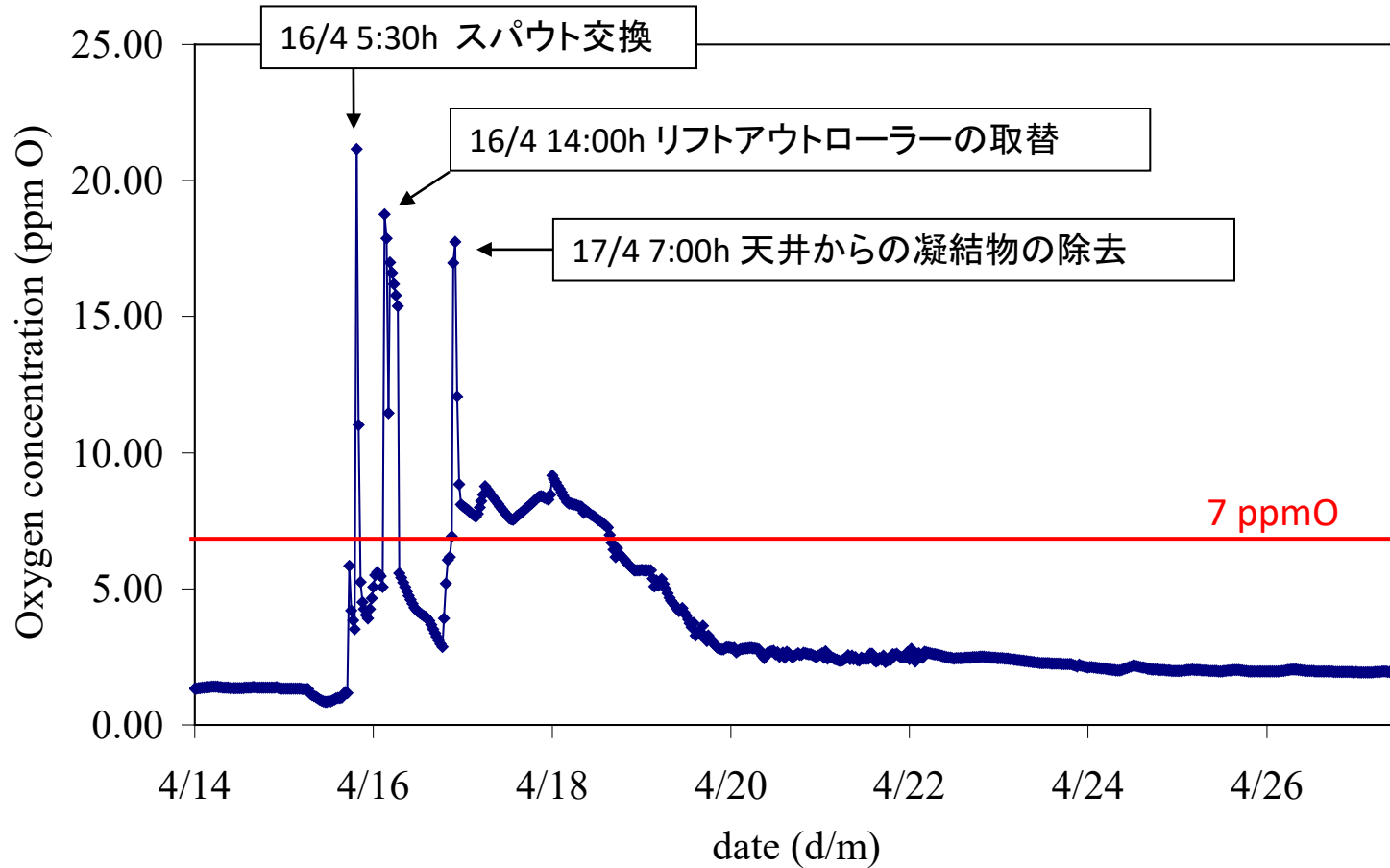
シャットダウン後 (側壁取り外し)





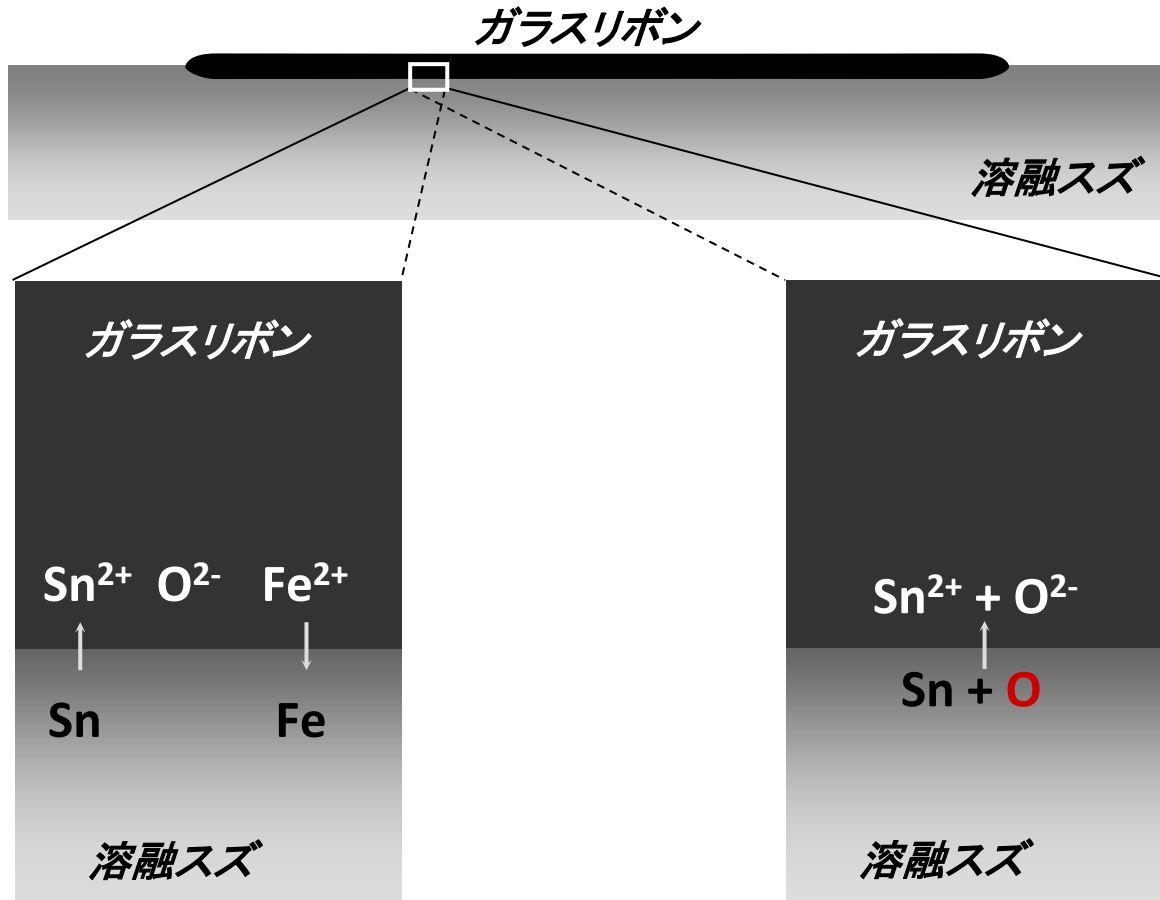
# メンテナンス作業中の酸素の含有量

(コールドエンドセンサ、温度 580 - 600°C)



# ガラスリボンへのスズの拡散

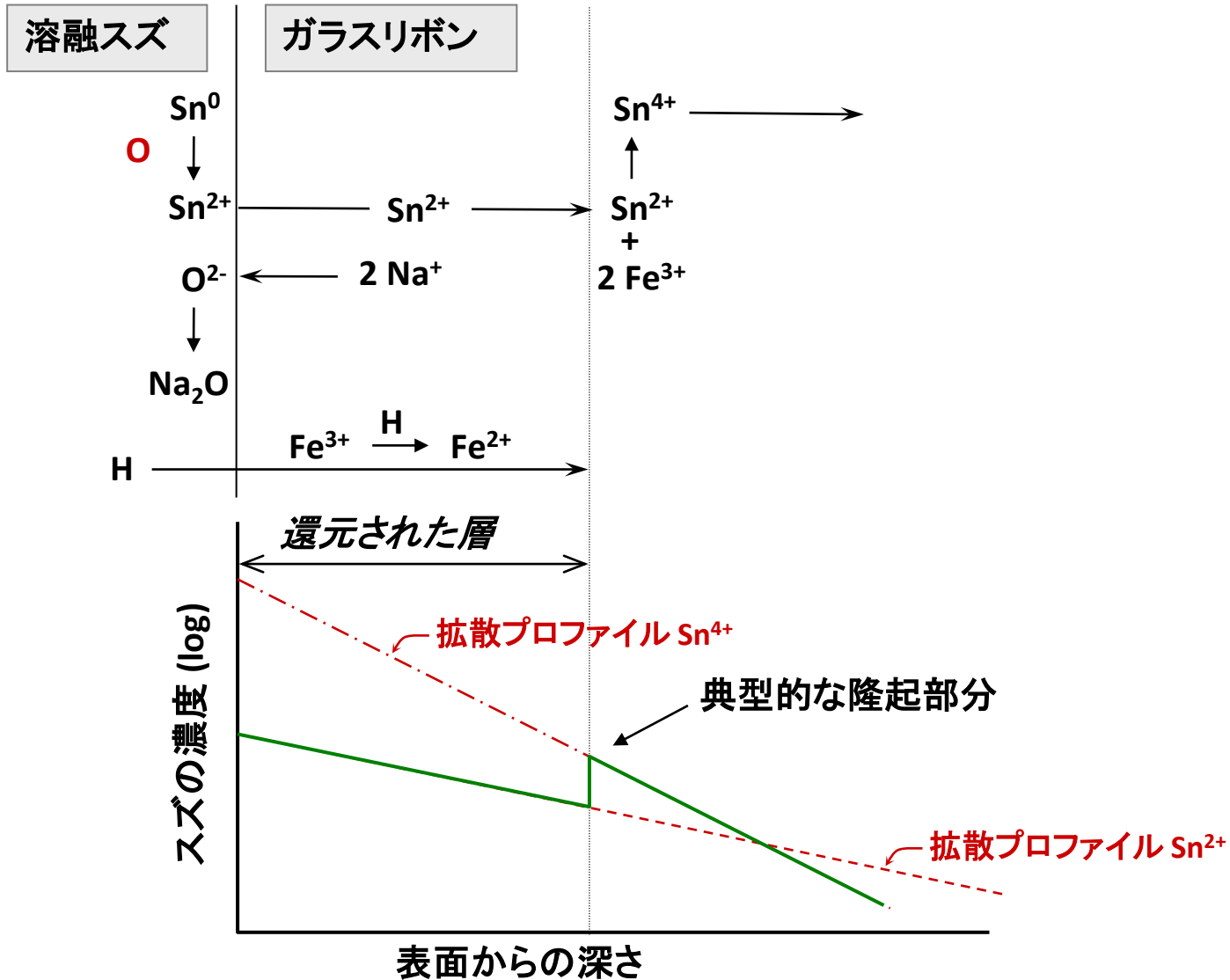
(ブルームの原因: 曲げあるいは強化後、ガラス表面に出現するヘーズ)



Proposed by Hayashi *et al.*

# ガラスリボンへのスズの拡散

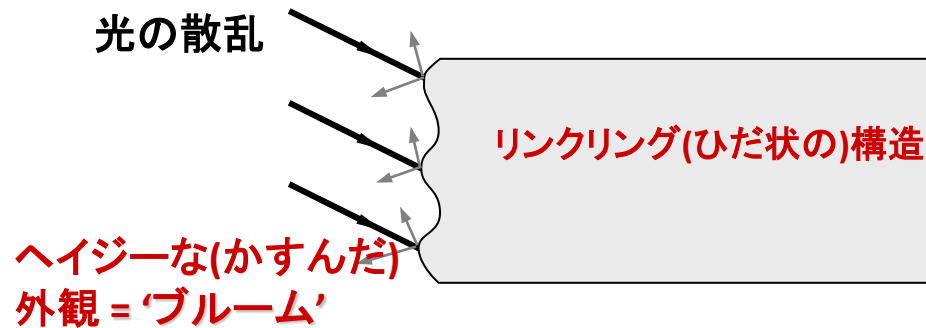
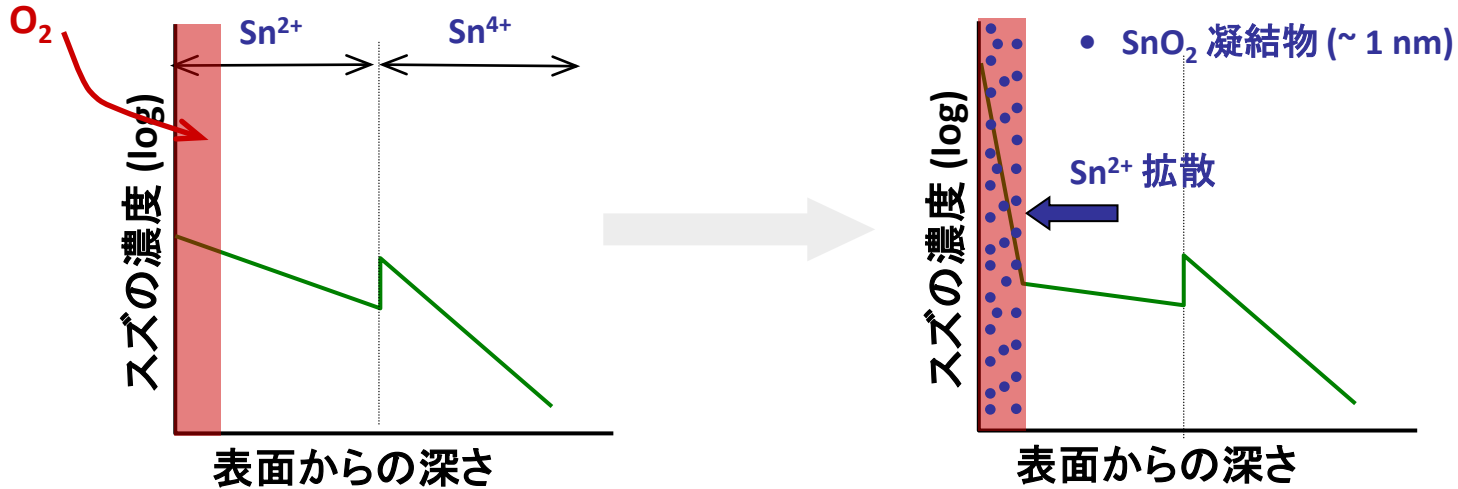
(ブルームの原因: Hayashi Y., Matsumoto, K., and Kudo, M., *J. Non-Cryst. Solids* 282 (2001) 188-196)



# ガラスリボンへのスズの拡散

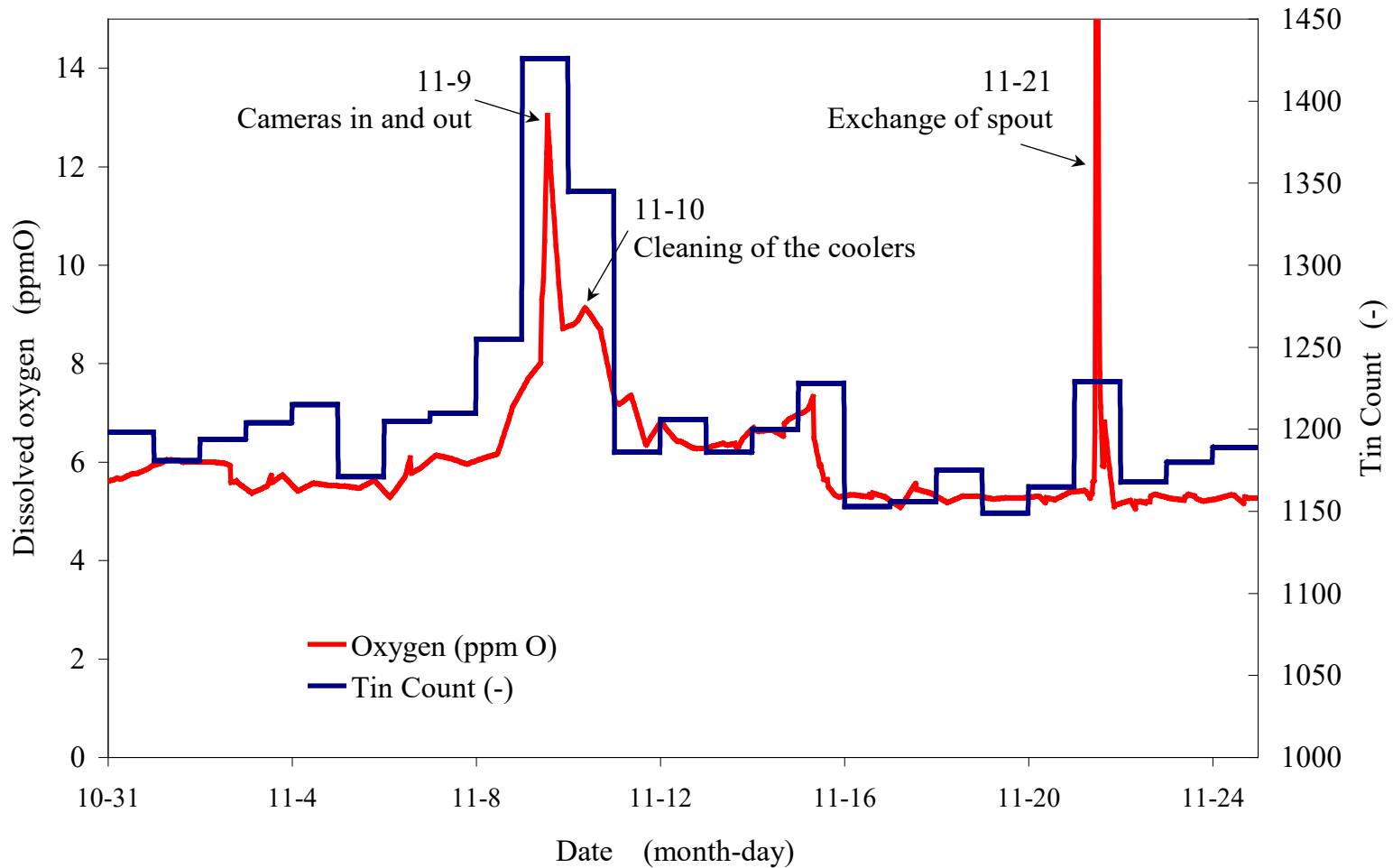
(ブルームの原因: Takeda S., Akiyama, R., Hosono, H., J. Non-Cryst. Solids 311 (2002) 273-280)

**O<sub>2</sub> は空気中における熱処理(曲げまたは強化)の間にガラス表面に浸透する**



# ティンカウント 対 酸素含有量

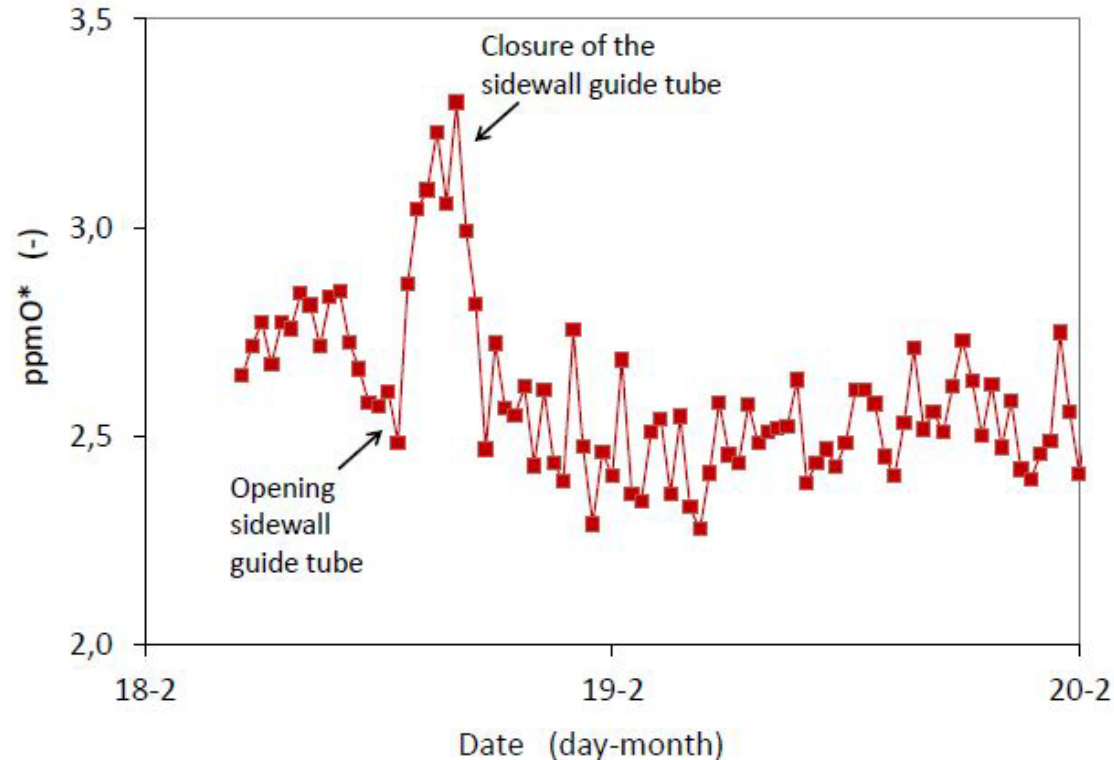
ホットエンドセンサ、温度約1000°C



# 雰囲気ガス酸素センサ



- ティンバス雰囲気中へのごく少量の漏入酸素に対して非常に敏感

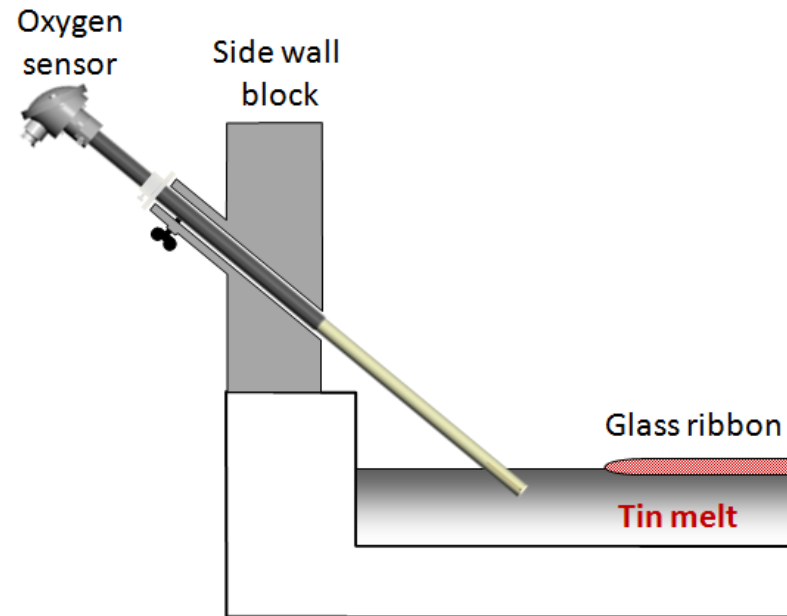
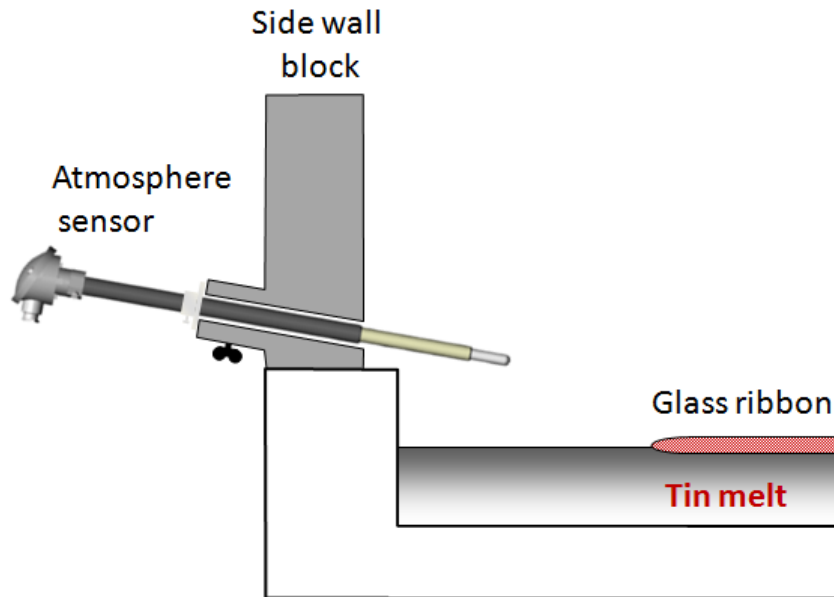


- 少量のエアリークを見つけるための理想的なツールです。シーリング作業の効果についての迅速なフィードバックです。

# ティンバス内の酸素の管理

## 溶融スズ中の酸素と雰囲気ガス中の酸素の同時測定

溶融スズと雰囲気ガス間の $\Delta \log p_{O_2}$ を測定することにより溶融スズ中の脱酸化の推進力をモニタリングする



# ティンバス内の酸素の管理

## 溶融スズ中の酸素と雰囲気ガス中の酸素の同時測定

溶融スズと雰囲気ガス間の $\Delta \log pO_2$ を測定することにより溶融スズ中の脱酸化の推進力をモニタリングする





# ティンバス内の酸素の管理

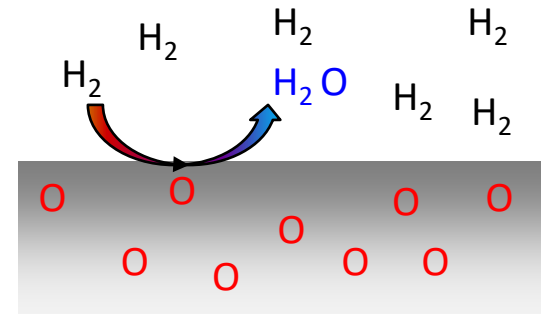
## 溶融スズの脱酸化の推進力

雰囲気ガスセンサと溶融スズセンサの測定:

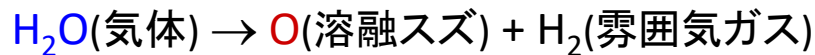
$$pO_2(\text{溶融スズ}) > pO_2(\text{雰囲気ガス})$$



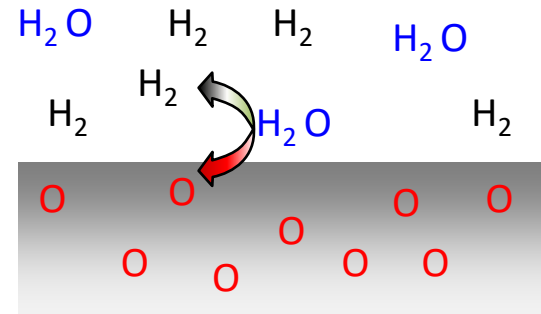
⇒ 酸素は 溶融スズから離脱される



$$pO_2(\text{雰囲気ガス}) > pO_2(\text{溶融スズ})$$

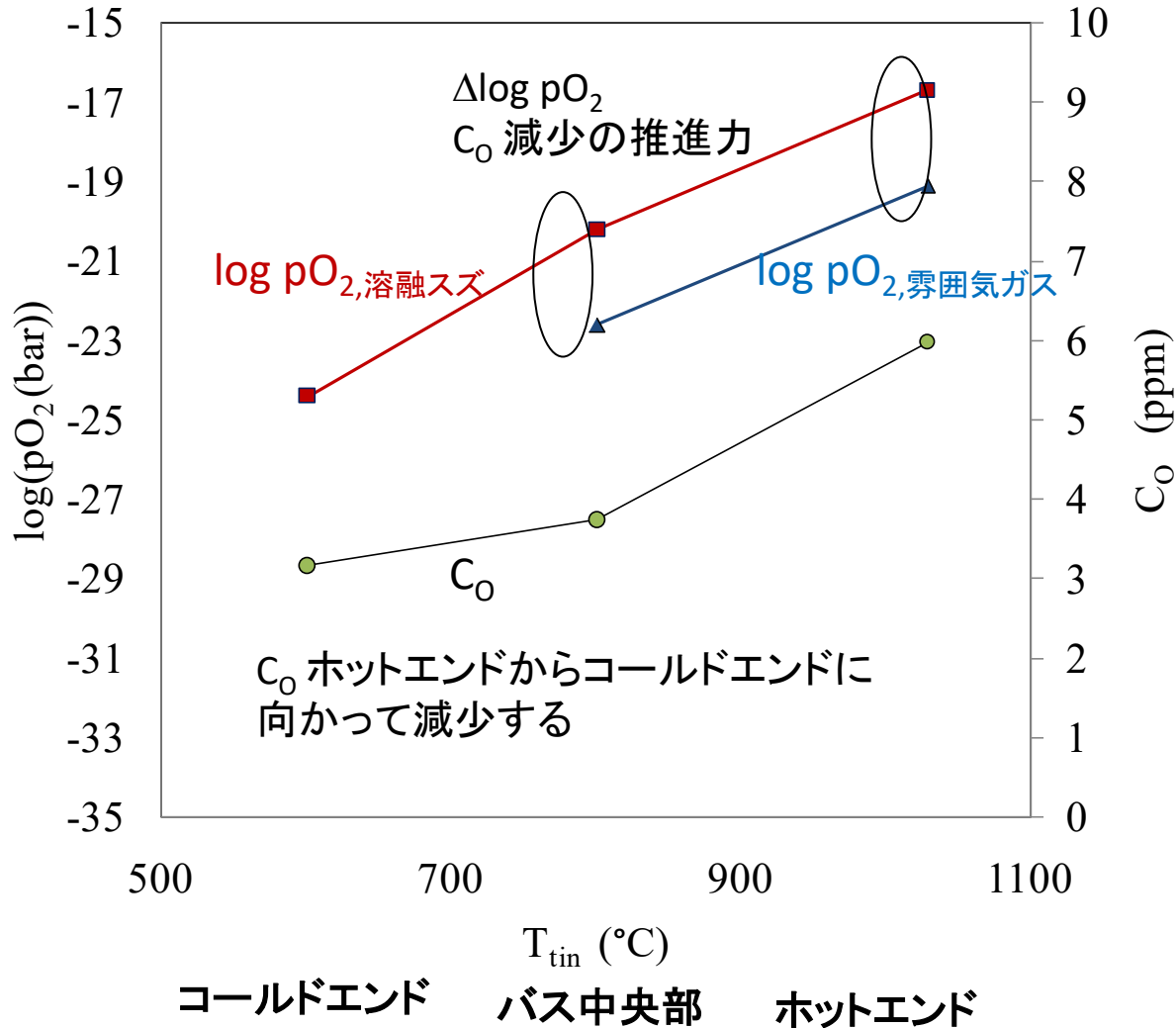


⇒ 溶融スズ中の酸素レベルが増加する



# ティンバス内の酸素の管理

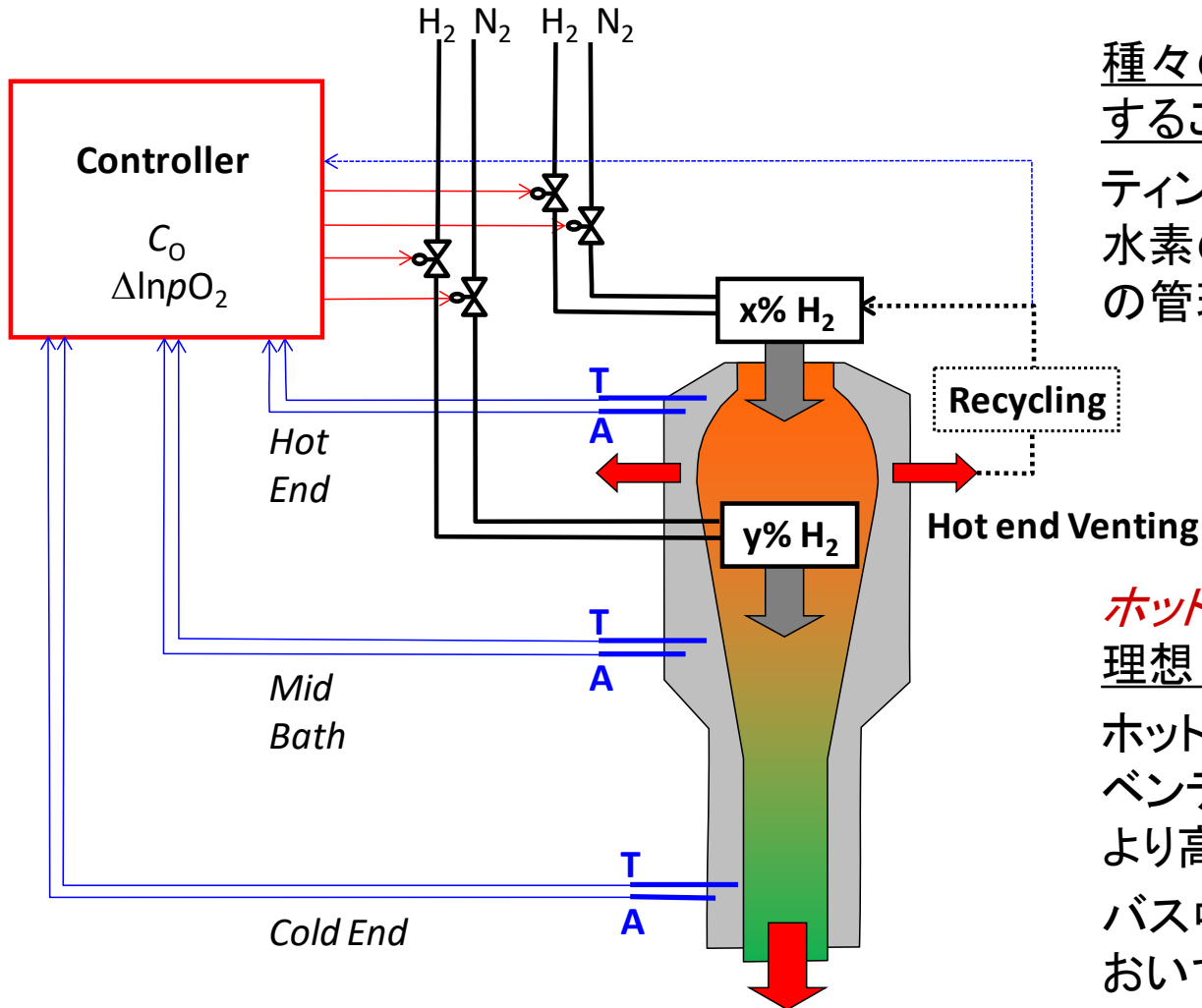
## 溶融スズの酸化/還元の推進力



$\log pO_2$ , 雰囲気ガス <  $\log pO_2$ , 溶融スズ  
⇒  
酸素は溶融スズから  
離脱される

# ティンバス内の酸素の管理

ティンバスの種々の区域に供給する水素の管理

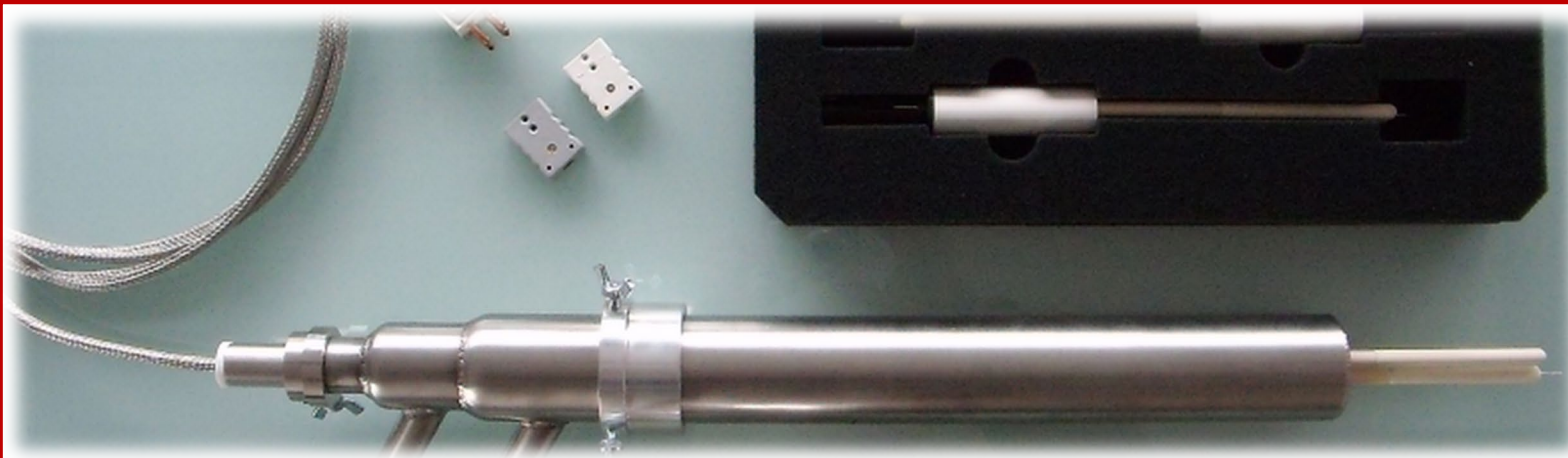


種々のベイにセンサのペアを使用すること:

ティンバスの種々の区域における水素の含有量とベンティング割合の管理

**ホットエンドが最も重要である**  
理想目標:

ホットエンドにおいてより強めたベンティングとの組み合わせでより高い  $H_2$  のレベル  
バス中央部/コールドエンドにおいてより低い  $H_2$  濃度



Thank you for your attention !  
[info@readox.com](mailto:info@readox.com)

