

ガラス融液中の化学的・物理的吸蔵ガスの質量分析

東洋大学名誉教授

今川 宏

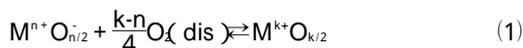
Mass spectrometric analysis of chemically and physically dissolved gases in glass melts

Hiroshi Imagawa

Emeritus Professor Toyo University

1 序論

普通の多成分系酸化物ガラスの場合、泡の生成・消滅には物理溶解している酸素 O_2 (dis) と微量の原子価可変元素が重要な役割を担う。気体成分は物理溶解状態ではガラス融液中を早く拡散するが、たとえば酸素の場合、酸化反応(1)により原子価可変元素 M と結合すると拡散速度は無視し得る程度に小さくなる。¹⁾



ここで $O_2(\text{g})$ は気泡中の O_2 気体を表す。気泡と融液の界面層では反応(2)に関して平衡状態にありヘンリーの法則が成立するとみなせる。融液中で $O_2(\text{dis})$ の拡散と反応(1)による $O_2(\text{dis})$ の消滅が同時進行するとき拡散方程式は次の形になる。

$$\frac{[C]}{t} = D \left(-\frac{[C]}{x^2} + \frac{[C]}{y^2} + \frac{[C]}{z^2} \right) - \frac{4}{k-n} \frac{[S]}{t} \quad (3)$$

ここで D はガラス融液中の $O_2(\text{dis})$ の拡散定数、C と S は $O_2(\text{dis})$ と $M^{n+}O_{n/2}$ のモル濃度である。

化学反応を考慮した拡散方程式の解は 1950 年代の Crank の教科書²⁾にも解説されているが、Beerkens¹⁾がそれをガラスの泡の解析に適用したのは 1990 年であった。それまでは非常に重要な酸化還元反応項、すなわち(3)の第 2 項を無視した拡散方程式を適用した研究が多数発表されてきた。ものごとの基本的本質を理解するのは現代でも意外に難しい。Beerkens 以後、ガラス融液中の酸化還元反応を含めた泡の成長・消滅に関する数値解析は川瀬グループ³⁾、その他によって進められている。本稿ではガラスの清澄過程を理解するため、微量酸化還元種を含む融液が加熱されたとき放出する O_2 や SO_2 ガスを質量分析器で定量する方法とその代表的な結果を紹介する。本稿の前半では筆者のグループがニュウ・ガラスフォラムやガラス会社の御支援を頂いて行った四重極質量分析器を組み込んだ真空抽出分析装置の構成と測定原理、校正法を述べる。後半には複数種の原子価可変元素が存在するとき、相互に干渉しな

から酸化還元と泡の生成が進む様相の定量的解明への応用例を紹介する。さしあたって装置や測定技術に興味の無い方は前半を飛ばし、§ 4 から読んでいただきたい。すでに総説⁴⁾、各種補助金の成果報告書⁵⁾あるいは学会口頭発表は済ませてあるが、論文としては1編⁶⁾しか出していないので、ここで未出版のデータの一部をまとめて私たちの研究の目的と方法、結果をご紹介します。

§ 2 真空抽出分析装置の仕様・構成

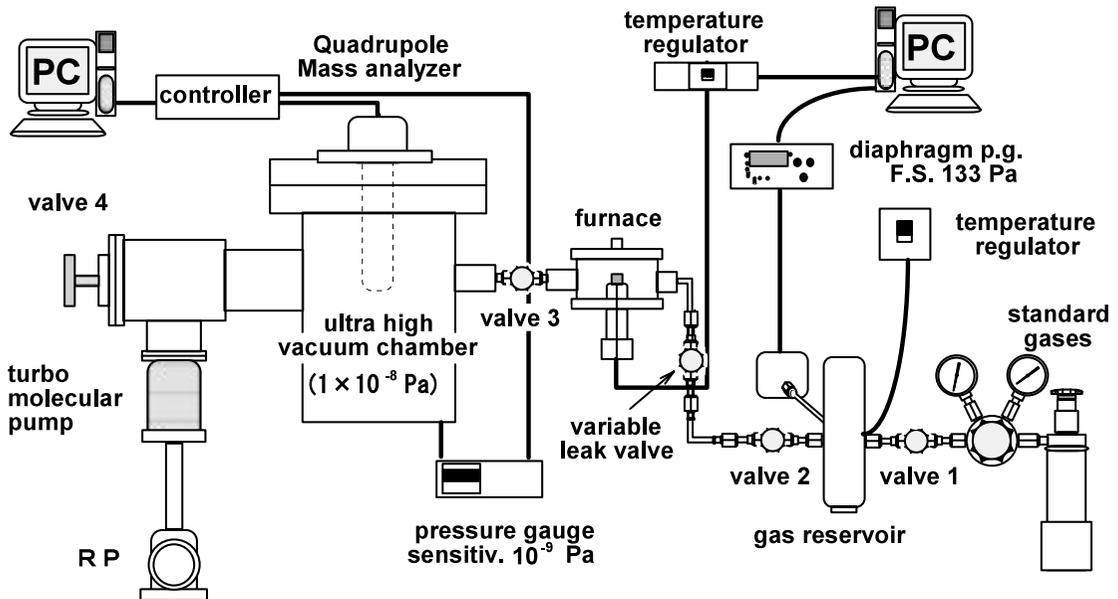


図 1

図 1 にわれわれが開発した真空抽出分析装置を示す。装置は①ガラス試料加熱用超高真空電気炉（常用最高温度 1600℃）とその温度制御系、②四重極質量分析計（以下 QMS と略称）とその制御・データ記録用パソコン、③ターボ分子ポンプ、④前記①～③を接続した超高真空チャンバーと真空計、⑤分析値校正用標準ガス系で構成した。このようなハイテクの複合システムを構成するときメーカーの選定が重要である。最初大メーカーに目標仕様を提示し見積を依頼した。QMS 担当、真空系担当、制御系担当の三つの事業部の技術者が数人ずつ別々に来訪したが他事業部のことは分からない

という。大分待たされてから全体設計と見積書が届いた。他方、それと平行して入江工研(株)の研究所長だった田博士に相談したら数日後に彼が一人で書いた概念設計図（ポンチ絵）と概算見積書が届いた。設計思想は明確で大メーカーよりはるかに低価格だった。数ヶ月で完成し工場に出向き持参したパソコンを接続して動かしたら目標仕様を上回る性能だった。研究者が新システムの設計コンセプトを持っているとき、総合設計から加工法まで熟知している人材と相

談できるか否かが実現の鍵を握る。

- 2 1) ガラス試料加熱部
- 2 1 1) 真空電気炉

タングステン線ヒーターを使い常用最高温度 1600℃、昇温速度 5～10℃/分、炉壁は水冷管を溶接したステンレス鋼製。ヒーターはガラス試料を入れるルツボを囲み、炉壁との間にタンタル製円筒を三層入れて熱遮蔽してある。炉の上部には石英ガラスを嵌めた窓を設け、試料ガラス融液から泡が発生・破裂するのを望遠ビデオカメラで観察・記録しながら QMS 測定が行える。炉内壁と熱遮蔽板にはガラス試料から蒸発した酸化物成分が付着するので半年に 1

回程度，希塩酸などで超音波洗浄する。多成分系ガラスの各成分の蒸気圧についてのデータも蓄積・解析されている。⁷⁾ アルカリ成分を含むガラスでは真空中で過度に加熱する蒸発が激しくなり誤差と汚染をもたらす。アルカリ酸化物に由来する O₂ の発生が観測される温度，たとえば 1500～1550 以上には加熱しない方がよい。

2 1 2) 試料加熱用ルツボ

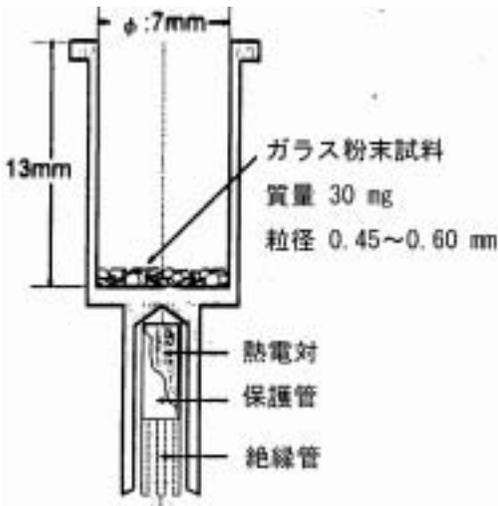


図 2

図 2 に試料加熱用ルツボの構造を示す。同じ寸法・形状の白金製と高純度アルミナ緻密焼結体製の 2 種を使った。白金ルツボは硼砂を入れてガラス試料を溶融し洗い流すことによって繰り返し使用できる。白金と反応する恐れのある試料にはアルミナルツボを使い捨てで使用した。熱電対とルツボの温度差を小さくするため，ルツボ下端に熱電対の長い鞘（さや）をルツボと一体物として作った。

3) プログラム温度制御器

われわれの放出ガス分析では室温から 1400～1600 の間の所定最高温度まで一定昇温速度 10 /分で加熱した。デジタルプログラム調節計でこの制御を行った。ヒーター，ルツボ，炉壁間の放射熱熱伝達が温度によって大きく変化するので，0～1600 を 200 間隔で 8 区間に区分し，区間ごとにそれぞれの最適

PID 定数を設定した。ヒーター電流は低電圧・大電流トランスで供給し，その 1 次側を SCR で制御した。アルミナ坩堝はアスザック(株)ファイナセラムックス事業部の技術者と相談しながら設計・改良した物を用いた。アルミナ焼結体はヒーターが放射する赤外線透過し熱電対に思わぬ誤差を示すことがある。

2 2 真空系

2 2 1. ターボ分子ポンプ（到達真空度 10⁻⁸ Pa，排気速度 SN 2 = 0.3 m³/s；1 × 10⁻⁷ Pa で 1.2 × 10⁻¹¹ mol/s に相当）にオイル回転ポンプ（排気速度 0.003 m³/s = 180 L / 分）を接続して排気した。真空度は Balzers 社製ワイドレンジ真空計でモニターした。

2 2 2. 四重極質量分析計

ガラス試料を加熱したとき放出されるガスは水冷ジャケット付きパイプを通過させ，試料からの蒸発酸化物成分をトラップしてから四重極質量分析管ヘッドを装着した真空チャンパーに導入した。チャンパーはターボ分子ポンプで排気しているが，真空バルブ（図 1 の valve 4）を経由しているので実効排気速度 S_{eff} は約 0.1 m³/s である（N₂ で代表されるような平均的なガス種を考える）。真空計で常時測定しているベースライン圧 P_{Base} は 10⁻⁷～10⁻⁸ Pa である。チャンパー温度は室温付近であるから理想気体の標準モル体積を $V_m = 0.025$ m³/mol ($P = 1 \times 10^5$ Pa)，1 Pa・m³ が 4 × 10⁻⁴ mol に相当するとして，対応するベースラインガス流量 Q_{Base} は次式で与えられる。

$$Q_{Base} = S_{eff} \cdot P_{Base} = (10^{-8} \sim 10^{-9}) \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s} \\ = 4 \times 10^{-12} \sim 10^{-13} \text{ mol/s} \quad (4)$$

われわれの測定条件では 10⁹ mol/s オーダー以上のガス放出シグナルを観測することが多くベースラインに対する信号の強度比は 10³ 以上と充分高かった。数種の 4 重極質量分析計を使ったが主に使用したのは m/e = 1～100 を測定範囲とする Balzers 社製品である。その構成

部品はコントローラ，高周波 RF ジェネレータ，チャンネルトロン増幅器，プリアンプ，パソコン用ソフトウェア，クロスビーム・イオンソース分析管である。この分析装置による定量の原理を理解するには真空工学の基礎⁸⁾と次に述べる標準ガスによる校正手順を知ることが手っ取り早い。

§ 3 標準ガスリーク法による物理的校正

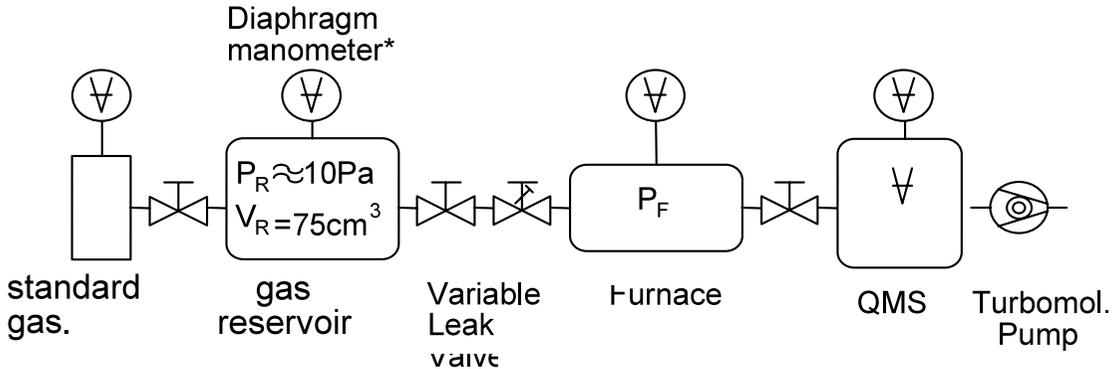


図 3

図 3 にガス流量校正系の構成を示す。標準ガス溜の内容積は 75 cm³ であり，その圧力をダイアフラム型精密圧力計（MKS 社製，full scale 133 Pa，分解能 5 桁半）で測定した。ガス溜めから加熱炉を經由して QMS チャンバーに流れるガスのコンダクタンスは微小流量用可変リークバルブで調整した。

3 ガス流量の校正

3.1 ガスリーク法による物理的校正

通常，四重極質量分析器のガス種 j に対する分圧感度係数 k_j はイオン電流 I_j [A=C・s⁻¹] とガス分圧 P_j の比例定数として定義される。

$$I_j = k_j \cdot P_j \tag{5}$$

QMS 分析管を購入すると，例えば 10⁻⁸Pa のアルゴンガス圧に対するイオン電流 I の値が“感度”として検査表に付いてくることがある。定量分析を目的とする場合，二桁前後の圧力範囲にわたって(5)の線形性を保つことを確認したい。Lieszkovszky 等 NIST の研究グループが

市販の QMS について線形性の範囲を広くする最適設定条件を求めた研究が参考になる。^{4b,9)}

われわれはガス放出分析に適した実用的な感度係数として，(5)式のガス圧 P_j に対する感度係数ではなく，チャンバーを通過するガス流量 Q_j に対する(6)式の流量感度係数 k_j を求めた。実測データを図 4 に示す。

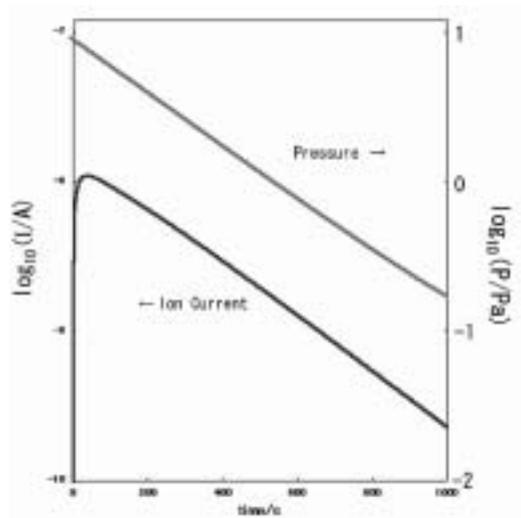


図 4

$$I_j = \kappa_j \cdot Q_j \tag{6}$$

ここで Q_j は QMS ヘッドを装着したチャンバーに流れ込むガス種 j の流量 [mol・s⁻¹] であり，抽出分析段階ではガラス試料からのガス放出量になる($Q_j \gg$ 真空チャンバー壁面のガ

ス脱着・吸着・放出量，という条件を満たしている装置の場合)。ただし κ_j は実効排気速度などの装置定数に依存し，真空配管系の一部を改造しても大きく変化する。(4)式にならない Q_j $S_{j, \text{eff}} \cdot P_j$ の関係を使うとチャンパーの実効排気速度 $S_{j, \text{eff}}$ ，流量感度係数 κ_j ，分圧感度係数 s_j の関係は次式で表せる。

$$\kappa_j \kappa_j \cong S_{j, \text{eff}} \quad (7)$$

ガス溜め内のガスの物質質量 n はリーク操作の間，時間とともに減少する。ガス溜めの圧力 $P_R(t)$ を精密測定することによって(8)式から $Q_j(t)$ を求めることができる。

$$Q(t) = -dn_j/dt = -\alpha(P_R V_R/RT)/dt = -(V_R/RT) dP_R/dt \quad (8)$$

$P_R(t) \gg Q_{\text{Base}}$ なので $Q(t)$ は(9)式で近似され，(10)~(12)式が導かれる。

$$Q(t) \cong C \cdot P_R, \quad (9)$$

$$dP_R/P_R \cong -\alpha(CRT/V_R)/dt = -dt/\tau, \quad (10)$$

$$\tau = V_R/CRT \quad (11)$$

$$P_R(t) = P_R(0) \exp(-t/\tau) \quad (11)$$

$$I(t) = \kappa_j \cdot Q(t) = C \kappa_j P_j$$

$$= \kappa_j (V_R/\tau RT) P_j(0) \exp(-t/\tau) \quad (12)$$

ここで C はニードルバルブのコンダクタンスであり一定範囲内で可変であるが，最適値で固定する。 C の値は(10)により？の測定値から求められる。

分析管のチューニングとリーク条件を最適化すると $\log_{10} [I(t)]$ 対 t ， $\log_{10} [P_R(t)]$ 対 t はほぼ平行な 2 本の直線になる(図 4)。それぞれの直線に乗る範囲の全データを直線回帰式で表すとその係数から(13)式に従って $\log_{10} \kappa_j$ を求めることができる。

$$\log_{10} P(t) - \log_{10} I(t) = \log_{10} (\tau RT / V_R) - \log_{10} \kappa_j \quad (13)$$

このようにして求めた κ_j は直線域データの

平均操作によって得られた値であるが，次に定義する“微分流量感度係数” ${}^d\kappa_j$ は測定の各時点の前後数点の測定値に狭めた範囲についての直線回帰により(14)式で時間の関数として定義する(本来は差分商というべきであろうが便宜上微分係数と呼ぶ)。 $P(t)$ と $I(t)$ は独立した測定器を使うが，両者のクロックを一致させると κ_j を t または $Q(t)$ の関数として求められる。

$$I(t) = {}^d\kappa_j(t) \cdot Q(t) \quad (14)$$

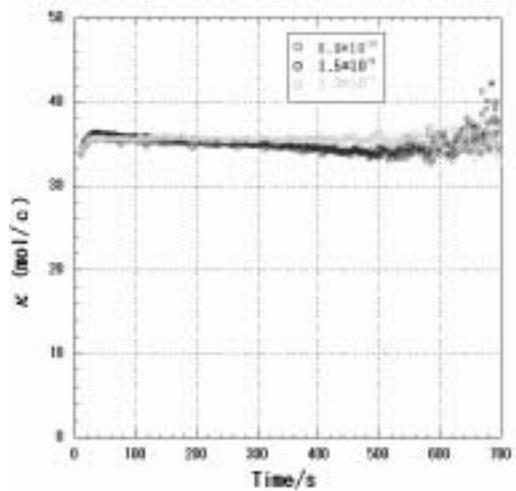


図 5

この方法によるデータの一例を図 5 に示す。3 回繰り返し測定した結果を重ね書きしているが，再現性が良く $\kappa(t)$ を定数と見なせる範囲が一目で分かる。このグラフはデータの異常を敏感に検出するので装置や測定条件の不具合の発見に好都合であり，われわれは分析作業の前に毎回 κ_j の測定を行った。図 4 はわれわれが使った中で最良の機種で得られたものである。市販の分析管には定量分析に向かない機種もあるがカタログだけでは見抜きにくい。また Lieszkovszky 等が報告しているように少なくとも 3 個の QMS 操作パラメーターを最適化する必要があるが，最適値からのズレに対する許容範囲が狭い機種ではチューニングに余計な労力を要する。ガス溜からのリーク流量の最適化も広範囲の直線性を得るために必要であ

る。われわれの装置では標準ガス溜めの初期圧力 10 Pa μ は 100 秒程度に設定すると高い直線性が得られた。

(2) 標準ガス放出物質による化学的校正

ガスリーク法では "物理的" に校正した感度係数が得られる。他方, 正確なガス放出量が確認されている標準物質からのガス放出を測定すると, "化学的" に校正することができる。物理的, 化学的という異なる 2 種の校正結果を比較することによって校正法の信頼性, 整合性を確認できる。われわれは標準試薬 CaCO_3 から発生する CO_2 ガス量を本装置で繰り返し測定した。真空中なので常圧より低い温度範囲, 500 から 900 の範囲で CO_2 が発生するが, その量は $\pm 10\%$ 程度の範囲に入り, 高真空領域の測定としては良い再現性を得た。

4. ガラスに含まれる複数の酸化還元種の相互干渉

吸蔵ガス分析装置の応用の一例として酸化還元種の相互干渉についてわれわれが行った研究を紹介する。超高純度ガラスを溶融すると酸化還元種が清澄作用効果を示す下限は 0.01 質量% オーダーという低い濃度であることが実感される。この濃度レベルまで考えると通常純度のガラスには Fe など普遍的に存在する不純物の

他に意図的に加えられる清澄剤や着色剤など, 複数の酸化還元種が存在する。それ等の相互作用が無視できない場合がある。

図 6 a に基本組成 74 SiO_2 16 Na_2O 10 CaO (モル比) のソーダ石灰ガラスに清澄剤として Na_2SO_4 だけを 0.6 mol% 加えたガラスのガス放出, 同 図 (b) に Na_2SO_4 と CeO_2 を 0.6 mol% ずつ加えたガラスのガス放出を示す { 信号強度の都合で実際に使われる量より増やした }

Na_2SO_4 のみ添加した場合には SO_2 (g) は 1335 ± 25 の範囲で放出されるが, $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CeO}_2$ を添加した場合には 1275 ± 25 であり, 放出温度は約 60 も低下する。もともとガラス産業では Na_2SO_4 清澄剤は還元剤と共添加されてきた。つまり Na_2SO_4 の SO_2 放出反応(15)は(16)のような還元剤の作用により促進されることが利用されていた。

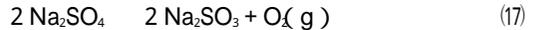
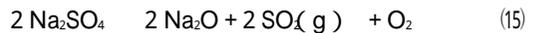


図 7 は図 6 の積分曲線である。共添加によって SO_2 放出量が 70% 近く増大することが分かる。また 1300 ~ 1400 の範囲での O_2 放出

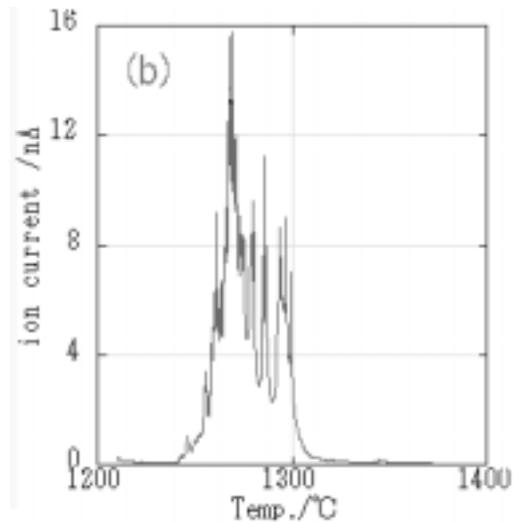
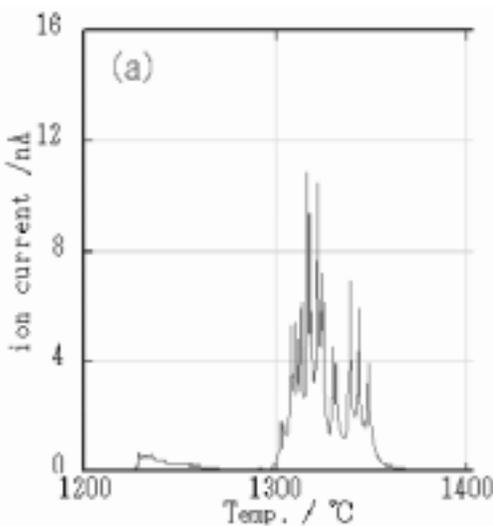


図 6

量が増加する。(16)の逆反応であろう。共存する酸化還元種の相互干渉が如何に大きいかが真空抽出分析装置によって定量的に示された。

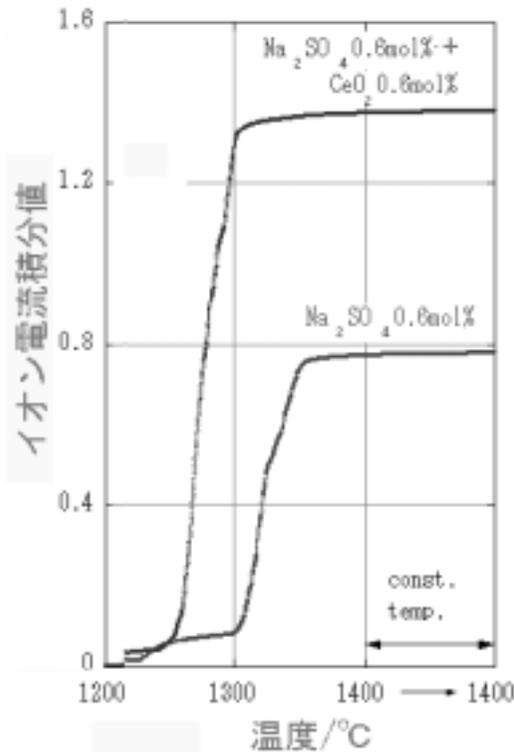


図 7

あとがき

ガラスの製造・加工技術は3500年前ごろエジプト新王国時代に作られたガラス工芸品に見るように古代から非常に高い水準に達していた。近代まで高度の技能が科学より先行してきた。筆者もガラスの科学的研究と開発研究を通じて共同作業した技能者の技に舌を巻くことがしばしばあった。新しく開発したガラス組成について清澄剤の組み合わせ・量を探索するとき、技能職の人が鋭い観察力で泡の発生する温度域を肉眼で見極めながら判断してあっさり解決したことがある。しかし精密な物理・化学的な測定系を組み上げて解析すると、その成果は普遍性と予測能力が高くなり、科学の言葉で誰でも学習できるし、適用範囲も広がる。卓越し

た熟練者が持つ技能の本質も理解できるようになる。本装置の組立と校正法の確立、その応用に関する研究は筆者の開発研究の一つの記念碑になった。技能と科学的発想とのコラボレーションは実りが多い。

本装置の設計製作と応用に関する研究は2000年に完了した。昨年イタリアのParma市で開催されたICG TC 14(ガラスの泡に関する国際技術委員会)に参加したが、そこでQMS真空抽出によるガラスの吸蔵ガス定量分析の精密化に関する努力がヨーロッパで継続され優れた成果を挙げつつあることを知った。この委員会の活動はインターネットで一部公表されているから興味ある方は見ていただきたい。超高真空技術を持つベンチャー企業の力については日本は恵まれているが、ヨーロッパの基礎研究は日本よりも長期的ビジョンで恒常的に継続されているようだ。

謝辞

本研究を支援していただいた(社)ニューガラスフォーラム、ガラス各社、研究組織のリーダーだった川副博司、近藤敬、横尾俊信などの諸氏に深謝します。本稿の実験データは私の研究室で修士論文研究をした青柳誠、斉藤宣和、内山聡の諸君が測定した成果です。

本研究の装置設計で参考にしたのがウシオ電機の森本氏等が開発した個体石英ガラスを1,000℃まで加熱したときに放出されるガスを分析する装置である¹⁰⁾。分析の原理は共通な部分があったので見学させて頂いた。その基礎の上に本装置では①ガラス融液からのガスを分析するため常用最高温度1600℃まで上げること、②融液からのガス放出は時間的に滑らかな曲線で表される放出と、泡がはじけるときのパルス的な放出が重なるため両者を正確に測定する新しい炉やQマスチャンバー、設計コンセプトを導入した。

引用文献

- 1) Beerkens R and Henke de Waal , " Mechanism of oxygen diffusion in glassmelts containing variable valence ions" ,J .Am .Ceram .Soc . ,73 ,1857-61 (1990) . 以後多数の論文を公表 .
- 2) Crank J . ,The mathematics of diffusion(Clarendon Press 1 st ed .1956 ,2 nd ed .1975)
- 3) Yoshikawa H . ,Miura H . ,Kawase Y . , "Dissolution of bubbles in glassmelts with equilibrium redox reactions: approximations for a moving bubble boundary" J .Mat .Sci 33 (1998) 2701-2707 .以後多数の論文を公表 . ;
- 4) a .今川宏 , 「 ガラス融液中の溶存ガスと泡の発生」 [総説]New Glass 11(1996) ,6 ~ 10 . b)今川宏 , 「 ガラス中のガス分析」 ,New Glass 15 ,No .4 ,33-36 . c) 今川宏 , 「 気体の各種ガラスへの溶解と拡散」 ,真空 43 (2000) ,946-950 .
- 5) 平成 10 , 11 , 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 : 新規産業支援型国際標準開発事業「ニューガラス高温物性の評価方法の標準化」 , § ガス溶解度の評価技術に関する研究開発 .
- 6) Imagawa H . ,Aoyagi M . ,Saito N . ,and Uchiyama S . , " Redox behaviors of Ce and Sb in soda lime glass studied by evolved gas and UV spectroscopic analysis" ,Glastech .Ber .,Glass Science and Technology ,68 C 2 (1995) 217-224 .
- 7) Stlyarova V . L . ,& Semenov G . A . , "Mass spectrometric study of the vaporization of oxide systems" (John Wiley)
- 8) Delchar T . A . , " Vacuum physics and technique" (Chapman & Hall 1993) など .
- 9) Lieszkovszky L ,Filipelli A . R . ,and Tilford C . R . , "Metrological characteristics of a group of quadrupole partial pressure analyzers" J .Vac .Sci .Technol .A 8 ,3838-3854 (1990) .
- 10) Morimoto Y . , Igarashi T . , Sugahara H . and Nasu S . , "Analysis of gas release from vitreous silica" , J.Non-Cryst.Solids,139(1992) 35-46 .