

ガラス融液中の溶存ガスと泡の発生

東洋大学 工学部
今川 宏

Bubble Formation and Dissolved Gases in Glass Melts

Hiroshi Imagawa

§ 1. ガラス溶融技術と基礎科学 —泡を中心に—

ガラス産業が直面する問題—国際的価格競争、新製品のニーズ、環境・資源問題等—はガラス溶融技術に関する基礎科学、生産・開発技術にも次々と新しい研究テーマを課しています。今後の課題や研究動向については昨年(1995)の第17回国際ガラス会議(北京、1995)や4th International Conference “Advances in fusion and processing of glass” (Wurzburg 1995)でも盛んに議論されました(Barton 1995, Beerkens 1995, 他)。ガラスの溶融技術を品質管理の面に限定して見ると①泡の抑制、②屈折率や紫外～可視～近赤外吸収スペクトルの調整と均質性、③失透防止/結晶化、④異物の抑制、等が主要な項目でしょう。これ等の問題や項目は相互に関連し合っているので総合的な視野が必要です。例えば酸素富化燃焼はNO_x低減に非常に有効ですが、炉内雰囲気中のH₂OとCO₂分圧が増えますのでガラス融液中の吸蔵ガス濃度や泡の消滅速度、表面からのアルカリ成分の発揮量などを大きく変えます(Kobayashi et al, 1995)。このような新しいニーズに迅速に対応できるようにするため、ガラス溶融の基礎技術にも新しい進歩が求められています。

ガラスの泡の発生メカニズムや清澄剤の作用、リポイル等の現象を解明するために必要な科学的アプローチは1920年代の論文から既に明確に認識されていたと思います。それは(A)ガラス融液と泡の間のガス成分の化学平衡(気液平衡)と物質移動、すなわち泡の成長・消滅に関する平衡論・速度論的な解析を進める、そのために(B)融液中のガス成分濃度がどれだけ過飽和状態にあるかまたは吸収する余力があるかを正確に定量分析する技術を開発する、そして(C)ガラス融液に科学的・物理的に吸蔵されているガス成分の濃度とガラス組成・製造条件との関係を定量的に明らかにしてガラスの開発・生産の指針を得る、等です。いずれも基礎化学(物理化学等)の直接的な応用問題です。

§ 2. 現在までにガラスの吸蔵ガスについて得られているデータ

液体または固体を加熱した時に放出されるガスの分析はEvolved Gas Analysis (E G A)と総称され、様々な方法があります(Charsley and Warrington, 1992)。近年ガラス融液の分析に多く用いられているのは①He等の常圧キャリアガス雰囲気下でガスを放出させガスクロマトグラフィーで分離濃縮して分析する方法と②真空中で融液からガス成分を抽出し四重極質量分析器で分析する二つの方法が主です

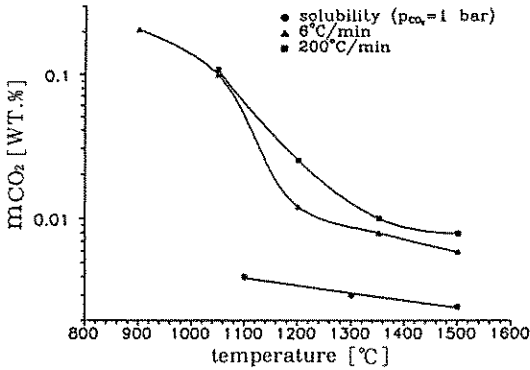


図1. TVガラス用原料を所定温度まで加熱溶融した時に残存しているCO₂濃度(wt.%)。昇温速度は6°C/分および200°C/分(Klouzek 1993)。下の方の線は1 barのCO₂ガスに対する平均濃度。

(Kramer 1992)。

Klouzek (1993)はTVガラス用原料を定速で所定温度で溶融した時に残存しているCO₂濃度(wt.%)を測定しました(図1)。昇温速度は6°C/分および200°C/分の二種で、冷却

後粉碎して泡に含まれるガスを除去してHeをキャリアガスとするガスクロマトグラフィーで定量しています。この図には1 barのCO₂ガスを平衡状態にある融液中のCO₂濃度も記入されています。この値は残存CO₂が泡の発生・成長に大きく寄与するか否かの目安になります(もちろん溶存している各種ガスがそれぞれ平衡状態の分圧に寄与します)。原料に含まれる炭酸塩がCO₂の主発生源ですが、1500°C、すなわち生産工程の最高温度付近まで加熱しても融液中のCO₂濃度は前記平衡濃度の約2.5倍もあります。泡が発生しやすい過飽和状態が生じやすいことを示しています。実際の生産工程でこのような過飽和度を迅速に評価できたら泡不良を減らすことに大きく寄与するでしょう。

ここで平衡濃度は泡が発生するか否かの基準となる値ですから重要な基礎データです。Pearce(1964)はNa₂O-SiO₂2成分系融液のCO₂溶解度W(wt.%)を測定しました(図2(a))。その結果を(1)式の平衡を考慮して整理し直すと見やすくなります(図2(b))。

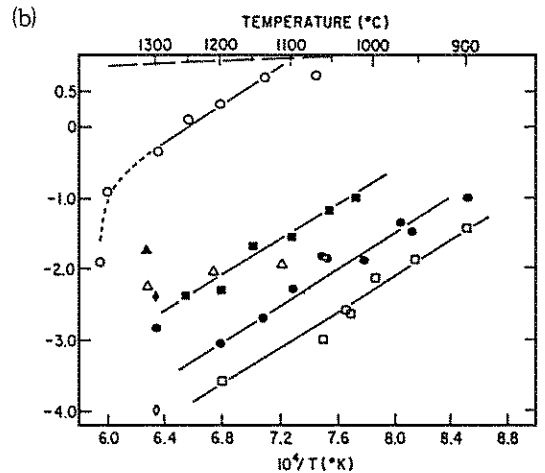
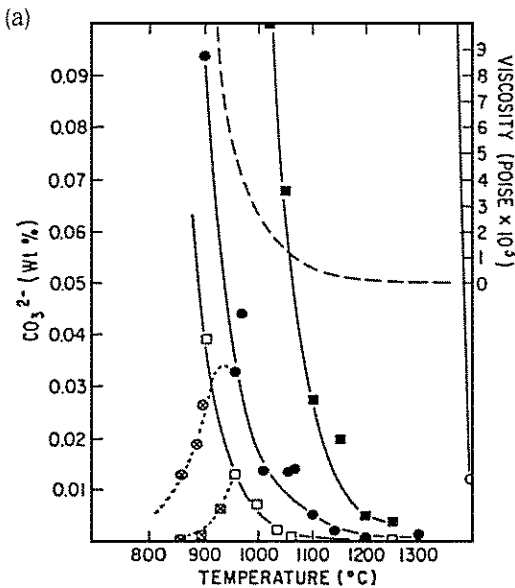
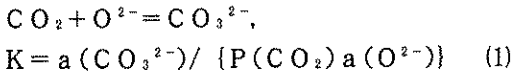


Fig. 2. Variation of equilibrium carbonate content with temperature. □ and ⊠ = 25% soda melts, ● and ⊗ = 35% soda melts, ■ = 43% soda melts, ○ = 56% soda melts, and - - - = viscosity curve for 25% soda melts.

図2. Na₂O-SiO₂2成分系ガラス融液の1barのCO₂ガスに対する平衡濃度(Pearce 1964)。

(a)の縦軸を対数目盛、横軸を1/Tに書き直したのが(b)である。



この反応式は Lux-Floodの酸塩基の概念を基礎とするものであり、 O^{2-} はシリコン原子と結合していない酸素イオンを表します。 $a(\text{O}^{2-})$ はその活量であり、アルカリ含有量と共に増加します。 $P(\text{CO}_2)$ は CO_2 の分圧です。図2は $P(\text{CO}_2)$ を単位圧 (当時は1気圧) に固定して測定して得た $\log w$ の値を $1/T$ に対してプロットしたグラフです。実験した範囲で組成と温度に関係なくほぼ一定の勾配が得られています。つまり(1)に対する標準反応エンタルピー $\Delta_r H^\circ$ の変化が近似的に無視できることが示唆されるわけで熱力学の適用が楽になれます。

環境問題を考慮すると各種清澄剤の作用を解析し少量で効率よく利用することも重要です。図3はTVガラスの原料を加熱する時のガス発生率 ($\mu\text{L/g} \cdot \text{min}$) を図1と同様にガスクロマトグラフィーで測定したものです (Klouzek 1991)。500~900°Cで原料の分解反応による多量のガスが発生した後、1200°C付近で清澄剤として添加された酸化アンチモンの還元反応による酸素ガス発生ピークが観測されています。ガラスの粘性が低下し泡が浮上・消滅できる温度域で酸素を必要かつ十分な量発生させる清澄剤の種類・量の選択基準が必要です。

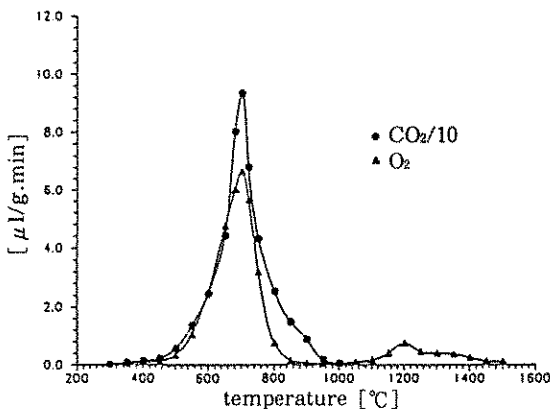
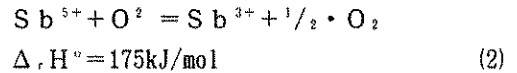


図3. TVガラス用原料を定速昇温した時のガス発生率 (Klouzek 1991).

Krol (1984) はモル比で 72SiO_2 , $2.2\text{Al}_2\text{O}_3$, $10.8\text{Na}_2\text{O}$, $4.9\text{K}_2\text{O}$, 2.15MgO , 2.1CaO , 0.15SrO , 5.6BaO , $0.1\text{Sb}_2\text{O}_3$ の組成を持つTVガラス融液を900~1500°Cで20時間保存して空気と平衡状態に近づけ、 $[\text{Sb}^{5+}/\text{全Sb}]$ 比の温度変化を化学分析で調べました。図4(a)に見るように、 Sb^{5+} の比率が急激に減少するのは1200°C前後です。これは一定温度で昇温した時の図2の酸素放出ピーク温度とよく一致しています。同じデータを図4(b)のように $1/T$ に対してプロットしたグラフの勾配から反応(2)に対する標準反応エンタルピー $\Delta_r H^\circ$ が求められます。



図(a)であと一つ注目すべきことは、アルカリおよびアルカリ土類を炭酸塩の形で入れる通常の原料を溶融するのとカレット溶融するのでは同量のアンチモン清澄剤を加えても酸化還元挙動が全く異なることです。溶融の初期段階では SiO_2 はアルカリ炭酸塩との反応が充分進行していないため、融液はアルカリ濃度の高い相と高 SiO_2 相に別れており、前者の方が Sb^{5+} を高濃度で受け入れやすいけれど、カレットは最初から塩基度が平均化しているので Sb^{5+} 濃度が低いとKrolは解釈しています。ガラス化反応が極端な不可逆であることを考えると当然なことかもしれません。

Rüssel (1990) は矩形波ボルタンメトリーでソーダ石灰ガラス (74SiO_2 , $16\text{Na}_2\text{O}$, 10CaO mol%) 中の各種イオンの酸化還元電位を温度の関数として測定し、標準反応 Gibbs自由エネルギー $\Delta_r G^\circ$ 、標準反応エンタルピー $\Delta_r H^\circ$ 、標準反応エントロピー $\Delta_r S^\circ$ を報告しました。彼はアンチモンの反応(1)に対して $\Delta_r H^\circ = 169\text{kJ/mol}$ を得ました。ガラス組成は異なりますがKrolの報告した値にかなり近い値です。

もし同一種のガラスで上記のような化学分析と酸化還元電位測定を行えば、前者から酸化還元イオン対の平衡濃度を知り後から活量を知

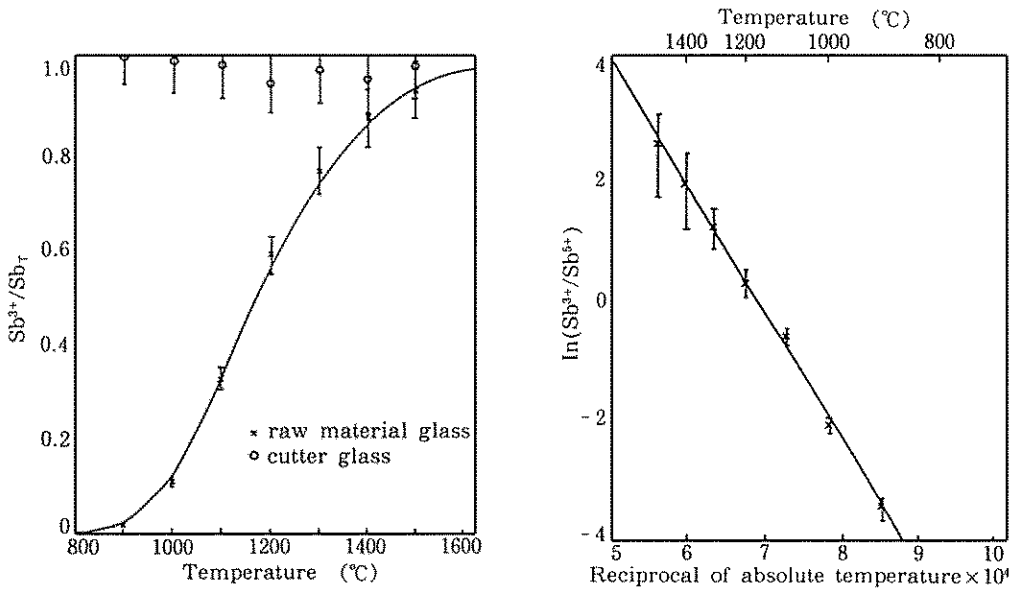


図4. TV用ガラスの酸化アンチモンの酸化還元状態。空气中で20時間熱処理して平衡に近づけた (Krol 1984). (a)は $Sb^{3+}/(Sb^{3+} + Sb^{5+})$ 比の温度変化。素原料による値はx, カレットによる値はoで示されている。(b)は素原料の(a)の値をプロットし直したもの。

るので活量係数も得られ、泡の発生に関する熱力学的な予測の精密化に大いに役立つでしょう。現在はこのような研究を進める好機だろうと思われまます。

系統的な熱力学的データは限られた2~3成分系と少数の実用ガラスについてしか得られていませんが、現在までに蓄積されたデータを多成分系に拡張する工夫がなされています。例えばSchott社のKramer(1991)は1930年代以降のガラス組成とガス溶解度や清澄剤の酸化還元平衡定数との関係についての基礎研究の論文50編を整理し、総説を書いています。図5は彼が1400°Cにおけるアルカリけい酸塩二成分融液中の Fe^{3+}/Fe^{2+} 、 As^{5+}/As^{3+} 平衡を塩基性尺度Bを使って整理したものです。この手法が多成分系への拡張が可能であることは彼は示しています。光学ガラス、理化学用特殊ガラスからTVガラスの量産まで長い歴史を持つSchott社のニーズを踏まえた研究でしょう。

私たちの研究室で新しい設計の超高真空熱分析装置を作り、各種清澄剤を加えた種々のガラ

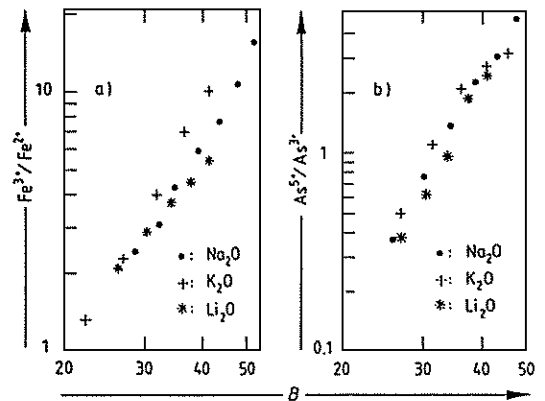


図5. 1400°Cにおけるアルカリけい酸塩二成分系融液中の Fe^{3+}/Fe^{2+} 、 As^{5+}/As^{3+} 平衡は塩基性尺度B(対数目盛)でかなり良く整理できる (Kraemer 1991)。

スから放出されるガスの定量分析技術を開発し、ガラス科学に基づく解析を進めています。その詳細 (Imagawa et al 1995) の紹介は紙数がなくなりましたので別の機会にさせていただきます。

謝 辞

本稿を書くに当り、ガラスプロセス研究会泡の発生メカニズム分科会からの奨学寄付金の御支援を頂いたこと、同会の近藤敬主査幹事その他の方々から提供して頂いた技術資料・文献等を利用させていただいたことを感謝します。また旭硝子財団の研究奨励賞による研究支援、日本板ガラス工業会からの海外出張援助についても負うところが大きく、深謝します。

参考文献

Barton, J.L., "Present trends in industrial glass melting"
Proceedings of XVII international congress on glass, vol 1, 233-242. (1995北京).

Beerkens, R. G. C. & Kobayshi, H. "Volatilisation and particulate in glass furnaces", *Glastechn. Ber. Glass Sci. Technol.* 68C2(1995), 111 ~ 118.

Imagawa, H., Aoyagi, M., Saito, N., and Uchiyama, S., "Redox behaviors of Ce and Sb in soda-lime glass studied by evolved gas UV spectroscopic analysis", *Glastechnische Berichte, Glass Science and Technology*, 68 C2(1995)217-224.

Klouzek, J., "Kinetic study of refining by antimony", *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vid.*, 31 -C3(1991), 167-172.

Klouzek, J., "Retention of CO₂ in TV glass melt" 1993
II International seminar on mathematical simulation in the glass melting (Czecho slovakia)1993

Kobayshi, H., Wu, K-T., and Richter, W., "Numerical modelling of alkali volatilization in glass furnaces and applications for oxy-fuel fired furnace design", *Glastechn. Ber. Glass Sci. Technol.* 68C2 (1995) p.119-126.

Kramer, F.W., "Contribution to basicity of technical glass melts in relation to relox equilibria and gas solubilities"
Glastechn. Ber. 64(1991), 71-80.

Kramer, F.W., "Analysis of gases evolved by AZS refractories by refractories/glass melt reactions. Techniques and results. Contribution to the bubbleforming mechanism of AZS material. *Glastechn. Ber.* 65(1992), 531.

Pearce, M.L., "Solubility of carbon dioxide and variation of oxygen ion activity in soda-silica melts", *J. Am. Ceram. Soc.*, 47(1964), 342-7.

Rüssel, C., & FREUDE E, "Voltammetric studies of the redox behaviour of various multi-valent ions in soda-lime-silica glass melts", *Phys. Chem. Glasses*, 30(1989), 62-68.

Rüssel, C., "Polyvalent ions in glass melts"
Glastechn. Ber. Glass Sci. Technol. 63K (1990), 197-211.

Tammaro, D. A., *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 73 (1994), 79-84. "Automated mass spectrometer for analysis of gas bubbles in glass".