

# 清澄プロセスにおける泡の挙動

東洋大学工学部応用化学科

吉川 英見・川瀬 義矩

## Bubble behavior in refining processes

Hidemi Yoshikawa and Yoshinori Kawase

Department of Applied Chemistry, Toyo University

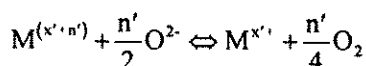
### 1. はじめに

ガラス製造プロセスにおいて、ガラスが溶融する際の原料の分解により気体が発生する（その主なものはCO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>である）等、溶融ガラス中にかなりの数の泡が生成する。泡が存在している製品は一般的には価値がなく、欠陥の原因となる。最近では数十μmのオーダーの目にみえない泡でも、精密機器等では深刻な問題となる。それ故、泡を取除くことはガラス製造において非常に重要である。しかしながら、従来より泡を除く工程（清澄プロセス）は経験に基づいて行われている。歩留りを上げより生産性を向上させるためには、ガラス製造プロセスを工学的につまり定量的に捉え解析する必要がある。従来の泡についての経験を定量化し、エキスパートシステムとしてガラス製造プロセスの運転に組込む必要がある。そのためには、泡の発生原因とメカニズムを解明し、生成した泡の溶融ガラス中の挙動を定量的に解析しなければならない。我々の研究室でも現在研究を進めている溶融ガラス中の泡の挙動を中心に、ガラ

ス清澄プロセスの問題点と今後の課題を工学的観点より解り易く解説する。

### 2. 清澄プロセスにおける清澄剤

気泡の除去を効率よく行うために清澄剤が使用される。現在使われている主な清澄剤は、砒素やアンチモンの酸化物である。清澄剤の反応は、一般的に



と書ける（最も清澄作用があるとされている砒素の場合は、As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）。温度が高くなると上の反応の平衡が右にシフトし、清澄剤の還元反応により酸素が泡に供給され泡のサイズが大きくなり、泡は浮力により上昇し溶融ガラス表面から抜けて行く。一方、低い温度では清澄剤の酸化反応により溶融ガラス中の酸素を消費するため泡の中の酸素がガラス中に溶解込み泡のサイズが小さくなり泡が消えて行く（“しめ”と呼ばれる）。実際の清澄プロセスでは、この相反するメカニズムが温度と気体成分の変化に従って複雑に起こっている。

清澄剤として有効な物質である砒素やアンチモンの酸化物は有毒で環境問題の点からも使用が制限されつつある。そこで清澄剤の使用量を最適化したり、現在の清澄剤に代わる物質を探さなければならない。これらの事を行うためにも、熔融炉内での清澄剤による反応が存在する状態での泡の現象の解明が是非必要である。

### 3. 清澄プロセスを解明するための実験およびモデル化

清澄プロセスの解明の手段として、当然ながら実験と計算によるアプローチがある。実験は、様々な初期条件や状態について行う必要があり仕事量が多く、かつ高温の熔融ガラスを用いて行わなければならない事による測定方法の問題等のため正確なデータを得るのは非常に困難である。特に、測定方法の改良については活発な研究が行われているが、画期的な進展は今のところないようである。地道な努力が要求されている分野である。計算についても、問題が複雑であり現象を正確に表現する式の導出および厳密解を得る事が困難である。そこで様々な近似モデルが提案されている。しかし、どのモデルが良いのかということは、後述するように計算結果に重要な影響を及ぼす物性値（拡散係数、溶解度など）の精度が十分でないため、残念ながら現在のところ決定できない。

熔融ガラス中の気泡の挙動の解明の基礎実験として、単一成分静止泡の研究は後述する拡散係数の決定にも関連してよく行われている。計算についても、単一成分静止泡は多くの研究で取り上げられている。計算の手順は、基礎となる拡散方程式を解いて熔融ガラス中の気体成分の濃度分布を求め、泡と融液の間の移動量を算出する事から泡径変化を計算する。熔融ガラス中に静止している泡の周囲における拡散方程式は、

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) + R_A$$

と書ける（ただし、上述の拡散方程式では泡径の変化は考えていない。勿論、厳密解を求めるためには泡径の変化を考慮した式を解かなければならない。） $C$ で表わされる気体成分（例えば、酸素）濃度のガラス中の分布（泡とガラスの界面を通しての物質移動量を計算するために必要）は上式を解かなければならない。右辺第二項 $R_A$ は清澄剤の酸化還元反応による濃度変化の項である。従来の研究ではこの項は省略されていた。一般的には拡散方程式の解析解は得られないので、その場合は差分法を使って数値解を求めることになる。実際は気泡に含まれるのは一成分ではなく多成分系であり、また泡は静止しているのではなく熔融ガラス中を移動している。それ故、成分の数の拡散方程式しかも泡の流動による項を含んだ式を解かなければならない。

Weinberg and Subramanian[1]は $O_2$ ,  $CO_2$ の2成分系の静止泡についての研究を行った（勿論反応は考えていない）。初期段階では拡散係数や溶解度の大きなもの（この場合は酸素）が支配的となり、100%二酸化炭素泡ならばガラスから泡へ酸素が入ってくるので、初期は泡は膨張する（図1）。時間が経過すると、二酸化炭素が泡から熔融ガラスへ溶け込む方が支配的になり泡径は減少する。

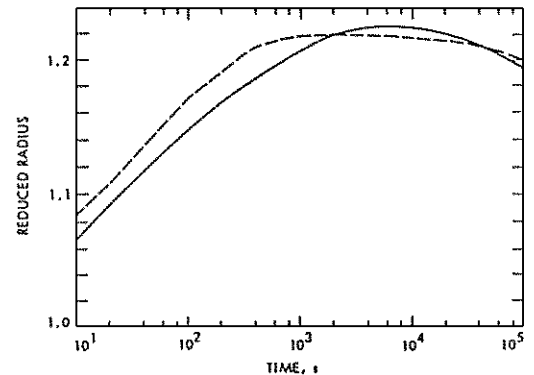


Fig.1 Reduced radius vs time for bubble initially 100%  $CO_2$ . Melt conditions are listed in text; dashed line represents quasi-stationary result and solid line finite difference solution. [1]

近似モデルとして準定常 (quasi-steady) および準静的 (quasi-stationary) モデルがある。準定常モデルは熔融ガラスと気泡間の物質移動が定常状態で起きる事を仮定したもので厳密解とのずれがかなり大きい。それに対し準静的モデルは、熔融ガラスと気泡間の物質移動は非定常で起きると考えているが、気泡径は一定と仮定して移動量を計算しそれを用いて気泡径の変化を計算するモデルである。Epstein and Plesset [2] が考えたモデルであるが、多くの研究者が引用しており、一般的にかなりよい近似であると言われている。静止状態においては厳密解と比較しても誤差はあまり大きくない。この近似では式を解くのが容易でかつ計算時間が圧倒的に短いという利点がある。この事から、精度があまり良くない物性値を用いて厳密解を得てもそれほど解の信頼性が高くない事を考えると、現時点では準静的モデルでも十分だと思われる。

今までのモデルの多くは反応を考えないモデルであった。反応を考えると解析はかなり難しくなるためもあり、研究は少ない。しかし、泡の挙動を定量的に把握するためには清澄剤の反応を考慮したモデルを考えなければならない。筆者ら [3] は、高温で気体を放出し一方低温で気体を取り込む反応である清澄剤の酸化還元平衡反応を考えたモデルにより熔融ガラス中の泡の挙動を求めた。図 2 に示したように清澄剤の泡径変化に対する影響を定量的に捉える事ができる。清澄剤の酸化還元反応により、かなり速く泡径が小さくなる。

#### 4. 清澄プロセスの解析に必要な物性値

泡の挙動について計算を行うにあたって、拡散係数 (濃度分布を求めるための拡散方程式に含まれる)、溶解度 (泡と熔融ガラスの界面の条件として使われ拡散の推進力に影響する) そして粘度 (泡の移動速度に影響する) といった重要な物性値に信頼できる値がない。例えば、酸素のガラス融液中の拡散係数に関しては、研

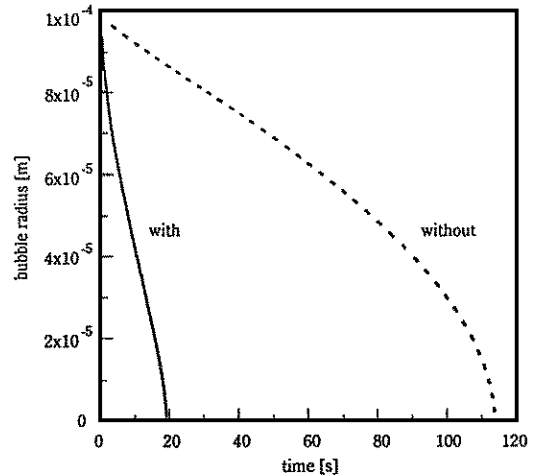


Fig. 2 Shrinkage of an oxygen bubble in a melt [3]

— with refining agents ( $As^{3+}/As^{5+}$ )  
 ---- without refining agents

究によって組成の違いはあるが、2、3桁も差がある [4]。清澄剤の含まれているサンプルで実験しているにも関わらず、その影響を無視して見掛けの拡散係数を求めている事も一因である。清澄剤の酸化還元反応による酸素の移動量を含めた見掛けの拡散係数の値は清澄剤の濃度や種類によって大きく影響を受ける。これらの物性値は計算において、重要な数値であり泡の挙動に大きな影響を与える。したがって、正確な物性値の決定が望まれる。

#### 5. 今後の課題

今後のガラス清澄プロセスを解明するための展開としては、泡径の変化についての記述をより厳密なものにし、熔融炉の中の流れと組み合わせることにより、どのような泡が消えそして除去されないまま炉から出ていってしまうのかを検討できればと考えている。炉内の流動および熱分布の計算についてはかなり行われている [5, 6]。泡の挙動についての解析をそれらの流動および熱のシミュレーションに組み込めば、厳密な清澄プロセスの定量的把握ができ、より歩留りの高いガラスプロセスが可能になる。

## 使用記号

$C$	濃度
$D$	拡散係数
$R_i$	反応項
$r$	半径方向座標
$t$	時間

## 参考文献

1. Weinberg, M. C. and Subramanian, R. S., J. Am. Ceram. Soc., 63, 527-531(1980)
2. Epstein, P. S. and Plesset, M. S., J. Chem. Phys., 18, 1505-1509(1950)
3. Yoshikawa, H. and Kawase, Y., Glass Sci. Tech., to be published(1995)
4. Schreiber, H. D. et al., Phys. Chem. Glasses, 27, 152-177(1986)
5. Schill, P. and Chemelar, J., Advances in the Fusion and Processing of Glass, 45-49(1990)
6. Beerkens, R. G. C. et al., Ceram. Eng. Sci. Proc., 14, 139-160(1993)

(15頁からの続き)

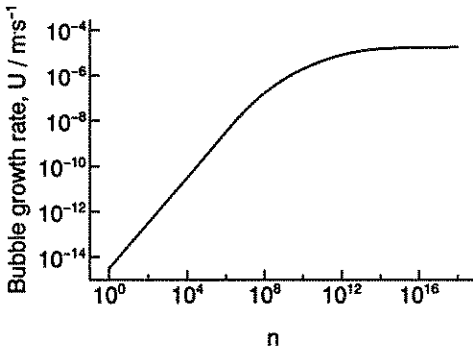


Fig. 6 Growth rate of SO<sub>2</sub> gas bubble at 1000K as a function fo n.

器壁や固体表面でできた気泡が成長する場合。 $\Delta G_n$ および $\Delta G_n'$ も小さくなり成長速度Uも大きくなるはずである。 $\Delta G_n'$ がどの程度低下するか器壁のくぼみの形状による。

## 5. 気泡成長速度

観察方法の分解能によって  $(n+1)$  分子気泡が観察できるとすると  $(n+1)$  分子気泡が

生成する速度  $I_n = N_n (dn/dt)_n$  が気泡生成速度といえる。

### 5. 1 バルク融液中で気泡が生成する場合

(4.6) を適用して

$r \leq 4 \mu\text{m}$  のとき

$$I_n = 3(kT)^2 N_0 N_{n+1} / (\pi d^2 \sigma \eta) \exp\{-\Delta H_v/kT\} \quad (5.1)$$

$r \geq 4 \mu\text{m}$  のとき

$$I_n = 8 \times 10^{-4} (kT)^{5/3} N_0 (15n/2\pi)^{2/3} N_{n+1} / (d^2 \eta) \exp(-\Delta H_v/kT) \quad (5.2)$$

### 5. 2 器壁で泡が生成する場合

器壁の深いくぼみでは  $r < 0$  となるならば界面圧は  $P = 2\sigma/r < 0$  となるので、 $\Delta G_n$  はバルクの場合に比べると小さくなる。例えば、 $\Delta G_1 < 0$  の場合には、器壁のくぼみはSO<sub>2</sub>気泡の吸着サイトとなり、すべてSO<sub>2</sub>気泡で吸着されることになる。 $\Delta G_n < 0$  の場合には、多分子泡の生成速度もバルクの多分子泡の生成速度に比べて格段に大きくなる。