

ガラス融液中の酸素活量の測定

大阪工業技術研究所

山下 勝・山中 裕

Measurement of Oxygen Activity in Glass Melt

Masaru Yamashita, Hiroshi Yamanaka

Osaka National Research Institute, AIST.

Abstract

The measurement of oxygen activity by EMF method with stabilized-zirconia electrode has been applied to the study on the bubble formation mechanism in glass melts. The oxygen activity change with temperature in the glass melt containing a redox element such as arsenic and antimony is known as the refining effect. In glasses without redox element, the activity was unstable and less reproducible. In the glass melt containing Pd, the activity change was examined to observe its reduction and metallic particle formation.

1. はじめに

高温融体中の酸素活量の測定は溶鉄スラグ中では25年も昔から行われており、¹⁻³⁾この分野では確立された技術となっている。ガラス中では1980年頃から研究が進み、特にドイツをはじめとするヨーロッパで研究が盛んに行われてきた。ガラス中の酸素活量は清澄過程、色ガラスでの着色などと密接な関係があり、この測定によってこれらの制御ができると期待される。清澄剤としてヒ素を含むガラスでは温度上昇時に酸素を放出することによって泡サイズが増大して表面から脱泡し温度下降時には残った酸素泡を吸収するという作用がある。⁴⁾ボウ硝を清澄剤として含むガラスでは温度上昇時に分解によ

るガス放出があるが温度下降時には作用はないと言われている。これらのことは酸素活量の測定から調べられている。²⁾本報告ではヒ素と同様の挙動を示すアンチモンの働きについて概説し、またアンチモン等のレドックス元素を含まないガラス系についての結果を考察する。

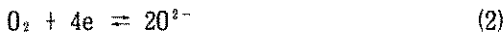
2. 測定法

酸化物イオン (O^{2-}) 伝導体である安定化ジルコニアをはさんで両側に電極をつけると、温度 T (K) で両側の酸素ガスの濃度 pO_2 の差に応じて

$$\Delta E = RT/4F \ln(pO_2(II)/pO_2(I)) \quad (1)$$

という電位差が出る。Rはガス定数、Fはファラデー定数である。一方の電極部をガラス融液内に浸せきすれば、融液中の酸素活量 a_{O_2} を求

めることができる。ガラス融液はアルカリイオンの輸率が1に近いイオン伝導性の液体であるので、融液内の電極はジルコニアから離して独立させ⁶⁾てもよい。実際、ジルコニアを長時間ガラス融液につけておくとかなり侵食を受けるので、融液側の電極をジルコニアに密着させることはできない。この場合、電極配置は図1のような模式図で表される。上の電位差の式は、ジルコニア-空気界面及び白金-ガラス融液界面でのそれぞれの単極電位の差である。それぞれの単極電位は酸素の酸化還元反応



から、

$$E = E^0 + (RT/4F) \ln(a\text{O}_2 / (a\text{O}^{2-})^2) \quad (3)$$

で表されるが、1気圧の酸素を参照空気とするジルコニア極を標準電極と考えると、ガラス融液中の酸素活量が $a\text{O}_2$ のとき白金極の単極電位は

$$E_0 = (RT/4F) \ln(a\text{O}_2) \quad (4)$$

となる。ガラス融液中に組成ムラがあればジルコニア極と白金極で O^{2-} 活量又は Na^+ 活量が異なり液間電位差を生じるが、通常の測定条件では考慮しなくてもよい。実際、2本のジルコニア極を融液に浸せきして一方の周囲の雰囲気を変化させながら電位差測定の実験を行ったが、起電力は生じなかった。この電極配置にもう1

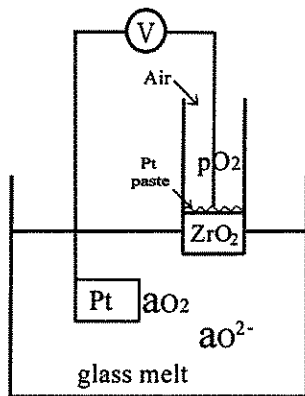


Fig. 1 Scheme of oxygen activity measurement in glass melt. Stabilized zirconia and Pt electrode is immersed in the melt.

本白金電極を入れて対極とすれば、ポルタンメトリが測定できる。⁷⁾

3. 種々のガラス融液中の酸素活量の測定

3. 1 清澄剤としてレドックス酸化物を含む場合

70SiO₂-20Na₂O-10CaO に1 mol%のSb₂O₃を加えたガラスをリメルトし、温度変化、雰囲気変化に対する応答を調べた。電極は図2-aのような配置とした。その結果、図3のように温度上昇時には酸素活量が増大し、温度低下時には減少した。縦軸は、0のとき酸素分圧1気圧、-0.7で酸素分圧0.2気圧、すなわち空気に相当

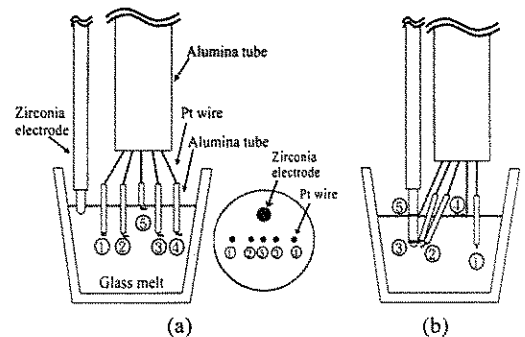


Fig. 2 Configuration of electrodes. In the case of (b), an effect of zirconia dissolution was examined. Numbers are related to figs. 3-6.

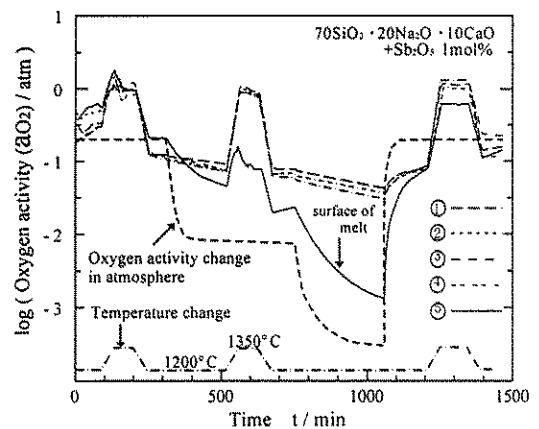
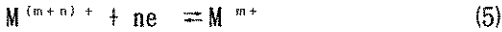


Fig. 3 Oxygen activity change in the glass containing Sb₂O₃. Electrode configuration is shown in fig. 2-(a).

する。図中の点線は周囲雰囲気酸素濃度を示し、この値に等しいとき気液平衡状態にあることになる。この温度変化に対する応答はヒ素を含むガラスでも見られ、⁵⁾ 次のように考えられている。

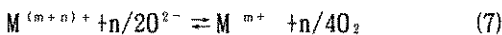
アンチモンや遷移金属のような価数変化をおこす元素(レドックス元素)の酸化還元反応は



と表され、白金電極上での電位は

$$E_M = E^0 + RT/nF \ln([M^{(m+n)+}]/[M^{m+}]) \quad (6)$$

という式で表される。大気中での気液平衡状態で電位Eは0 V付近にあるので、熔融温度でE⁰が0 V付近にあるヒ素やアンチモンでは酸化体と還元体の比が1に近くなる。後述のように溶存酸素量はレドックス元素の濃度よりもかなり少ないと考えられ、その場合測定された電位はこのレドックス比[M^{(m+n)+}]/[M^{m+}]に対応することになる。この反応と酸素の反応からは



という平衡が考えられるが、この反応が十分速ければ

$$E_M = E_0 \quad (8)$$

となつて、電位差測定から(4)、(6)式の両方が求められることになる。温度が変化した場合E⁰は自由エネルギー変化に伴って変化し、これにつれてE_Mが変化する。この結果E_M = E₀の状態になるまで(7)式の平衡が移動する。レドックス比が1に近いと(7)式で酸素濃度が変化してもレドックス比の変化は小さく、酸素濃度変化すなわち清澄作用が効果的に起こる。Feなどのレドックス元素でも同様の清澄作用は起きる⁸⁾が、FeのE⁰は約-0.5 V⁹⁾で大気中での平衡状態では還元体の量がかかなり少ないため、(7)式の反応によるレドックス比の変化が大きい。このため(6)式でE_MはE⁰ほど変化せず溶存酸素量変化はアンチモンなどよりも小さい。

雰囲気中の酸素濃度が減少したときには、ガラス融液表面近くでは比較的速く追隨したが、融液内部では活量変化が遅くなかなか気液平衡状態に到達せず、みかけの拡散係数は小さかつ

た。融液内部では拡散によって濃度が減少した酸素は(7)式の反応によって供給されるため、見かけ上は実際の拡散よりも遅くなると考えられる。特に、酸素飽和溶解量が非常に少なければ、(7)式の反応によって変化するレドックス比は少なく、見かけの拡散係数は非常に小さな値を示すことになる。

3. 2 清澄剤のない場合

図4、5はそれぞれ電極配置図2-a, bで測定した結果である。図4では全体として酸素活量が雰囲気酸素濃度よりもかなり高く、温度変化に対する応答はみられなかった。図5は融液-空気界面と融液内部での位置による活量値の差を調べたものである。界面では酸素活量はほぼ雰囲気と平衡にあるものと考えられ、ジルコニアの近傍でも離れたところでもほぼ同じ値を示しジルコニア溶解による組成ムラの影響のないことを示唆している。これに対し融液内部ではジルコニア近傍と離れたところで大きく異なる値を示していた。組成ムラによるNa⁺、O²⁻活量の差がないものとする、位置による酸素活量の差がかなり大きいことになる。図5では温度変化に対する応答がみられた。これらの図を比べると、実験の再現性の乏しいこと、

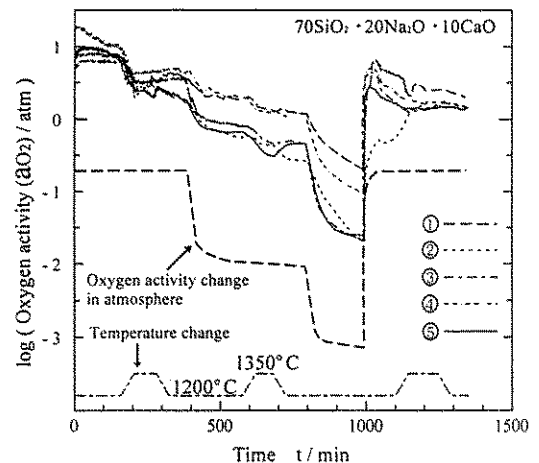


Fig. 4 Oxygen activity change in the glass with no refining agent. Electrode configuration is shown in fig. 2-(a).

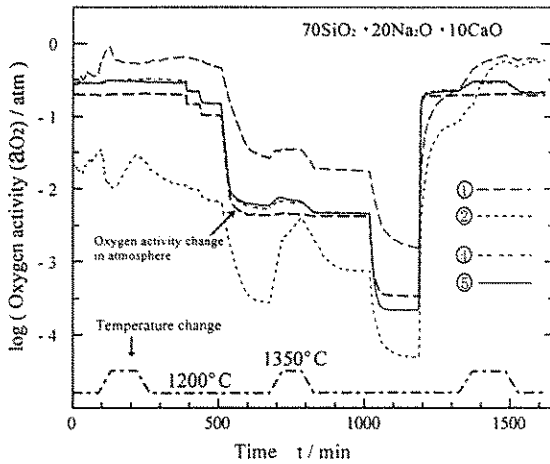
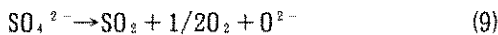


Fig. 5 Oxygen activity change in the glass with no refining agent. Electrode configuration is shown in fig. 2-(b).

活量値が不安定であることがわかる。これは、融液中の酸素の溶解量がかなり少なく蒸留水のpHを測定するように値が不安定になりやすい、又は白金電極上での酸素の酸化還元反応がかなり遅いためではないかと考えられる。どちらの図でも雰囲気変化に対する応答は速く、これが本来の酸素の拡散によるものではないかと考えられる。

3. 3 清澄剤としてボウ硝を含む場合

図6はNa₂O原料としてNa₂CO₃の一部をNa₂SO₄で置き換えてガラスを作製し、これを用いて図2-bの電極配置で測定した結果である。融液界面では雰囲気酸素濃度に近い値をとっていたが、融液内部ではかなり高い活量を示した。温度上昇時に活量が上がりノイズ状に不安定になったのは、未反応の硫酸根の温度上昇に伴う分解反応



によって発生した酸素等の泡が白金電極に付着したためではないかと考えられる。

なお、この実験でも酸素活量値は位置によって異なり不安定で再現性が低かったことから、このイオウの還元反応はレドックス元素の反応と異なり白金電極上での反応性、可逆性に乏し

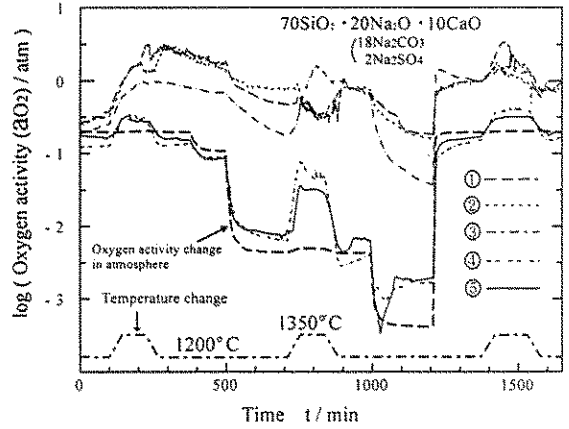


Fig. 6 Oxygen activity change in the glass containing sulfur. Electrode configuration is shown in fig. 2-(b).

いものと考えられる。

3. 4 貴金属元素の還元

パラジウムのような貴金属元素はガラス熔融時に還元されて金属微粒子として析出する。図7はこのときの酸素活量変化を調べたものである。ガラス組成は 55SiO₂-15Na₂O-10CaO-10Al₂O₃-10B₂O₃ (10) + 1mol%CeO₂+Pd 500ppm で、バッチを1200°Cまで昇温した時点で電極を浸せきして測定した。パラジウムの酸化還元電位は+1V付近である

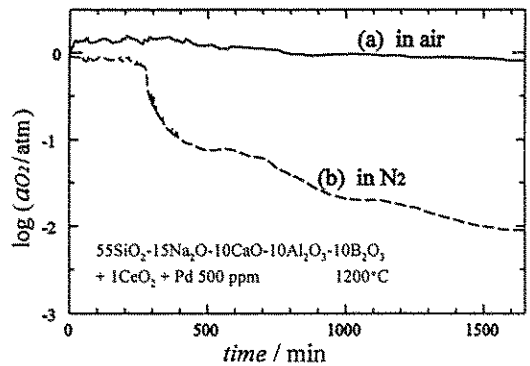


Fig. 7 Oxygen activity change with time in the glass melt containing Pd. The measurement started just after the batch temperature was raised to 1200°C

(以下34頁下段へ続く)

(26頁からの続き)

ので、¹¹⁾ 酸素分圧0.2～1気圧付近ではほとんどのパラジウムは還元される。図のように空気雰囲気では酸素活量の時間変化はほとんど認められなかったが、窒素雰囲気では数時間過ぎた後に酸素活量の減少が始まった。これはパラジウムの還元反応が遅いか、酸素の拡散と同時にCeの還元が起こってこの反応が完了してから酸素活量の減少が始まるためではないかと考えられる。

4. おわりに

以上述べたように、レドックス元素を含むガラス系については研究が進められているが、含まない系についてはまだ不明の点が残されているように思われる。電気化学測定では何らかの数値は容易に出てくるが、実験を注意深く行わなければ再現性の乏しい結果となってしまう。得られた結果と泡発生現象を結び付けるためには、酸素ガスの溶解量等の他の物性を併せて測定する必要がある。

参考文献

- 1) 後藤和弘、雀部実、川上正博、染野檀、松下幸雄、鉄と鋼、55, 1007 (1969).
- 2) 雀部実、後藤和弘、染野檀、鉄と鋼、59,

715 (1973).

- 3) 川上正博、後藤和弘、鉄と鋼、59, 196 (1973).
- 4) R. Pyare, S. P. Singh, A. Singh and P. Nath, Phys. Chem. Glasses, 23, 158(1982).
- 5) H. A. Schaeffer, T. Frey and I. Löh, F. G. K. Baucke, J. Non-Cryst. Solids, 49, 179 (1982).
- 6) V. A. Lenhart and H. A. Schaeffer, Glas tech. Ber., 58, 139 (1985).
- 7) E. Freude and C. Rüssel, Glastechn. Ber., 60, 202 (1987).
- 8) C. Rüssel, R. Kohl and H. A. Schaeffer, Glastechn. Ber., 61, 209 (1988).
- 9) C. Rüssel and G. Sprachmann, J. Non-Cryst. Solids, 127, 197 (1991).
- 10) H. Yamanaka, J. Nishii, T. Akai, M. Yamashita and H. Wakabayashi, in Scientific Basis for Nuclear Waste Management XVIII, ed. T. Murakami and R. C. Ewing (Mater. Res. Soc. Proc. 353, Pittsburgh, PA 1995), p.199.
- 11) H. D. Schreiber, T. R. Harville and G. N. Damron, J. Am. Ceram. Soc., 73, 1435 (1990).