

酸素分圧共同測定プロジェクト成果報告

日本板硝子(株)技術研究所関西研究センター

坂口 浩一

Oxygen partial pressures in industrial glasses; project on oxygen sensor measurement

Koichi Sakaguchi

Kansai Research Center, Technical Research Laboratory
Nippon Sheet Glass Co., Ltd.

1. はじめに

1998年度から、(株)ニューガラスフォーラムが中心となり、産官学共同の融体物性プロジェクト「ニューガラス高温物性の評価方法の標準化」が進められている¹⁾。本稿で紹介する「酸素分圧共同測定プロジェクト」は、前記プロジェクトにおける第3WG（酸化還元電位の評価技術ほか）の中のサブプロジェクトとして提案され、1999年前半に実施されたものである。

ガラスの物性はその組成によりほぼ決まるが、ガラスの着色、熔融時の清澄（脱泡）作用などは酸化還元状態に強く影響される。酸化還元状態に関係した基本物性として、各酸化還元対の平衡状態を表す酸化還元電位がある。これについて融体物性プロジェクトでは愛媛大学・前川教授が測定、解析を担当されている。一方で実用ガラスに目を向けると、板ガラス、瓶ガラス、ブラウン管用ガラス等々、いずれも製造時には平衡状態ではなく、原料、熱、雰囲気等、熔融の履歴に大きく依存した状態で出来上

がっている。このようなガラスの酸化還元状態、あるいは潜在的に有している酸化還元的能力を統一した方法で測定、表現することができれば有用であると考えられる。実用ガラスでは、鉄の2価、3価の比でガラスの酸化還元度の程度を表すことが多い。これは特に鉄を含む着色ガラスの製造において使われているが、熔融状態での酸化還元度を直接表したものではないこと、製造ラインで迅速な測定を行うには適していない等の問題点がある。

一方で最近、従来鉄鋼の分野では盛んに用いられてきた酸素センサーがガラス製造においても応用されつつある。ガラス熔融窯操業における迅速な測定への要求、および特に環境問題の高まりによるリサイクルの観点からカレットの酸化還元能を把握する必要等が背景に挙げられる。

今回は、ヘレウス・エレクトロナイト(株)製のガラス工業用酸素センサー“Rapidox”により、各種実用ガラスの製品および類似組成のガラス、あるいは窯で採取したガラスの酸素分圧を測定した。酸素センサーの原理およびガラスにおける応用等の詳細は文献を参照されたい^{2)~4)}。Rapidoxは基準極にシリカで覆った

〒664-8520 兵庫県伊丹市鴻池字街道下1
TEL 0727-81-0081
FAX 0727-79-6906
E-mail: KoichiSakaguchi@mail.nsg.co.jp

イリジウムを使用し、さらに測定中にするつぼを回転させることにより迅速で安定した測定を特徴としているものである⁴⁾。また、愛媛大学・前川教授にはアドバイザーとしてコメントをいただき、さらに後日開催された関連の勉強会にもご出席、ご意見を賜った。

2. 試料と測定方法

参加企業は、前記融体物性プロジェクト第3 WGに属する9社である。参加企業と各企業が提供した測定試料の内容を表1に示した。

酸素分圧の測定は、まず融体物性プロジェクトの98年度標準ガラス（ソーダ石灰系）として提供されたグリーンフロート板ガラスの試料について繰り返し測定を行い、測定のばらつきを把握した。その後参加各企業の提供した試料につき測定を行った。試料は参加企業各社が興味のある対象物としたが、このうち瓶ガラス3社と板ガラス3社は各々共通の試料を用意した。すなわち瓶ガラス3社は、各社における同系のガラスの製造ラインからサンプリングしたガラスを測定に供し、窯による比較を行った。また板ガラス3社は、るつぼで熔融作製した鉄含有のソーダライム組成のガラスで、鉄、カーボンの水準による差を調べた。

測定はヘレウスエレクトロナイト社に依頼した。ガラスを常温から加熱し、1200、1300、1400°Cの順に各温度での酸素センサーの起電力が安定した時点での測定値を得た。1回の測定のガラス使用量は約650gであった。

表1 参加企業と測定試料内容

会社名	測定試料
東洋ガラス	各社のフリント製造ラインから採取
日本山村硝子	
石塚硝子	
旭ファイバークラス	空気燃焼と全酸素燃焼の窯から各々採取
日本電気硝子	同一ラインから異なる時期に採取
HOYA	種々の組成のるつぼ作製ガラス
旭硝子	鉄の含有量と還元度を変えたるるつぼ作製ガラス
セントラル硝子	
日本板硝子	

3. 測定結果

(1) 標準ガラスの繰り返し測定

組成はSiO₂ 70.9, Al₂O₃ 1.6, MgO 3.9, CaO 8.8, Na₂O 13.3, K₂O 0.7, Fe₂O₃ 0.5(wt%)である。このガラスの同一ロットの板から切り出した9試料を各々測定に供した。測定結果を図1に絶対温度の逆数に対するlog p_{O₂}のプロットで示す。エラーバーで示した通り、低温ほど結果のばらつきは大きく、これはガラスが溶け落ちる際の状態の差によるものと考えられる。1400°Cでのlog p_{O₂}のばらつきは1200°Cにおけるばらつきの約1/3である。例えば、通常のプロト窯の作業条件の変動をとらえるにはかなり厳しいかもしれないが、色替えなど大幅な条件の変化は充分把握できるものと考えられる。

(2) 瓶ガラス

瓶ガラスでは、比較的大型のタンク炉を用いてガラスを溶解し、作業室を経由して各フォアハースにガラスを供給、製品を生産している。そのため、炉の中央に位置するフォアハースと端に位置するフォアハースでは熱履歴の異なるガラスが供給される。さらに、各フォアハースで温度(燃焼状態)や引上げ量も異なっており、これらが原因となってフォアハース間でガラスの酸化還元状態が異なっている可能性がある。瓶ガラス3社では、このような差異を酸素分

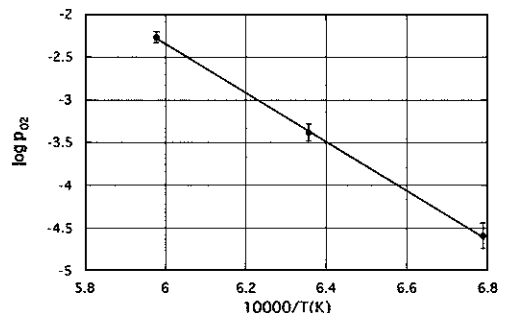


図1 標準ガラス（グリーンフロート板ガラス）における温度と酸素分圧の関係

庄の差として把握できるかどうかと、3社間でのガラスの酸化還元度の差について調べた。

試料は、4つのフォアハースを有するプリント（無色）ガラス溶融炉で、各フォアハースの製品を同時にサンプリングしたものを測定に供した。Fe₂O₃濃度は0.03~0.04 (wt%)である。結果はフォアハース間での差異に関しては特に顕著な傾向は見られなかったが、各社間での比較では酸素分圧に差があった。これを原料であるバッチの酸化還元程度を表すバッチレドックスナンバー⁵⁾と測定された酸素分圧との関係で図2に示した。このことから、今回測定した各社のガラスにおいては、窯の差異よりもバッチ調合の差が現われたものと考えられる。

(3) 窯の燃焼方式による差の比較

空気燃焼窯と全酸素燃焼窯で溶解された2種類のインシュレーション（グラスウール）用ガラスを測定に供した。ガラス組成はポロシリケート系でありFe₂O₃ 0.2 (wt%)を含有する。結果を図3に示す。全酸素燃焼の方が空気燃焼よりガラスの酸素分圧は大きいという結果となった。ただし、これが酸素燃焼では雰囲気中の酸素が多いためか、ガラス中水分が増えるための間接的な効果が判断するにはより詳細な調査が必要である。

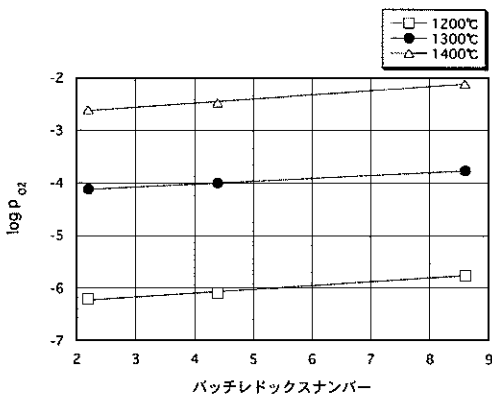


図2 バッチレドックスナンバーと酸素分圧

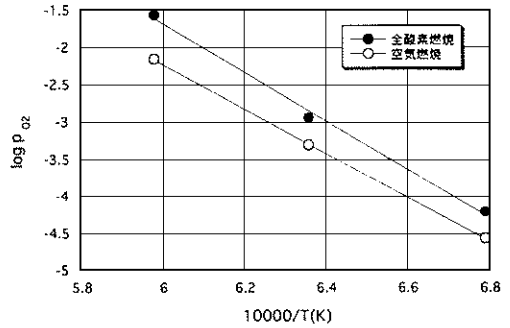


図3 空気燃焼窯と全酸素燃焼窯における温度と酸素分圧の関係

(4) 同一窯における変化

ソーダ石灰ガラス（蛍光灯用ガラス）の溶解窯から試料を採取し、採取時期による酸素分圧の変化を調べた。ガラスには清澄剤としてSb₂O₃ 0.5 (wt%)を含む。得られた酸素分圧の変化を種々の窯操業因子と比較したところ、ガラス引き上げ量との相関が大きいことがわかった。ただし経験上、引き上げ量（溶解量）の増加に対してガラスの還元度の低下（酸素分圧の上昇）が予想されるのに対し、逆に酸素分圧は低くなる傾向を示していた。これを説明することのできる操業因子としてカレット比率を見出した。すなわち、カレット比率増加に対して測定された酸素分圧は低下する傾向にあった。カレットは一度熔融されたガラスでありアンチモンがほとんど3価の状態になっていて酸素分圧が低いいため、引き上げ量増に対応してカレット増とした場合、酸素分圧が減少するものと推定した。

(5) 種々の組成のるつぼ熔融

ここでは、SiO₂-B₂O₃-R₂O系、SiO₂-TiO₂系、B₂O₃-La₂O₃系、P₂O₅-BaO系のガラスを取り上げた。これらは光学ガラスの系を想定しており、粘性の低い系である。測定では酸素センサーの起電力が安定せず、特に後者2つに関しては、るつぼの浸食が激しく測定途中でるつぼの底抜けが起きてしまい、十分なデータが得られなかった。

(6) 鉄，カーボンの水準を変えたるつぼ熔融ソーダ石灰ガラス

板ガラス3社提供試料は，鉄を含み，還元度を変えたガラスの酸素分圧を測定することを目的とした下記のものである。

ガラスの基本組成は， SiO_2 71, Al_2O_3 2, MgO 4, CaO 9, Na_2O 13, K_2O 1, Fe_2O_3 0.5 (wt%) であり，この基本組成に対して， Fe_2O_3 濃度を3水準設定し，各 Fe_2O_3 濃度について，酸化剤であるボウ硝 (Na_2SO_4) 量一定のもと還元剤である添加カーボン量を変え，還元度の異なるガラスを作製した。 Fe_2O_3 濃度は，(1)原料の不純物起源のみ (約0.1%)，(2) 0.50%，(3) 1.00%とした。Pt りつぼを用い 1470°C で 5 h 熔融し，キャストガラスを数 mm 角程度に破碎したものを測定に供した。

図4にカーボン添加なしで作製したガラスの結果を，標準ガラス (グリーンフロート板ガラス) の測定値の平均値とともに示した。 Fe_2O_3 濃度が大きくなるほど測定値は酸化側に寄っており，通常言われている通り， Fe_2O_3 が酸化剤として働いていることがわかる。しかし， Fe_2O_3 0.5%と1.0%では差はほとんど見られない。また，温度変化に対しては Fe_2O_3 0.1%の直線のみ傾きが他の3本と異なっている。図5には添加カーボン量とボウ硝量の比に対する酸素分圧の変化を各 Fe_2O_3 濃度毎に

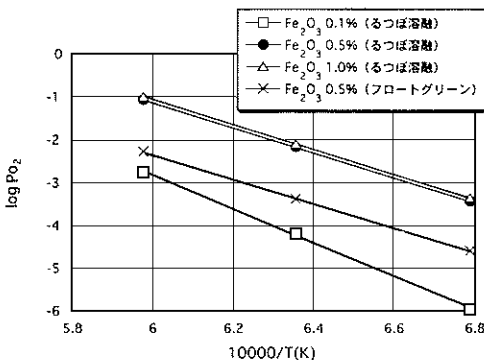


図4 鉄の含有量が異なるガラスにおける温度と酸素分圧の関係

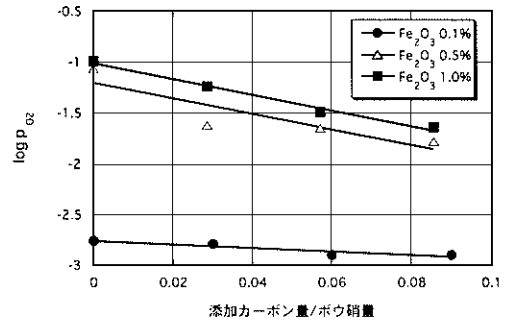


図5 添加カーボン量とボウ硝量の比に対する酸素分圧の変化

示した。比は，ボウ硝は Na_2O 相当 (wt%)，カーボンは重量 (g) でとった数字である。各 Fe_2O_3 濃度のシリーズ内では，カーボン添加量が増えるに従って還元度は増大しているが， Fe_2O_3 0.1%のシリーズではその変化量が小さい。この結果は，酸素センサーが感知しているのは $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 2\text{FeO} + 1/2\text{O}_2$ に従った酸素分圧であり²⁾，そのため Fe_2O_3 をある程度含有するガラスの方がガラス中の酸素分圧は安定することを示していると考えられる。

4. まとめ

今回の小プロジェクトは，酸素センサーを利用して普段我々ガラス屋が感じている実用ガラスの状態変化をどれだけ数字で再現，表現できるかという興味から生じたものであり，全体として系統的な調査ではなく，結果自体は前述したように予想通りのものもあれば，やや期待はずれの部分もあった。例えば，バッチの酸化剤，還元剤の量とガラスで得られた酸素分圧との対応は良好であったが，窯の操業条件の変化を細かく把握できるかどうかに関しては，今後引き続き各種条件における測定を行うことと，酸素センサー自体のさらなる進化が望まれる。

また，今さらこんな疑問はおかしいかもしれないが，酸素センサーを用いたガラス中の酸素分圧測定では，測定した数値はいったい何を示

しているのでしょうか。よく言われるのは「溶存酸素」量であり、それには物理的に溶解している酸素以外に種々の形態の酸素を含むというものである。今回測定したガラスはいずれもアンチモン、鉄など酸化還元対を含んでおり、従来文献で報告されているようにそれらの化学平衡の移動に対応した酸素分圧変化が測定結果には現われたと考えられた。すなわち、それら酸化還元対が酸素を発生、吸収する結果としてガラス中に存在する酸素量に応じた酸素分圧が得られるというものである。では、酸化還元対がない場合はどうなるのであろうか²⁾。例えば、酸素燃焼でカーボンのみ還元剤として加え、不純物濃度の極めて低いガラスを作製し、測定した場合はどうなるか。(あまり現実的ではないが。)不安定な測定になるのか、値はガラス中の「溶存酸素」量を示すものなのか、ガラス中水分は影響するのか。また、酸化還元対がほとんど酸素分圧を規定しているならば、原料としてのガラス(カレット)の酸化還元能力を考えると、例えば鉄の絶対量は影響しないのか、測定された酸素分圧が同一ならば同じになるのか。筆者の勉強不足にはかならないであろうが、なかなかイメージをつかめないでいる。この稿を読んだ方々からご教示いただければ幸いである。

5. 終わりに

この作業を通じて、企業間の枠を越えてガラス、ガラス製造に関する具体的な議論の場が形成されるきっかけとなったと感じている。適切なトピックスが設定されれば、かなり突っ込んだ議論が可能ではないだろうか。もちろん、詳しい操業条件等、互いに公表するには困難な部分は多いが、本来 precompetitive な部分は

もっと多いはずである⁶⁾。

今回のサブプロジェクト終了後、12月10～11日に前川教授をお招きして、「ガラスの酸化還元・酸素分圧勉強会」が行われた。道後温泉一泊でのざっくばらんな議論の場とするべく、前川先生の基調講義に始まり、各参加者の日頃の疑問点等を出し合い、予想を上回る活況を呈した。(温泉という場所もよかった。)前川先生には研究室見学等いろいろとご尽力いただき、このサブプロジェクトの件も合わせて深く感謝する次第である。今後も同様な勉強会を開催していきたいと考えているので、賛同される方はぜひご連絡、ご協力いただきたい。

本稿における各測定結果の解析は、参加企業各メンバーによるものをまとめ、さらに前記勉強会での議論も一部取り入れた。

最後に今回の小プロジェクトにご協力、参加いただいた下記の方々に感謝の意を表しておきたい(順不同、敬称略)。

若月桂樹(ヘレウスエレクトロナイト)、石田知之(東洋ガラス)、喜多梯治(日本山村硝子)、野村牧夫(石塚硝子)、真鍋千秋、呉偉良(旭ファイバークラス)、加藤光夫(日本電気硝子)、立和名一雄(HOYA)、田中千禾夫、櫛谷英樹、山本峰子(旭硝子)、栗山延也(セントラル硝子)。

参考文献

- 1) 横尾俊信, New Glass, 14[2] (1999)67.
- 2) 山下 勝, 山中 裕, New Glass, 11[1] (1996) 23.
- 3) 近藤敏和, ガラス製造技術講演会「ガラスのレドックス(酸化還元)」予稿集, (1993) 62.
- 4) A. J. Faber, Glass Tech., 38[6] (1997).
- 5) 伊藤 彰, ガラス製造技術講演会「ガラスのレドックス(酸化還元)」予稿集, (1993) 72.
- 6) 田中千禾夫, New Glass, 14[2] (1999) 70.