

ガラス溶解プロセスのキャラクタリゼーション のための実験方法

Characterization of the Glass Melting Process by a Particular Laboratory Methods.

Jiri Ullrich

Glass Service Inc., Vsetin, Czech Republic

加藤 石生

セラミックフォーラム(株)

1. Introduction

The course of melting of the technical glasses from the raw materials is a complex process starting from reactions of the batch particles in a solid state, their melting and reactions in a liquid state, and finally fining of the resulting melt and its homogenization and conditioning towards the product forming. The melting process, when raw materials are transformed into the melt is difficult to monitor in details (except temperatures), so a particular experimental laboratory as well CFD modeling methods were developed, which can partly provide the respective characterization the glass melting. This contribution describes the method of direct visual observation of the glass melting course by High Temperature Observation (HTO), which gives a unique insight on the melting and fining ability of the tested glass batches. The method also enables characterization of the glass fining by observation and measurement of the growth rate of the individual bubbles as well as visualization of the refractory blistering at the high melting temperatures. The review of the experimental methods is completed by the in-situ measurement of the redox state of the melts.

1. 初めに

原料バッチ、カレットから工業用ガラスを製造するための溶解／溶融工程は、固体原料どうしの反応から始まり、液体状態での溶融と反応、最後の成形に向けての溶融ガラスの清澄、均質化、調整などからなる複雑なプロセスである。原料が溶融ガラスに変化する溶解工程を詳細に観察することは難しいので、コンピューターシミュレーション技術(CFD)が開発されるとともに、特殊な実験室的な観測方法が開発されてきた。その方法のひとつは High Temperature Observation (HTO) という装置で、ガラス溶解工程における溶解、清澄を直接観察

できる。さらに、この装置では個々の泡のサイズが成長する様子や高温での煉瓦からの泡生成を観測できる。もう一つの実験室的方法は、溶融ガラスの酸化還元電位を測定する方法である。ここでは、この2つの方法を用いて如何に溶融ガラスのキャラクタリゼーションを進めるか?を紹介する。

2. HTO によるガラス溶解プロセスの 観察結果

ガラスは高温の溶融領域でも透明性を維持する。この特性を生かし溶融ガラス中でおこる現象を観察、評価するべく、化学工学の研究で開発された HTO の方法を溶融ガラスの研究に導

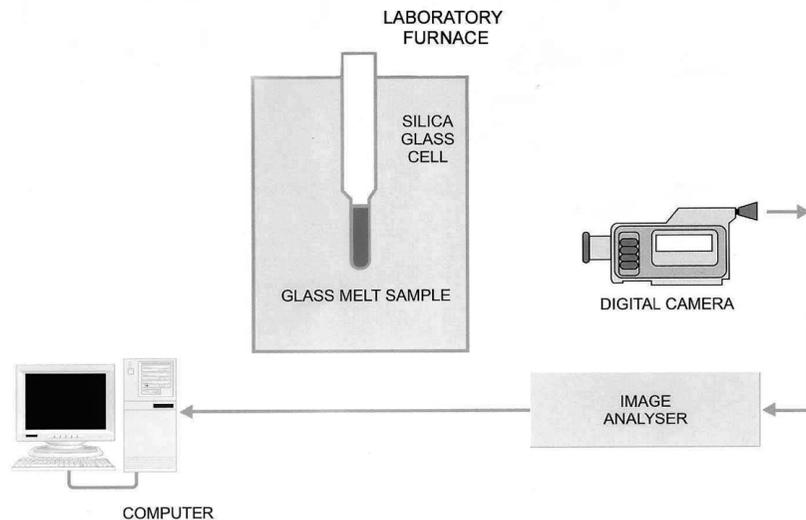


Figure 1 - HTO の模式図

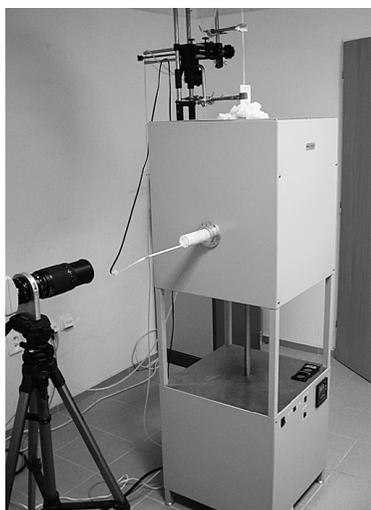


Figure 2 - 大気圧タイプの HTO



Figure 3 - 雰囲気可変タイプの HTO

入した。良く利用されている研究対象としては溶解/清澄状態の観察、煉瓦からの泡発生、さらにモデル化された硝子溶解炉のなかでの泡が温度によって成長する速度を測定することなどがある。

2.1 HTO の詳細説明

HTO はガラスの品質評価やガラス溶融プロセスのシミュレーション計算のために開発され

た。

ガラスサンプルを高温で観察できるように工夫された特別な形状の石英管に投入する。デジカメで記録された観察映像は PC に送られ画像処理される。HTO の模式図を Fig. 1 に示す。また、大気圧タイプ HTO 装置の写真を Fig. 2 に示した。また、減圧下や任意の雰囲気下で観察できる雰囲気可変タイプを Fig. 3 に示す。

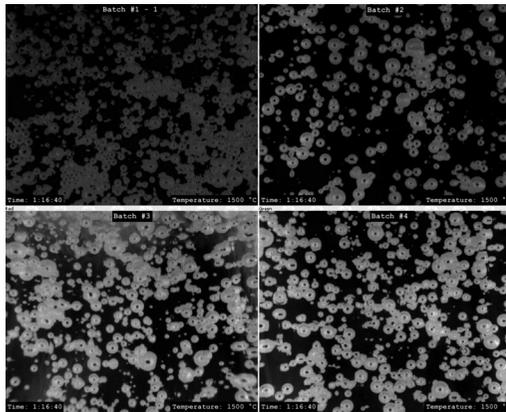


Figure 4-4種類のバッチ組成の泡抜け状態（清澄）の比較
組成4種類 #1~#4
白板ガラス

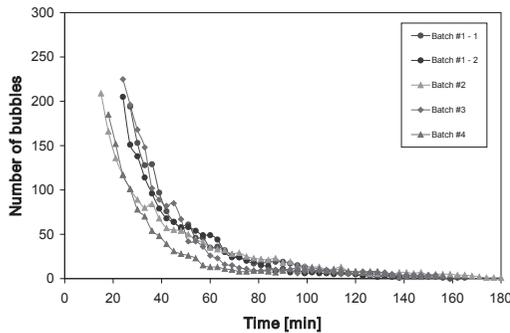


Figure 6-Fig. 3と同じ4種類のバッチ（#1~#4）の比較；泡の数
白板ガラス

2.3 バッチ溶解試験-清澄評価

このバッチ溶解試験の目的は、種々の組成のバッチ（原料組成の違いや清澄剤の違いなど）による清澄効果の違いを比較検討することである。時間とともに泡（白い部分）が増減する様子や、その泡径の分布、泡数、さらには泡の成長速度を評価し、それぞれの組成による泡抜けのし易さを比較検討する。

最初の段階では、画像の大部分は未溶解の原料粒子であるが、そのうち、時間とともに、多くの泡に占められる。これらの光を反射する部分は画像解析により数値化される。これらの数値は時間とともに、減少する。（パーセンテージとして表示）すなわち白い反射部分は泡であり、黒い透明部は溶融ガラスである。それぞれの溶解プロセスの記録はビデオファイルの形で

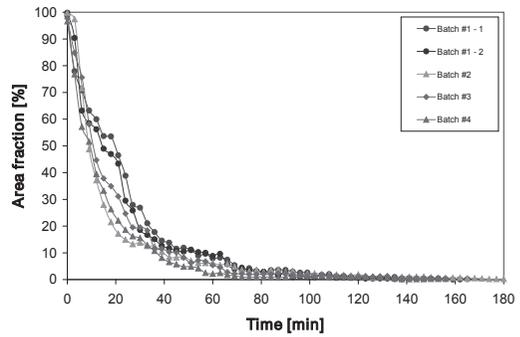


Figure 5-4種類のバッチ組成（#1~#4）の泡部分の時間経過による減少程度を比較
Fig. 4のまとめ

PCに送られ、画像解析される。4種類のバッチ組成の実験結果を比較しやすいように、4つの画像にまとめて見る事ができる。（Fig. 4）

2.4 煉瓦からのプリスター試験

ガラス溶融炉にどの種類の煉瓦を用いるべきか？を選択する必要がある場合、HTOが簡便法として利用されている。テスト煉瓦を対象とするガラスが投入されている石英サンプル管の底に置く。所望の温度に昇温し時間とともに、煉瓦表面から出てくる泡を画像解析し、種々のテスト煉瓦を比較、検討する。通常、2日~5日ほど試験されるが、余り長い日数をかけると、石英管が浸食されガラスが漏れる危険がある。この試験の画像はFig. 7のように記録されPCで画像処理され、Fig. 8のようにプリス

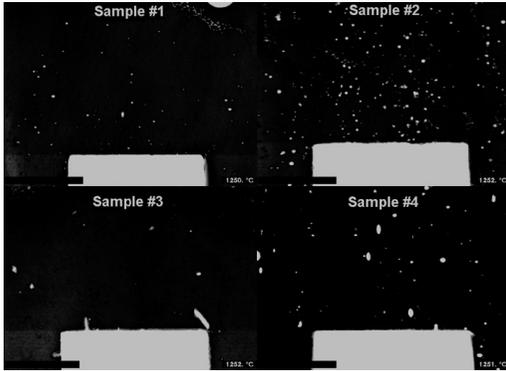


Figure 7- 煉瓦試験 96 時間後 1250°C

ター試験結果として、比較検討される。

2.5 泡の成長／収縮速度の測定

泡とガラス境界面でのガスの物質移動は清澄プロセスの評価にとって重要である。何故、清澄の最適条件を見出すのに泡の成長／収縮速度を測定するのか？を議論したい。泡の成長／収縮速度の測定は時間とともに変化する泡のサイズを直接測定し記録することからなる。泡は時間とともに溶融ガラス中を上昇し、カメラ視野から消えてしまうので、“シャトル”法で視野内に数時間留めておくことにより、その成長／収縮速度が測定できる。この“シャトル”法とは石英サンプル管内の溶融ガラスに細い石英管を挿入し、その石英管で泡を捉え溶融ガラスを押し出し、上昇する泡をカメラ視野内に留めておく方法である。

この方法による泡の成長速度は清澄プロセスと同じであることが認められている。清澄プロセスでは泡の成長速度 1×10^{-6} m/s. 以上であると効率よく清澄することが知られている。この数値は清澄プロセスをもっとも適切に表現しており、泡の成長速度が高ければ高いほど、清澄効果は高い。[1]

測定温度と泡の成長／収縮速度の関数は、ガラス溶解炉の数学モデル（例えば、Glass Service 社のシミュレーションソフトである GS GFM など）において泡の軌跡の関数にインプ

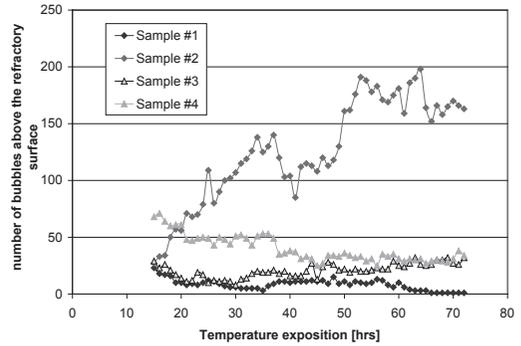


Figure 8- Fig. 7 の試験の時間とともに発生するブリスター泡
煉瓦 4 種類の比較検討

ットされ、清澄プロセスや炉の設計の最適化を計算するのに利用されている。

2.6 HTO に関する結論

ガラス溶解プロセスにおいて HTO による観察と画像解析を合わせた方法により、プロセスを定量的に解析できる可能性が高まった。この方法は数学モデルの為の数値データを得る為だけでなく、材料試験やガラス品位の予測にも利

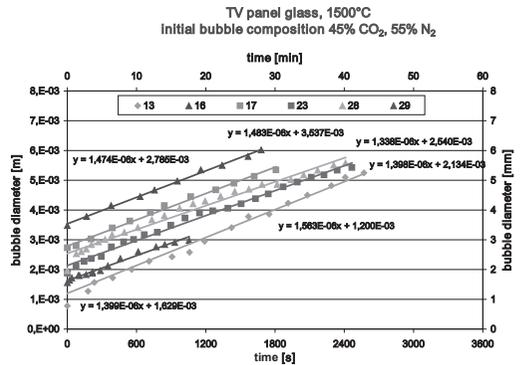


Figure 9- 泡の成長速度の評価

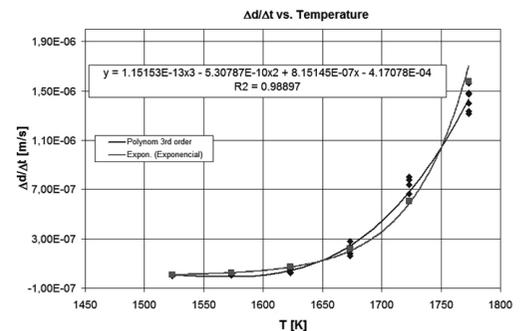


Figure 10- 泡の成長速度の温度依存性

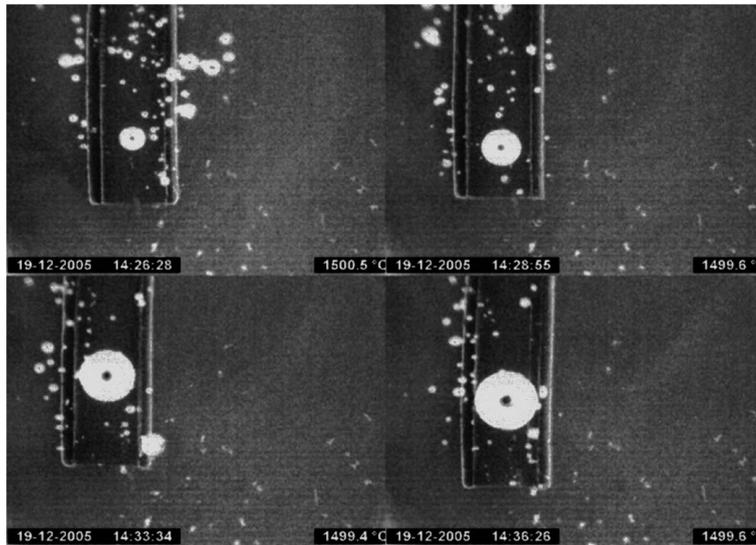


Figure 11－時間経過による泡の成長を“シャトル”法で観測

用されている。HTOの大きな優位点は高い精度と信頼性のある結果が得やすいことである。問題点は高い温度と長時間実験により石英サンプル管が浸食する点、FeやCrを多く含む瓶ガラス組成などで透過性が悪く観察が困難になる点などがあげられる。

3. 溶融ガラスのレドックス測定

酸化還元電位（レドックス）はガラス溶解、溶融工程で重要な因子で、その測定値の温度範囲としては、転移点（Tg）～最大溶融温度の範囲である。この温度範囲こそ、硝子製造の重要な単位操作を含んでいる。すなわち、溶融⇒均質化⇒調整⇒成形⇒アニーリングである。溶融工程において、レドックスは燃焼空間部からの輻射熱の溶融ガラスへの熱移動と同じくらい清澄にも影響を及ぼす。

さらにレドックスはガラスの色に影響を及ぼす。ガラスのレドックス状態はガラス中の遷移金属イオンが高価数か？低価数か？で影響を受ける。これらの金属イオンは原料バッチ中に色剤や清澄剤として添加されているが、さらに原料の不純物としても少量は含まれている。ガラス中における存在量は少なくせいぜい重量比で

0.1% から1% のレベルである。遷移金属の存在量自体はレドックスに影響を与えないが、ガラスの溶解状態やガラスの特性には影響を与える。レドックスに与える影響は“高価数金属イオン；低価数金属イオン”比率が重要で、これをレドックス比と言う。

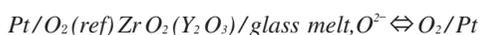
レドックスはバッチや組成そのものに含まれる還元性もしくは酸化性物質に影響を受ける。さらに動的な因子、例えば、バッチの加熱速度、ガラス溶解炉のなかの時間-温度履歴などが考えられる。

溶融ガラス中のレドックスが平衡に達するという事は、系に存在するすべての組成物がそれぞれ局所的に平衡に達していることを意味する。すなわち、レドックスの平衡を考える時、溶融ガラス中に物理的に溶け込んでいる酸素と多価イオンとの平衡反応を考慮する必要がある。溶融ガラスのレドックス状態を測定することは容易な仕事ではない。いくつかの経験的な方法が開発されているが、その原理はいわゆるレドックス No. をベースとしたものである。ガラス中でレドックスに関わる多価イオン、例えばFeやSの価数による特性吸収や滴定分析による方法が開発された。近年、溶融ガラス中に

物理的に溶解している酸素の濃度を測定する事により酸素分圧 p_{O_2} を決定する方法が開発された。この方法は、実験室的にも実炉においても高温の溶融ガラス中の酸素濃度を直接定量出来る酸素センサーが開発されたことによる。[2-11].

3.1 酸素分圧測定センサー

溶融ガラス中の酸素濃度（酸素分圧）を測定する電気化学セル（酸素センサー）は以下の式により成り立つ：



このセンサーの原理は一定の温度における溶融ガラスに浸漬した測定電極と酸素濃度が既知の物質に接した対照電極との電位差を測定することである。この対照電極が接する既知の物質とは、通常の空気や、酸化還元電位測定装置 Rapidox™ で利用されている Ni/NiO や Mo/MoO₂ などがある。すなわち、一定の酸素濃度を平衡状態で示すものを利用している。この2つの電極間にはイットリア (Y₂O₃) で安定化されたジルコニア (ZrO₂) セラミックス膜があり、O²⁻アニオンのイオン導電体として、電

極間に下記の電位を生ずる：

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2(m)}}{P_{O_2(r)}}$$

ここで、 $P_{O_2(r)}$ は対照側の酸素濃度を示し、 $P_{O_2(m)}$ は溶融ガラス側の酸素濃度を示す。

F…ファラデー定数 (96,500 C),

R…ガス定数 (8.314 J mole⁻¹ K⁻¹),

T…絶対温度

酸素センサーの利用に関しては2つのやり方がある。ひとつ目は実験室で測定する off-line 方式で、サンプルはガラス製品、炉からサンプリングしてきたものなどで、サンプルはセラミック製ルツボや Pt 製ルツボに投入され、特殊な電気炉内で、所望の温度に昇温され、安定になったところで酸素センサーを溶融ガラスに挿入し測定される。この原理の測定装置は Rapidox™ として市販されている。[12] この Rapidox™ ではサンプルとして 700~800 g が必要で、測定温度は 1100-1650° C が一般的である。標準酸素濃度を与える対照電極は2種類あり、Ni/NiO 系では 1050-1400° C で測定され、Mo/MoO₂ では 1650° C まで測定可能である。

PC プログラム制御され、測定時間は2-3時



Figure 12 - Rapidox® の off-line システム装置と酸素センサーの写真

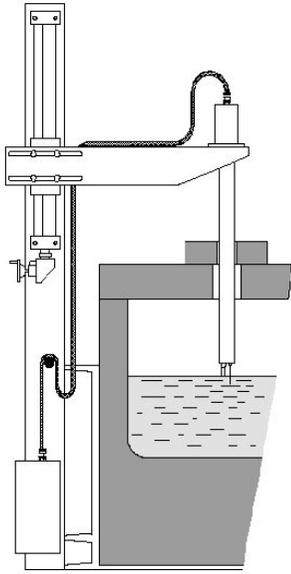


Figure 13-作業槽で使用する On-line センサー [13]

間かかる。Fig. 14 に Rapidox™ で測定した各種ガラスの温度- P_{O_2} が示されている。本法の問題点の一つは、瓶ガラス製造において、リサイクルカレットのレドックス値の代表値や平均値を得ることが困難なことです。

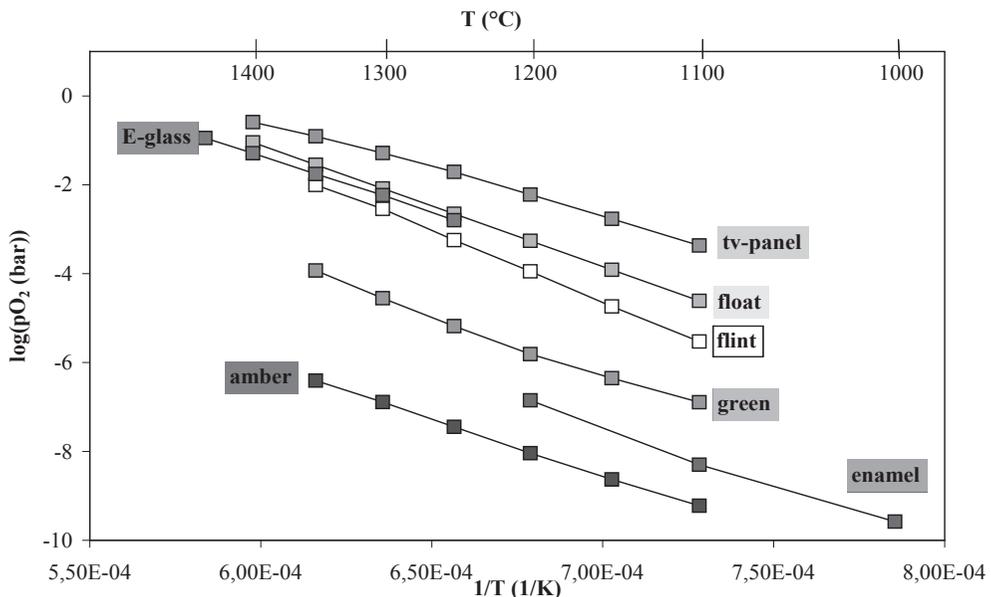
もう一つの応用例は on-line センサーとし

て、酸素センサーをガラス溶解炉に挿入し溶解炉内のレドックスを直接測定する方法である。通常の挿入箇所は作業室やフィーダーなど温度が低めで組成的にも安定しているところである。酸素濃度が連続的に測定でき、品質との関連も評価できる。

生産工程においてレドックスの変動は多くの場合、投入バッチやカレットのレドックス変動による。こうした場合、原料投入口での問題が作業槽やフィーダーで見出されるまでの時間は非常に長くなるので望ましくない。そこで、酸素センサーの据え付け場所をなるべく原料投入口に近いところに置くことが望ましい。しかしながら、この領域では温度も高く、激しいバッチ反応のため、センサーに対する浸食が厳しくなり、センサーの寿命を極端に短くしてしまう問題がある。

3.2 Rapidox™ 測定に関する結論

ガラスの欠陥発生の要因を探る必要がある場合、いわゆる熔融ガラスの“レドックス状態”を検討することは、大いに意義がある。レドックスを検討すると言うことは、ガラス中の遷

Figure 14- Off-line Rapidox™ 装置で測定した各種ガラスの温度- P_{O_2}

移金属の高価数カチオン⇔低価数カチオンの関係を明らかにすることだが、これらの金属としてはFe, Crや着色剤, 清澄剤などがある。

レドックス測定により, 溶融ガラスの色, その加熱, 冷却特性(実効熱伝導率)さらに泡の除去プロセス(清澄プロセス)を明らかにすることができる。溶融ガラスのレドックス値を知ることは, 炉内のレドックス分布を計算したり, 清澄プロセスを最適化するための泡の挙動を調べ, 泡の発生源を特定するのに重要である。

4. 引用文献

1. Author's team, "Taveni skla" (Glass Melting), Czech Glass Society, 2008
2. Baucke F. G. K. : Oxygen in Glass Forming Melts, in: Electrochemistry of Glasses and Glass Melts, Including Glass Electrodes, Editors: Bach H., Baucke F. G. K., Krause D., Springer, Berlin 2000.
3. Tran T., Brungs M. P. : Phys. Chem. Glasses 21, 133 (1980).
4. Baucke F. G. K. : Glastechn. Ber. 56 K, 307 (1983).
5. Baucke F. G. K. : Glastechn. Ber. 31, 87 (1988).
6. Baucke F. G. K., Wemer R. D., Müller-Simon H., Mergler K. W. : Glastechn. Ber. Glass Sci. Technol. 69, 57 (1996).
7. Baucke F. G. K. : J. Anal. Chem. 356, 209 (1996).
8. Frey T., Schaeffer H. A., Baucke F. G. K. : Glastechn. Ber. 53, 116 (1980).
9. Schaeffer H. A., Frey T., Löh I., Baucke F. G. K. : J. Non-Cryst. Solids 49, 179 (1982).
10. Lenhart A., Schaeffer H. A. : Glastechn. Ber. 58, 139 (1985).
11. Müller-Simon H., Mergler K. W. : Glastechn. Ber. 61, 293 (1988).
12. Beerkens R. C. G., Faber A. J., Plessers I., Tonthat T. : Glass, p. 371 (1997).
13. In-line Redox Sensor: Glass Service Improve, Maastricht.