

ガラス中のガス分析

東洋大学 工学部 応用化学科

今川 宏

Quantitative analysis of gasses dissolved in glass

Hiroshi Imagawa

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Yoyo University

1. 序 論

ガラス原料に炭酸塩や水酸化物を使うとガラス化反応が終了しても融液は CO_2 や H_2O を含む。過飽和のガス成分は製品中に泡として残ることがあるので清澄工程で過飽和度を下げる。この工程がガラス生産工程の温度を高くし、したがって燃焼による CO_2 放出量を上げているという認識から、減圧脱泡など清澄工程の改良に関する研究が始まっている¹⁾。ガラス中の微量ガスは原料成分、特に炭酸塩、水酸化物、酸化還元成分 (SO_4^{2-} , Sb_2O_3 等の清澄剤, FeO , Ce_2O_3 他) カレット比など対流・攪拌条件および熔融温度・雰囲気感を敏感に反映する。製造者がガラスに溶解しているガスの過飽和度を重要な監視・計量の対象とするのは当然である。ユーザーの立場でも、例えば高輝度放電灯の管球材料の場合、使用時の管壁温度はかなり上昇し、その際放出されるガスが放電灯の寿命の決定因子になる²⁾。またエキシマーレーザー用光学材料³⁾では吸蔵ガスが短波長紫外線による着色中心の生成速度を支配する重要因子になる。

光・放射線損傷の生成に及ぼす微量ガスの影響は(真空)紫外、高感度ラマン、ESR等の分光学的解析によって電子・原子レベルで精密な解析がなされ、超微量不純物分析と対応づけられる。新しいハイテク用途が開けるたびに新しいガス成分対策が要求される。例えばガラス基板の微小キャビティ内のプラズマは表示装置や化学分析⁴⁾への応用が広がりつつあるが、基板ガラスからのガス放出がやがて問題になるであろう。筆者は本誌にガラスに化学溶解する CO_2 等のガスについて⁵⁾、また「真空」誌に物理溶解する希ガス等についての解説記事⁶⁾を書いた。前者はガラスメーカー技術者を主な読者と考へ、後者はガラスユーザーを主対象に書いた。今回は溶解ガス測定法を中心に簡単に紹介したい。

2. 溶解ガスの測定：歴史と現状

製品ガラス中に残った泡の中のガス分析についてはガラスメーカーも管球材料ユーザーもルーチンの品質管理測定を行っているのでデータも解説も多数ある⁷⁾。これに比べると実用ガラスに溶解しているガスの分析法は古くから研究されている⁸⁾にもかかわらず成熟していない。

1962年に Mulfingher 等⁹⁾がそれまで使われ

て来た装置では信頼できる測定はできないとして新しい装置を製作し多種のガラスへの He 等希ガスの溶解度を高い精度で系統的に測定した。彼らはガラス融液を 1480°C まで加熱してガス吹込み（バブリング）を行い飽和濃度に達する必要時間を確認した。飽和させた試料を 1550°C まで加熱できる真空抽出炉に入れてガス抽出の終了を確認し、ガスクロマトグラフィーで定量した。この研究は完成度の高さにおいて記念碑的なものである、というより後続が無かったと言っても過言ではないように思われる。ただし、彼らの研究は He という最も純粋に物理溶解するガス種中心であり、ガス種に関しては限定されていた。1964 年、Pearce¹⁰⁾ はアルカリを 25~50 モル% も含むケイ酸塩ガラスについて CO₂ の平衡溶解度を測定し系統的な知見を得た。超高塩基性ガラスは耐風化性が低く実用性に乏しいが、CO₂, SO₂ 等の酸性ガスが高濃度で溶解するので測定が容易であり、系統的な整理が行われてきた¹¹⁾。実用レベルの耐風化性を持つガラスの多くはアルカリ含有量が 20% 以下であるが、それ等は高塩基性ガラスに比べると粘度が高く拡散が遅く、ガスを飽和させるのにも抽出するにも高温で長時間かかる。さらに飽和濃度が低いので測定を困難にする条件が重なる。この困難を克服する技術は普及していない。ICG の Committee 14 などが代表的なガラスメーカー、研究機関に標準試料を配布して溶解ガスの分析結果を集計した（いわゆる round robin test）が、分析値は桁さえ一致しない状態が続いている。

3. 溶解ガスの抽出法—真空抽出と常圧キャリアガス抽出

現在、溶解ガスの分析は①加熱試料上に Ar 等の常圧キャリアガスを流し、ガラスから放出されるガスをガスクロマトグラフィーで測定する、②真空中で試料を加熱し、放出ガスを四重極質量分析計（Quadrupole mass spectrom-

eter, 以後 QMS と略記）で測定するという二つの方法が主流である¹²⁾。

ガラス融液を真空中で加熱し粘度が低下すると泡は急激に膨らみ融液表面で破裂する。筆者の研究室では真空加熱炉と減圧加熱炉の上部に窓を設け、泡の発生・破裂を観察・ビデオ記録しながら QMS 測定が行える。白金製およびアルミナ製ルツボにガラス試料 20 mg を入れ、真空中で 5~10°C/分の昇温速度で加熱し抽出されたガスを QMS で分析するが、泡発生のピーク温度で試料融液は本来の体積の 10 倍近く膨れ上がることがある。ルツボから吹きこぼれない範囲で試料の上限量を決める。

真空抽出と比べると、常圧キャリアガスを使う場合は泡発生量（体積）も、ガス抽出速度もはるかに小さと考えられる。

4. 四重極分析管の校正

四重極分析管でガスの定量分析するとき、各ガス種 j の分圧 P_j に比例したイオン電流 I_j を生ずることが大前提である。

$$I_j = \kappa_{pj} \cdot P_j \quad (1)$$

現実にはこの比例関係を成立させるためには多大な努力を要する機種が多い。Lieszkovszky 等¹³⁾ NIST (National Institute of Standards and Technology) の研究グループは市販の 5 機種について感度の線形性を調べ、この問題を鋭く提起した。

彼らは電子放出電流を 0.5, 1, 2 mA, 電子エネルギー制御値を 30, 60, 100 eV, イオンエネルギー制御値を 3, 5, 10 eV, それぞれの 3 段階ずつ変えての線形性を調べた。すなわち 5 機種それぞれについて $3^3=27$ の条件で最適条件を探索した。図 1 に彼らの測定結果を、表 1 にその設定条件の一部を紹介する。線形性からのずれが数% 以下に入る圧力範囲は、図 1 が示すように、機種 A, C, D とともに最適条件では 2 桁半~3 桁である。しかし、最適条件からのずれに対する寛容性は機種によって非常に異

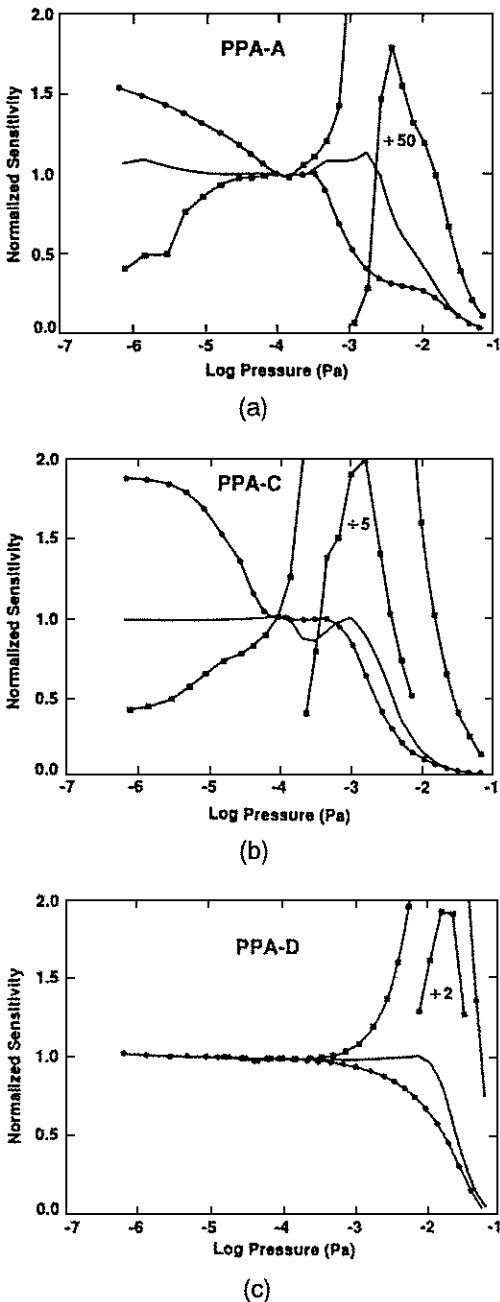


図1 Lieszkovszky 等¹³⁾が測定した市販の四重極分析管の相対感度曲線。
(a)機種A, (b)機種C, (c)機種D.

なる。機種Dは電子放出電流を0.5~2 mA, イオンエネルギー制御値を3~10 eVの範囲で変えても線形性が保たれている。これとは対照

的に、機種AとCでは最適条件から外すと倍/半分に近い誤差・ずれが生ずる。

現在のところユーザー自身が線形性を確認するのに必要な計器を備えてチューニングしなければならない。分析管を購入すると検査表が付いてくるがワンポイントの感度しか記載されていないのが普通のようなのである。例えば圧力 10^{-8} Paのアルゴンガスを充たした時のイオン電流Iの値だけが記載されている。線形性についてはカタログにも検査表にも言及されていない。販売業者に問合せても、線形性など問題にするユーザーは経験がありません、などと言われる。定性分析か半定量分析でできれば充分というユーザーが大多数であり、定量分析に使うというユーザーは非常に少数派のようなのである。NISTグループ¹³⁾は贅沢とも言える高価な装置(おそらく数千万円)を長時間使ってこの校正実験を行った。われわれは標準ガスリーク法¹⁴⁾によって最適条件を求めている。この方法も非線形性をかなり敏感に検出できるが二百万円弱の部品追加で行える。

非線形性が生ずる原因として、Lieszkovszky 等¹³⁾は電子放出にともなう空間電荷を主要因として挙げている。分析管から出力されるイオン電流Iを支配する主因子としてまず挙げられるのは“電子衝撃イオン化断面積 $\sigma(E_e)$ ”である。しかし彼らが電子エネルギー E_e の関数として測定したイオン電流 $I(E_e)$ 曲線関係は $\sigma(E_e)$ と異なるしピーク位置もずれている。 $\sigma(E_e)$ を測定するときは空間電荷の影響を避けるため0.1 mA以下という低い電子放出電流 I_e で測定されるが、分析管の常用電子放出電流 I_e は1 mA前後である。分析管の非線形性の原因は複雑で、その挙動は理解できないとLieszkovszky 等¹³⁾は述べている。

5. おわりに

ガラス中の溶存ガス成分を定量分析するとき、超高真空中で試料を加熱する炉の設計、製

表1 三機種 A, C, D のアルゴンガスに対する感度曲線の測定条件

機種	探マーカー	電子放出電流 I_e /mA	電子エネルギー制御値 E_e /eV	イオンエネルギー制御値 E_i /eV
A	■	2	93	3
	— 最速	1	93	10
	●	0.5	93	3
C	■	2	100	3
	— 最速	0.5	60	10
	●	2	100	10
D	■	2	100	3
	— 最速	1	100	10
	●	0.5	60	10

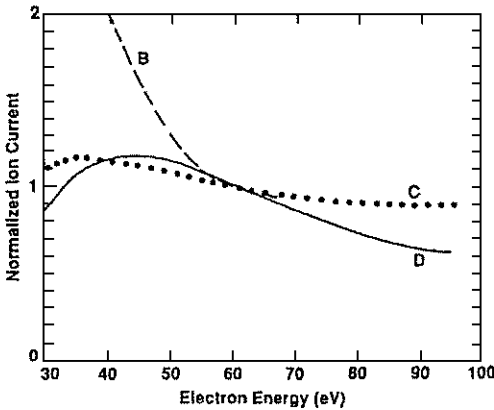


図2 Lieszkovszky 等¹³⁾が電子エネルギー E_e の関数として測定したイオン電流 $I(E_e)$ 曲線。

作, 保守・クリーニング技術も精度に強く影響する。その詳細は続編で報告させて頂きたい。私たちの研究は 1992 年に川副博司, 近藤敬氏が主催したガラスプロセス研究会「泡の発生メカニズム分科会」に始まり, 1998 年から京大横尾俊信教授をリーダーとする新エネルギー・産業技術総合開発機構, 日本規格協会からの受託研究「ニューガラス高温物性の評価方法の標準化」によって行われている。また 2000 年から材料科学技術振興財団にもご支援いただいている。ご指導・ご支援くださった方々に深謝します。

参考文献

1) 竹居裕輔, 河口年安, 「減圧脱泡と省エネルギー効果」, *New Glass*, 15 (2000) No. 57, 51-55.
 2) Y. Morimoto, T. Igarashi., H. Sugahara, and S. Nasu, "Analysis of gas release from vitreous sili-

ca", *J. Non-Cryst. Solids*, 139, (1992) 35-46.

3) 細野秀雄
 4) J. C. T. Eijkel, ..., A. Manz, "A molecular emission detector on a chip employing a direct current microplasma", *Anal. Chem.* 71 (1999), 2600-2606.
 5) 今川 宏, 「ガラス融液中の溶存ガスと泡の発生」, *New Glass* 11 (1996), 6-10.
 6) 今川 宏, 「気体の各種ガラスへの溶解と拡散」
真空, 43 (2000), 946-950.
 7) D. A. Tammaro, "Automated mass spectrometer for analysis of gas bubbles in glass", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 73 (1994), 79-84.
 8) 上田 清, 宮崎雄一郎, 新訂硝子 (産業図書出版 1957).
 9) H.-O. Mulfinger, und H. Scholze, "Löslichkeit und Diffusion von Helium in Glasschmelzen I, Löslichkeit", *Glastechn. Ber.* 35 (1962), 466-478.
 10) M. L. Pearce, "Solubility of carbon dioxide and variation of oxygen ion activity in soda-silica melts", *J. Am. Ceram. Soc.*, 47 (1964), 342-7.
 11) H. Scholze, *Glas* 3. Auflage (Springer-Verlag 1988).
 12) F. W. Kramer, "Analysis of gases evolved by AZS refractories by refractories/glass melt reactions. Techniques and results. Contribution to the bubble-forming mechanism of AZS material. *Glastechn. Ber.* 65 (1992), 531.
 13) L. Lieszkovszky, A. R. Filipelli, and C. R. Tilford, "Metrological characteristics of a group of quadrupole partial pressure analyzers", *J. Vac. Sci. Technol.* A8 (1990), 3838-3854.
 14) C. D. Ehrlich, and J. A. Basford, "Recommended practices for the calibration and use of leaks", *J. Vac. Sci. Technol.* A10 (1992), 1-17.