

減圧下のガラス融液中に存在する泡の成長特性

旭硝子(株) 中央研究所

北村 礼

The characteristic of bubble growth in the glass melt under sub-atmospheric pressure

Rei Kitamura

ASAHI GLASS CO., LTD., RESEARCH CENTER

1. はじめに

ガラス製造においてガラス製品中に泡を残さないことは大きな課題であり今まで多くの研究および開発がなされてきた。特にディスプレイに使用されるガラスに対しては泡品質に対する要求がますます強まってきているが、今日では品質面ばかりでなく環境という観点からも泡を取り除くための新しい技術開発が望まれている。それは現在の脱泡方法が原料溶解に必要なエネルギーより過剰のエネルギーを使用するものであり、より効率のよい脱泡手法によって省エネ・炭酸ガスの低減等が実現されると考えられるからである^{1),2)}。旭硝子ではこの問題に対する一つの解として低温で脱泡を可能にする減圧脱泡 (SAR) の技術開発に取り組んできている^{1)~5)}。減圧脱泡の装置を設計し導入するためには減圧下での泡成長挙動を精度よく予測し、脱泡するための条件を絞り込むことが必要不可欠である。常圧でのガス拡散や泡変成、澄清剤の反応に関する多くの研究はなされてきて

いるが、それに比べて減圧下における清澄メカニズムに関する研究例は少ない。筆者らはガラス中に存在する泡が減圧下でどのように膨らみ浮上していくかを調査し、それを予測できる実用的な数学モデルを構築した。この数学モデルを用いて泡径の変化を計算するためには減圧下での泡成長挙動を特徴付けるパラメータを実験的に求めておく必要がある。本報ではこの数学モデル、パラメータの考え方およびそれらに基づいた減圧下の泡成長特性について紹介する。

2. 減圧下の泡成長特性

2.1 直接観察実験

石英坩堝の中に入れたガラスサンプルを溶解した後、所望の温度に保持し圧力を一定速度 (2.7 kPa/min) で低下させながらガラス中の泡挙動を観察した (図 1)。観察した画像を PC で処理することにより泡径の変化を測定する。ソーダライムガラス、TV パネル用ガラスについて泡径変化を測定した結果の一例をそれぞれ図 2(a), (b) に示す。▲は測定値を、点線は径の変化がボイル・シャルルの法則に従って増大するとした場合の変化を示している。

図 2 によれば、泡の成長速度はある臨界圧

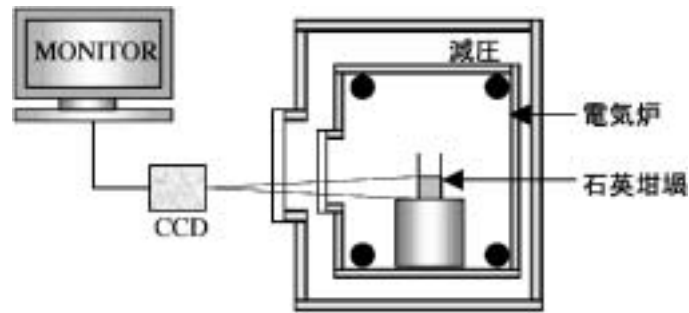


図1 直接観察試験概要図

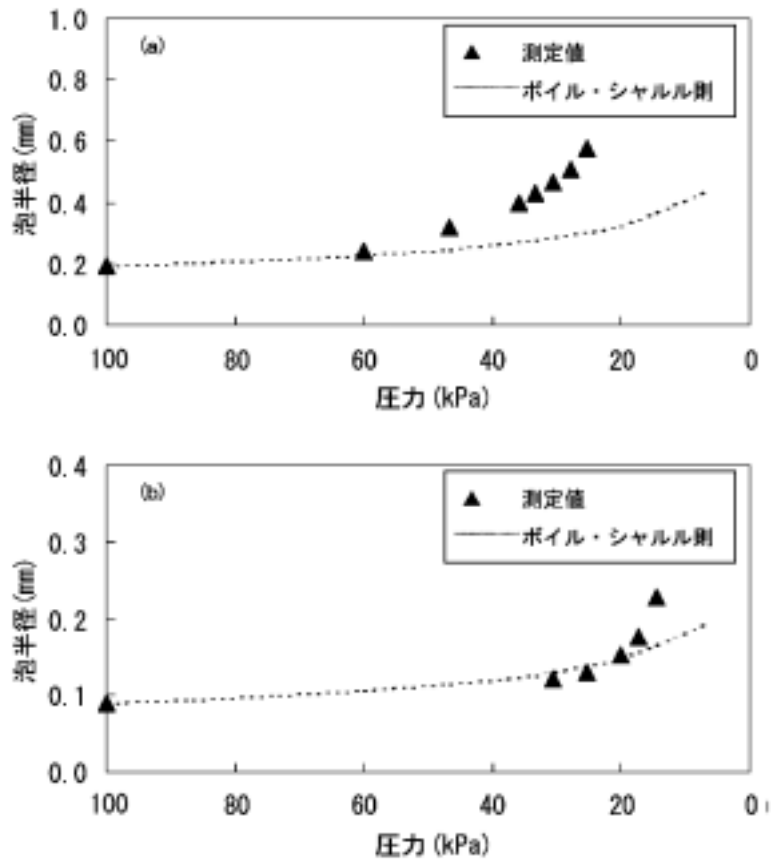


図2 一定速度で圧力を低下させたときの泡径変化測定結果
 (a) ソーダライムガラス (1320°C, -2.7 kPa/min)
 (b) TV パネル用ガラス (1300°C, -2.7 kPa/min)

力以下でボイル・シャルル則による予想値よりはるかに大きくなる。これは臨界圧力を境に連続的にガスが泡内に拡散しているためだと考え

られる。この泡径の急成長が減圧脱泡における脱泡促進効果の鍵でありこの急成長なくしては低温での脱泡は非常に困難である。そしてソー

ドライムガラスとTVパネル用ガラスの比較から分かるようにガラスの組成によってこの臨界圧力の値が異なる。また、同一組成のガラスであっても清澄剤の量や種類さらにはガラスの受けた温度履歴によっても臨界圧力の値が異なるということも定性的に分かっており、減圧下の泡成長特性を議論するうえでも減圧脱泡を導入するうえでも臨界圧力を定量化することは非常に重要である。

2.2 泡成長のモデル式

上述のように圧力が臨界圧力より高い時には泡はボイル・シャルルの法則に従って $(dr/dt)_B$ の速度で成長する。そして臨界圧力以下での泡径成長速度 (dr/dt) は $(dr/dt)_B$ にガス拡散による成長分 $(dr/dt)_D$ が加わる。簡単のため「減圧下で泡成長を引き起こす支配的なガス(拡散ガス)は1成分であり、これ以外のガスが泡成長に与える影響は無視できる」と仮定する。そのとき気泡内全圧 P_B は拡散ガス分圧 P_D と拡散しないガス分圧 P_0 との和で表される。

$$P_B = P_D + P_0 = P_{atm} + rgh + \frac{2S}{r} \quad (1)$$

ここで P_{atm} は雰囲気圧力、 r はガラスメルトの比重、 g は重力加速度、 h は泡の位置(ガラスメルト表層からの深さ)、 s は表面張力、 r は泡の半径を示す。

さらに拡散ガスの気泡界面移動は

$$\frac{dn}{dt} = 4pr^2 \times D \times \frac{1}{r} \times (C - S \times P_D) \quad (2)$$

と表せる。 n は泡中の拡散ガス量、 t は時間、 D は拡散係数、 C はガラスメルト中における濃度、 S は常圧におけるメルト中の溶解度である。 C/S を平衡分圧 P_{equi} と定義し(2)式を次のように表す。

$$\frac{dn}{dt} = 4pr^2 \times D \times \frac{1}{r} \times S \times (P_{equi} - P_D) \quad (3)$$

$P_D = P_{equi}$ の時ガスの移動は起こらない。そして雰囲気圧力の低下に伴い気泡内全圧 P_B が平衡分圧 P_{equi} より低くなると P_D は P_B より大き

表1 泡径時間変化測定の実験条件 (nは測定した泡の個数を示している。)

	18.6kPa	21.3kPa	24.0kPa
1290℃	n=7	8	8
1320℃	10	7	6
1350℃	-	7	8

くなることはないので常に $P_D < P_{equi}$ となり連続的にガスが泡内に拡散し径が拡大すると考える。

気泡中のガスは理想気体とみなして、以上の式より $(dr/dt)_D$ を導出する。

$$\left(\frac{dr}{dt}\right)_D = \frac{a \left\{ P_{equi} - \left(P_{atm} + rgh + \frac{2S}{r} - P_0 \right) \right\}}{r \left(P_{atm} + rgh + \frac{4S}{3r} \right)} \quad (4)$$

ただし式(4)は $dh/dt=0$ としている。また $a = D \times S \times R \times T$ である (R は気体定数)。

式(4)において P_{equi} および a は未知のパラメータである。式(4)を用いて泡成長を精度よく計算できるとすれば、これらのモデルパラメータを求めることによって泡成長特性を定量的に評価することが可能となる。

2.3 パラメータの同定

モデルパラメータは直接観察実験で定常温度・圧力場の泡径時間変化を測定したデータをもとに同定する。すなわち式(4)で計算した結果が複数の泡径時間変化測定値にフィットするように最小自乗法でパラメータを決定する。ソーダライムガラスについて表1に示したケースの泡径時間変化を測定してパラメータを同定した結果の一例が図3(a), (b)である。

2.4 パラメータの妥当性

得られたパラメータを用いて式(4)により泡径の変化を計算した。計算結果を図4に示す。測定値は図2(a)と同様のものであるが計算値は測定値とよく一致していることが分かる。また、20T/D規模の大型実用化試験炉を実施しているが¹⁾、その時の泡レベルは本モデ

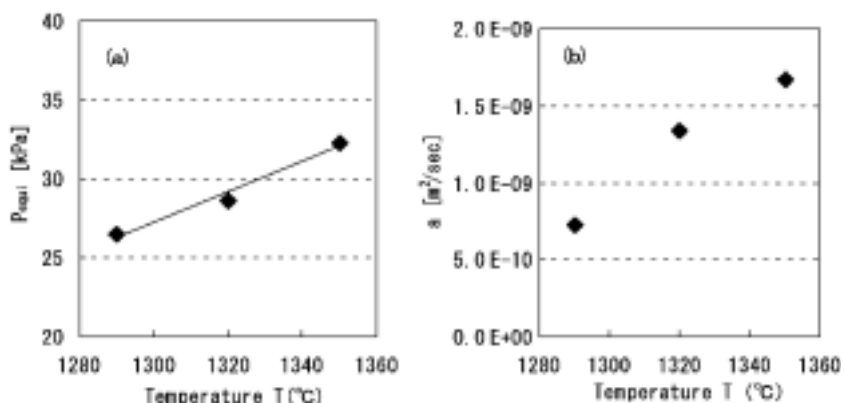


図3 モデルパラメータ (a) P_{eqi} , (b) a

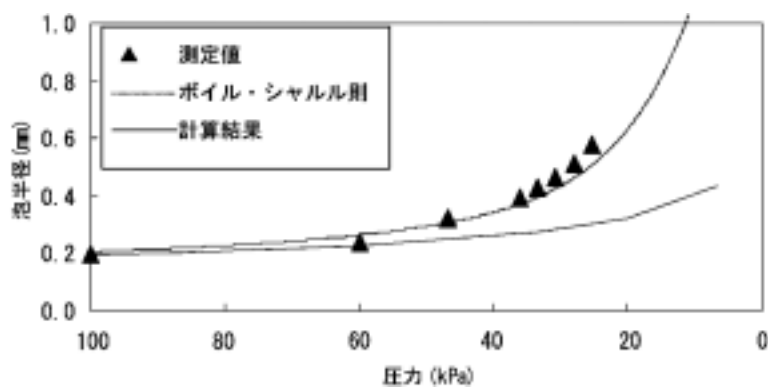


図4 泡径変化計算結果

ルを応用して予測した泡流出量とよく一致していることも確認している。

本モデルは1成分系の簡易的な近似モデルであるが減圧下での泡挙動を精度良く記述できる実用的なツールであり、モデルパラメータによって泡成長特性の定量的な評価が可能である。

2.5 ソーダライムガラスの泡成長特性

図3より二つのモデルパラメータは温度依存性を持つことが分かる。通常温度が上がれば粘性が小さくなるため同径の泡でも浮上が早まることは容易に想像できるが、このようなパラメータを導入することによって粘性の効果以上の脱泡が期待できることが分かる。つまり温度が上がることによって泡中にガスが拡散する臨

界圧力が上がり、ある圧力まで減圧された時の泡径成長速度が大きくなることで浮上脱泡が促進されるのである。

パラメータ同定の結果によれば1320°Cにおける平衡分圧は28.7 kPaであるのに対して泡径変化測定結果(図2(a))はそれより高い圧力で少しずつボイル・シャルル則による予測値から外れていく。これは泡内に存在している不活性なガスにより生じる差だと考えられる。

今回実験に使用したガラスサンプルは清澄剤として SO_3 を添加してある。 SO_3 濃度を変えた場合や清澄剤としてClを添加した場合には先に同定したパラメータ値が大きく異なることが予想され非常に興味深い点である。

3. ま と め

低温での効率的な脱泡手法として期待される減圧脱泡の開発にあたり減圧下での泡成長挙動を定量的に評価することは重要である。また、その方法は理論的かつ実用的でなくてはならない。本報で紹介した手法およびパラメータの定義はどのようなガラスに対しても簡易な実験で有意な情報を得ることを可能にする実用的な手法だと考えている。しかしながら、実験的に減圧下の泡成長は様々な要因に影響を受けることが分かっているがそのメカニズムは非常に複雑で現在のところ不明な点が多い。モデル自体も改良すべき点が残されており、泡成長のメカニズムを解明して解析の精度を向上させることは

今後の課題である。

参 考 文 献

- 1) 竹居・河口, NEW GLASS Vol. 15 No. 2, pp. 51-55, 2000.
- 2) 竹居, 第42回ガラスおよびフォトリソグラフィ討論会講演要旨集, pp. 45-46, 2001.
- 3) C. Tanaka, S. Nakajima and K. Kondo, Sciences and Technology of New Glasses, pp. 71-76, 1991.
- 4) M. Okada, S. Takeshita, T. Kawaguchi, C. Tanaka, Y. Kokubu and K. Kondo, Proc. 17th ICG, pp. 126-132, 1995.
- 5) R. Kitamura, H. Itoh, Y. Takei and T. Kawaguchi, Proc. 19th ICG, Extended Abstract, pp. 361-362, 2001.