

## ガラス中の泡の生成とバッチ反応

東京工業大学 物質理工学院

矢野 哲司

### Bubbles in glass during vitrification process from batch

Tetsuji Yano

Department of Materials Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology

#### 1. はじめに

ガラスを作製するにあたり、求める物性や機能を有するガラスが得られるようにまず組成設計を行う必要がある。データベースやさまざまな文献を参考にする一方で、これまでの経験に基づいて行うこともまだ多い。ガラスの作製と評価、組成の修正など試行を重ね、最終的に得るべきガラスを決定する。学術的レベルあるいはラボレベルのガラス溶融までならばガラスのクオリティは次のフェーズで考え、あまり気にすることがない。というのは、実験室レベルのガラス溶融では大概の場合、均質で欠点の少ないガラス試料を得ることが比較的容易であるからで、性質、機能を確認するだけならば十分なガラス試料を手に入れることができる。小サイ

ズの坩堝容器で均一に加熱し、1時間程度の溶融でガラスが得られる。しかし、ひとたび製造というマスプロダクションのレベルへの移行を検討し始めると、原料の選別や選択組み合わせから始まり、溶融状態の最終過程である成形・徐冷のプロセスまで所望の「品質」を達成するため、実に多くの要素について検討を行わなければならない。

ガラスの質に大きな影響を与える因子は数多く挙げられるが、「泡」はつねに最重要課題であり、歩留まり、プロセスコストや環境問題まで実に多くの問題を提起する因子である。ガラス中に泡が存在する理由は、ガラスが液相を経由して作られることに起因するが、ガラス形成物質に特有の性質として高い粘性を有する融液状態を有すること、加えてガラスの作製プロセスに含まれるさまざまな物理的・化学的現象が連続して進行していることに起因している。したがって、泡を限りなく少なくするためには、溶融プロセスのある一部だけを取り上げて考えればいいのではなく、すべてを俯瞰的にまた関連

〒 152-8550

東京都目黒区大岡山 2-12-1 S7-3

TEL 03-5734-2522

FAX 03-5734-2522

E-mail: tetsuji@ceram.titech.ac.jp

付けながら観察し、評価・改良していく必要がある。

本稿は、NGF ガラス科学技術評価技術合同研究会での講演内容をもとにガラス溶融におけるバッチ反応から泡の発生までを概説する。

## 2. バッチの反応とその研究アプローチ

ガラス原料（バッチ）の反応化学としてもっとも広く研究されてきたのはソーダ石灰ガラスバッチである。図1は、ソーダ石灰ガラス原料バッチの成分同士の素反応を種々の文献をもとにまとめたもので [1], NEDO プロジェクト「気中溶融法」の研究開発が行われたな中で、一般的なシーメンス炉を用いた場合の反応と対比するためによく用いたものである。ソーダ石灰

ガラス原料バッチは、珪砂に対し、ソーダ灰、ライムの炭酸塩原料と清澄剤とが種々の特徴的な温度域で反応し、ガラス融液へと変化していく。その中では、固相反応に始まり、液相の生成へと反応が加速されるに従って、生成物としてCO<sub>2</sub>ガスが放出されていく。その反応過程は図1に示す素反応が必ずしも等しく同様に起きるものでもなく、原料の種類（粒度や結晶性）、昇温速度などさまざまな因子の違いによって異なる。原料分解ガスの発生は、おおよそ1000°Cを境にしてそれより低い温度域で終了しており、それ以上の温度で発生するガスは、清澄作用を引き起こすために意図して設計し発生させているものである。

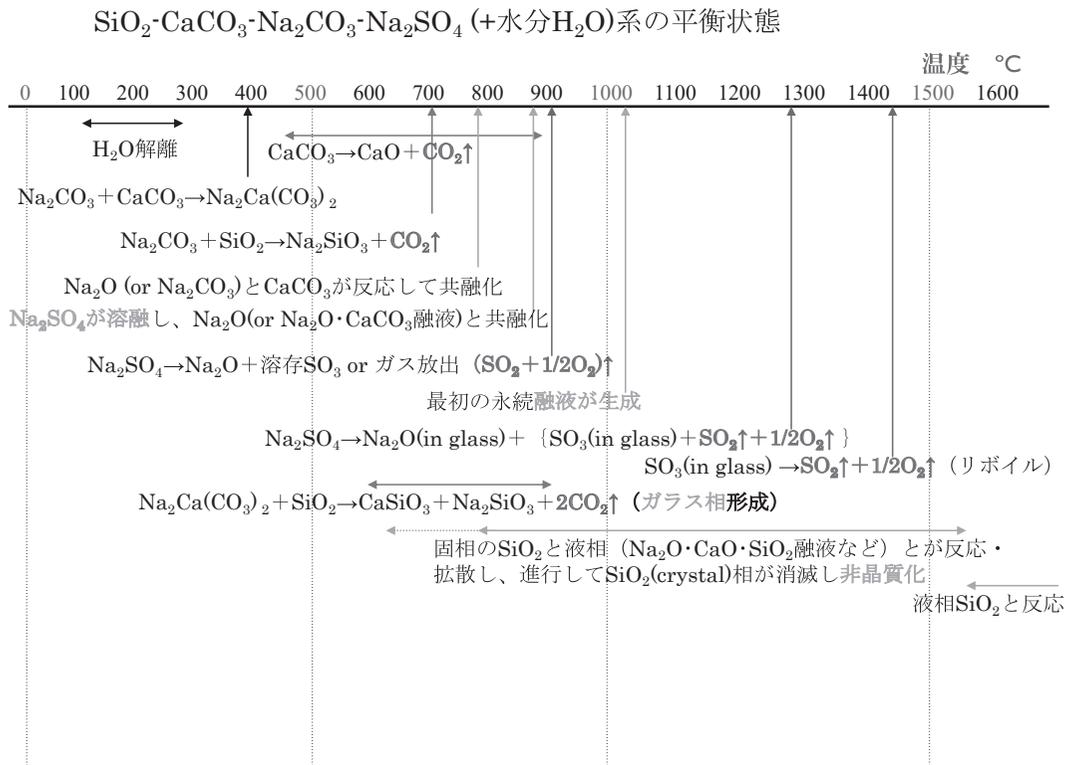


図1 SiO<sub>2</sub>-CaCO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>系化学反応と温度の関係 [1]

気相の副生成物が発生する「場所」は、前者の原料分解ガスについていえば溶融炉中ではバッチブランケット（バッチ山）の内部およびガラスメルトの極上層である。後者は、メルターの内部を滞留・対流するガラスメルトの内部であり、ガラス溶融プロセス中でのガス発生の意義は大きく違う。なお、耐火物表面や電気ブースタなどで発生する気泡については、原料反応という視点からは離れた現象で生成するものであるので、本稿では触れない。

生成量の大部分を占めるバッチブランケットの内部でのガスの発生は、液相の生成、急激な温度勾配など種々の条件の違いにより、系外へ放出されるものもあれば内部に閉じ込められて融液とともにメルター内へ取り込まれていくものもある。バッチブランケット内部に閉じ込められたガスはバッチブランケット内部に空隙を多く含む領域を生成するため、物質移動はもとより、熱流速にも大きな影響を与える。ソーダライムガラスの製造に用いられているシーメンス炉では、フィーダーより押し出されたバッチ山は、上部からは燃焼火炎からの伝導伝熱および輻射伝熱の両方で加熱され、下部からはメルターからの熱伝導により加熱され、反応は上下両サイドからの熱流により進行する。バッチブランケットの熱伝導挙動はその内部構造と化学反応によって異なるため、その中身を詳細に理解することは難しいが、溶融炉のメルト上層表面積の3～5割を占める重要な境界条件のひとつであるため非常に重要なテーマである。しかし、その内部構造をどう把握するかに関しては、研究はまだ端緒をつかみ始めたばかりである。それでもその試みを着実に進めている研究があり、そのアプローチは参考にするところがおおい。

## 2-1 放射性廃棄物固化ガラス溶融プロセスの研究

ガラス化過程に関する基礎的な研究で論文等で開示されてきたものに、電気溶融炉を用いる

放射性廃棄物のガラス固化に関する米国の研究がある [2-5]。産業用ガラスと異なり、放射性廃棄物のガラス溶融固化にはもっぱら加熱源として高周波誘導による加熱かジュール加熱が用いられており、基本的にコールドトップ溶融が中心である。したがって、ガラス化反応が進行するバッチブランケット（ガラス固化の分野では仮焼層 Cold cap と呼んでいる）の加熱状態はシーメンス炉中のものとは異なる。実状態を正確に再現できるわけではないが、それを模したマイクロ状態として小径のガラスバッチペレットを用いた実験が多数行われている。[2,3]「米国 Pacific Northwest National Laboratory（以下 PNNL と略す）では、Hanford に貯蔵されている放射性廃棄物のガラス固化のオペレーションに関する基礎研究として、仮焼層（Cold cap）に関する研究が堅実に行われてきている。ガラス原料（放射性廃棄物を含む）は上層部より連続的（間欠的）に供給されて上層部を占めるので、仮焼層は上部が低温、下部のみ高温となる。コールドトップ炉では、仮焼層の熱伝導と物質移動が炉のオペレーションの上で非常に重要な因子であり、溶融物の性質上、安定した稼働を実現しなければならない。

PNNL では、ガラス固化に用いるさまざまなガラス原料の反応をペレット状に成型したバッチ（模擬放射性廃棄物との混合物）を昇温し、その過程で示す形態（外観）の変化の観察を通して理解を進める実験を数多く行ってきている。ペレットは加熱とともにガラス融液へと変化していくが、同時に発生するガスを泡として閉じ込め、ペレットの変形とともに体積も変化させる。原料の種類や粒度を変えることで、これらの変化を定量化している。空隙率は原料に応じて様々な温度で異なる最大値を示す。これは空隙率が最も大きくなる温度域がどこにあり、どの程度の空隙を生むのかを明らかにしてくれる。これらの実験データを蓄積すると同時に、仮焼層に関するその他の実験データの収集、さらにガラス溶融炉熱・流体シミュレーション

へリンクさせて電気溶融炉のオペレーション技術の高度化を進めてきている。

## 2-2 バッチブランケット内部の構造の観察

空隙率の温度変化や原料種の違いに関する情報は、仮焼層内部の熱の伝達を考え、溶融シミュレーションの境界条件パラメータを決めるための有力な情報となる。バッチは不透明であるので内部は直接見るができない。内部構造観察に用いられる方法の一つがX線CTである。これを高温にある物質を観察できるように改良を施し、バッチの反応・ガラス化過程を追跡することができる。筆者の研究室では、1100℃まで昇温可能な電気炉を設置した高温X線CT装置を開発し、ガラス化反応の観察を進めている。PNNLのペレットの外観観察の研究成果に触発され、工業用バッチ（ソーダライムガラス）のペレットの昇温観察を行った（図1）。[6]

バッチの化学反応については、図1に示すように個々の原料種同士の素反応については理解が進んでいる。同じ原料バッチをDG-DTA分析を行うと図3のようなトレースを得ることができる。大きな重量減少が600-700℃、820-850℃に観測される（100℃以下は水の蒸発）。これはバッチのガラス化反応によって生じるガスの放出による重量減少である。900℃では重量減少は終了し、ガス生成反応は終了していることがわかる。このTG-DTAのバッチの加熱と同じようにペレット状に成形したバッチの状態変化を高温X線CTで測定し、得られる種々の温度

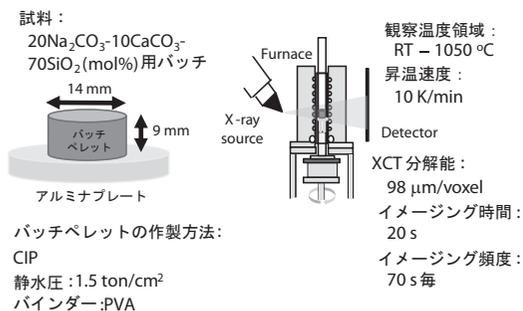


図2 ソーダライムガラスバッチペレットの高温X線CT観察の条件

でのペレットの断面の変化を図4に示す。特徴的な変化を示す温度域のデータのみを示している。物質で満たされている空間は明るく、空隙は黒色で映し出される。バッチペレット内部は800℃までは見かけ上変化を示さないが、850℃を超えた温度域から徐々に内部構造に変化が現れ、900℃を越えると明らかに空隙が内部に生成し始める。空隙は大きく成長し、同時にペレットの形は球面を持ったものに変形している。これはペレットが液滴状態へと変形し始めていることを示し、内部の空隙も不定形から球形に近い形へと変化している。さらに温度が上昇すると、自重による変形で基板上に濡れ広がって高さが低くなっていく。大きな気泡は減少し、気泡の数や大きさ、分布が急激に変化していることがわかる。このような変化は、PNNLの研究グループが放射性廃棄物バッチ(模擬)のペレットに対して観察した外観の変化とよく類似している。

ガラス反応過程では、図1に示すような素反応が連成的・連鎖的に進行し、気相の生成、液相の形成、固相の消失を経てガラス融液を形成していく。液相の生成はバッチ内部構造を変化させる。物質輸送の観点から副生成物である気相（炭酸ガスなど）は系外へ排出されるが、その一部はガラス融液中に泡として内包されることになる。X線CTによる3次元イメージからは気泡の分率や径分布を解析し求めることができる。図5に解析結果の一例を示す。抽出される気泡からは、体積や形状、球近似した場合の

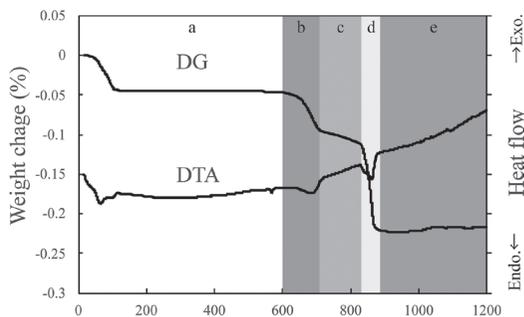


図3 工業用ソーダライムガラスのTG-DTA曲線

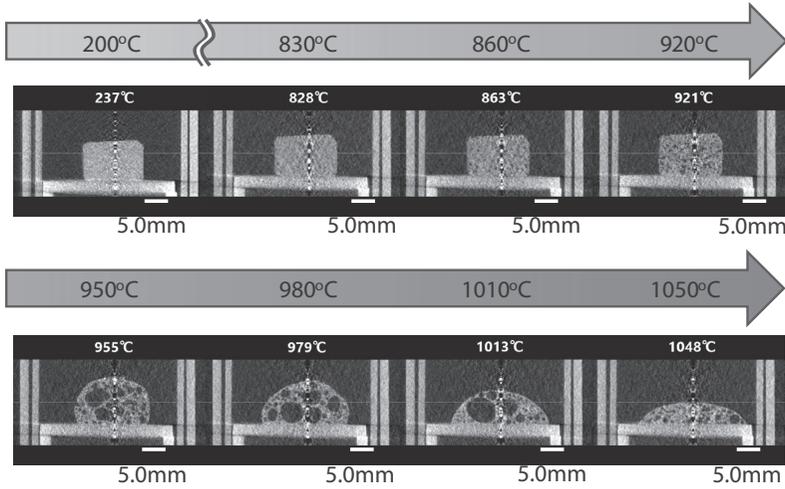


図4 工業用ソーダ石灰ガラスバッチペレットの高温X線CT測定イメージ断面の温度変化

直径など3次元イメージだからこそ得られる情報を抽出でき、その温度変化をみる事ができる。図6はその一例である。体積変化は、原料の反応と強く相関するはずである。それらに関連づけるために、TG-DTAとX線CTデータで観測された特徴を温度域（a～e, 1～5）に分類し、まとめてみると図7のようになる。TG-DTAの変化a～eは、ソーダ石灰ガラスバッチの素反応（図1）を参照して図に示すような化学反応と推察することができる。一方、構造の変化1～5はa～eと温度領域が大きく異なることがわかる。気相の発生する反応の終了点は

880°Cであるのに対し、内包気泡の増加による体積の増大にピーク温度は950～980°Cと100K程度高い温度域に存在することがわか

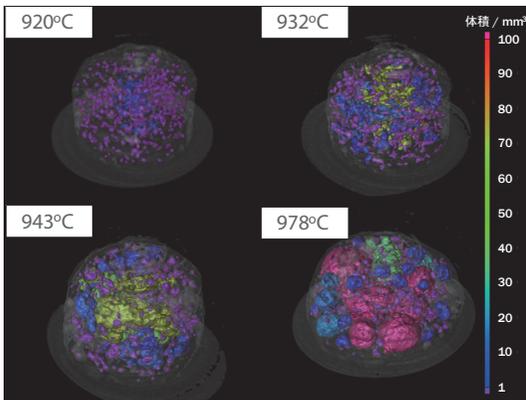


図5 高温XCT測定による3次元イメージより抽出した気泡のグラフィック表示。色は気泡体積の大小を示している。

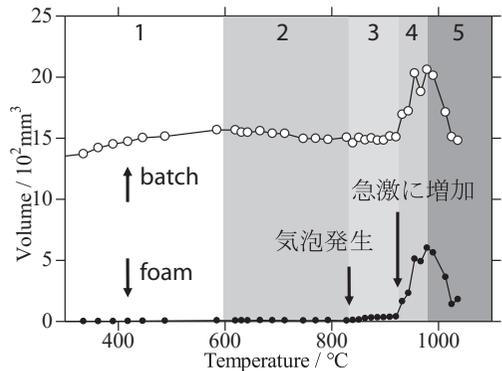


図6 高温X線CTイメージより得た見かけのペレット体積の変化と発生気泡相当体積の温度変化

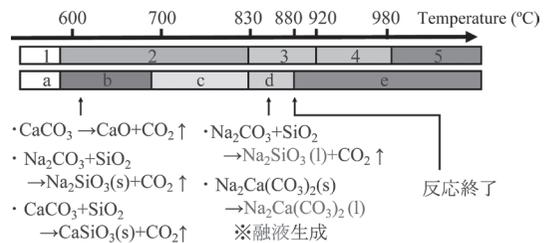


図7 TG-DTAと高温X線CTから求めた反応および構造変化の比較。図のa～e, 1～5の番号は図3, 6中に示すものと同じ。

る。これはマイクロな原料反応機構の理解と、マクロなバッチ内部構造の変化とが一致せず、直径 1.4 x 0.9cm の小さなペレット状でも 100mg 程度のマイクロ TG-DTA とは異なる挙動のように観測される。

### 2-3 気泡の変化

バッチの中で発生し、ガラス融液中に閉じ込められた気泡は急激に総体積を増大し、バッチは膨れ上がる。高温 X 線 CT で観察されたように、この変化は、内部では気泡の生成と増大によって引き起こされているのが明らかであるが、種々の温度での内包気泡の解析により大きさの違いによる気泡割合の内訳を知ることができる。図 8 に、その解析結果を示す。解析により抽出された気泡の体積を A~C に 3 段階に分け、その割合を空隙の変化の内訳として示してある。バッチの膨張が始まる初期温度 (830 ~ 900°C) では、1mm<sup>3</sup> 以下の小さな気泡生成により膨張が始まっているが、1mm<sup>3</sup> 以上、さらには 50mm<sup>3</sup> 以上の気泡の生成が急速に進行し、バッチ体積が最大となることわかる。その間、1mm<sup>3</sup> 以下の微小気泡の体積が減少していることから、小さな気泡の一部が体積を増大させてバッチ体積の増大を引き起こしていることがわかる。

一方、気泡数密度の温度変化に注目することもできる (図 9)。1mm<sup>3</sup> 以下の体積の気泡数は 1cm<sup>3</sup> あたり数百個程度であることがわかるが、空隙の急激な増大を示す 920°C を境にその数が急激に減少し、B,C のような大きな気泡が現れる。その数密度は 1cm<sup>3</sup> あたり数十から数個程度と小さく、A の気泡の数の減少より極端に少ない。これは、気泡の成長と合一を意味しており、この温度域での気相の発生がこれらの変化を誘起したと考えることができる。TG-DTA 解析では、この温度域ではすでに重量減少は終了していることになっているが、この程度の気泡増大を誘起するだけの未反応ガスは生成し得ることを表している。

バッチ内の空隙率が最大値を迎えた後、バッチは急速に収縮する。これは、C のような気泡の破裂 (融液温度が上昇し、粘性が低下する) により気相が系外へ排出されたためである。そのため、気泡内部には B,C のような比較的小径の気泡が残存する。奇妙なことに、A のような小径の気泡数密度は 950°C 以上の温度域でその大きさがあまり変わらずに一定である。すなわち、小径の気泡数はバッチ体積の増大の前後で数を激減することがなく、ガラス化したメルト内に内包されたままとなることを意味している。

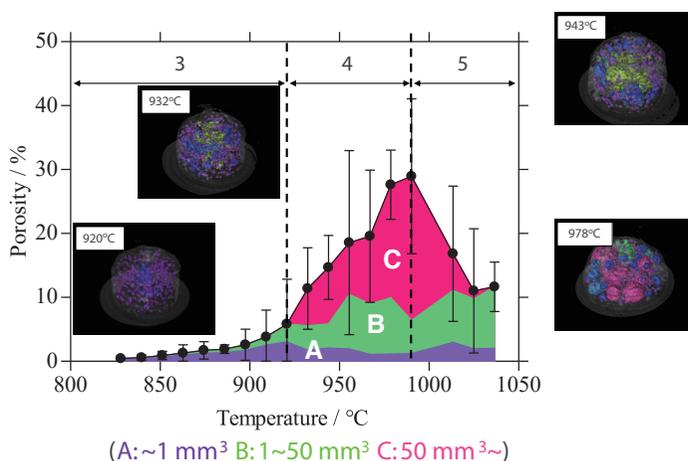


図 8 高温 X 線 CT 解析により得られた空隙を構成する気泡の体積による内訳。

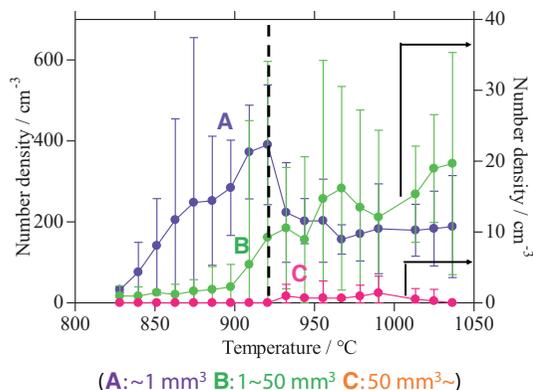


図9 高温 X 線 CT 解析によって得られたバッチ内の気泡数密度の温度変化

2-3 バッチブランケット下のメルトと気泡  
バッチ山での反応は、上部からの加熱、下部からの加熱により反応の温度場は複雑である。ガラスメルトのメルト上部でガラス化反応は進み、メルト内へ取り込まれていく。一般的なシーメンズ炉のバッチブランケット下のメルトの流動は、中央部のホットスポットからバッチ山の動きとは逆方向の上流へ向かっており、ガラス化し微小な気泡を多数含むメルトはそのまま運ばれていく。バッチブランケット下の気泡数密度は、 $>10000/\text{kg}$  程度と言われているが、X 線 CT 測定はその気泡の起源がどこから来るものかを明瞭に示している。メルト内での対流と澄清を促進する澄清剤はこれらの気泡を効率良く取り除くための熱的挙動を有する必要がある。対流の制御と合わせて効率的な高品質融液の生成にはバッチの反応プロセスを十分に理解する必要がある。

### 3 終わりに

本稿では、ガラスに内包される欠点のひとつである気泡に着目し、バッチ反応に基づいた生成原因について、バッチ構成成分の化学反応と、バッチ構造の変化の観点から概観した。バッチの特性を理解するには、バッチの形状観察のようなどてもシンプルな観察データの積み上げは非常に有効であり、原料の種類や粒度など様々な因子の影響を考えることができる。さらに、バッチ内部の構造変化について情報を得、リンクさせることで、バッチの内部に形成される空隙や残留気泡について相補的で重要な知見を得ることができる。ガラス製造において、気泡のような欠点を効率的に減少させ、製造効率を向上させるには原料バッチのガラス化過程から注目することが大切である。高温 X 線 CT の併用は、理解を加速し、省エネルギー、高品質化を達成する上で有用な知見を提供してくれる。

### 参考文献

- [1] 元データ；ガラス工学ハンドブック，朝倉書店，1999，pp. 220. など。
- [2] P. Hrma, J. Marcial, K. J. Swearingen, S. H. Henager, M. J. Schweiger, N. E. TeGrotenhuis, *J. Non-Cryst. Solids*, 357 (2011) 820-828.
- [3] S. H. Henager, P. Hrma, K. J. Swearingen, M. J. Schweiger, J. Marcial, N. E. TeGrotenhuis, *J. Non-Cryst. Solids*, 357 (2011) 829-835.
- [4] W. H. Harris, D. P. Guillen, J. Klouzek, R. Pokorny, T. Yano, S.-M. Lee, M. J. Schweiger, P. Hrma, *J. Am. Ceram. Soc.*, 100 (2017) 3883-3894.
- [5] K. Watanabe, T. Yano, K. Takeshita, K. Minami and E. Ochi, *Glass Technol.: Eur. J. Glass Sci. Technol., Part A*, 53 (2012) 273-278.
- [6] T. Yano, Y. Yoshida, T. Kishi, to be published.