

# ガラス中の泡の分析

## (その1. 泡のガス分析の方法)

日本板硝子テクノリサーチ株式会社 筑波事業所

酒井 千尋

### Bubble Analysis of the Glass

#### Analytical Method of Gas Phases in the Bubble Defect

Chihiro Sakai

*Tsukuba Department, Nippon Sheet Glass Techno-Research Co. Ltd*

#### Abstract

Bubble defect is one of the most important problems in the glass factories or glass-making processes in the world. Several practical methods of quantitative analysis of gas phases in bubbles have been used to clarify the origin of the defects and to solve the technical problems in the glass-making processes. Several examples for bubble analysis in the glass and technical methods of the analysis are reviewed in this paper.

## 1. はじめに

ガラス製造の過程でガラス素地中に混入されて流出する泡は、その熱履歴やガラス化反応に対する化学的あるいは物理的な状態、さらにこれらの欠点を含むガラスに対して製品の品質の通常状態との違いを知る上で、極めて重要な情報を含んでいる。最近の、ガラスの熔融技術に対しては、板ガラスの生産で従来から用いられている重油バーナやガスバーナで加熱して熔融するだけでなく、電気ブースタや白金電極などのヒータが用いられ、あるいはスターラやバブリングなど多様な溶解方法が実用化されている。すなわち、ガラス中に形成される泡の形態や含まれるガスの種類と濃度に関しても、従来

の泡欠点と比較して生産の多様化に伴って変化に富んできている。

したがって、これらの泡欠点に対して、組成や形態、あるいは物理化学的な面から総合的に分析や評価したりして、多面的な情報を得ることによって、ガラス製造上の課題や問題点の把握を行い、生産歩留りの改善や新規ガラスの溶解条件の標準化に役立てることができる。

## 2. 泡と泡分析

一般的に、ガラス中に含まれる泡は、その大きさと形状から以下のような名称で呼ばれる。すなわち、直径が2 mm $\phi$ 以上のものをブリストー (blister)、それ以下の粒径で、特に0.3 mm $\phi$ 以下の粒径のものはシード (seed) と呼ばれる (福井<sup>1)</sup>および鈴木<sup>2)</sup>)。また、引き伸ばされた糸筋のような微小な泡はエアラインと呼ば

れている(鈴木<sup>2)</sup>)。

泡には、その内部が完全に結晶相で充填されたもの(例えばゴール: gallと呼ばれる未分解の芒硝が液滴となってガラスとの間で液相分離して、そのまま冷えて固まり泡の形態で流出したもので、いわゆる泡の形態ではなく熔融異物と見なされるもの)、内壁に僅かに金属や酸化物あるいは硫化物や硫酸塩などの析出物を伴うもの、または完全な中空泡など、それらの組織も成因的に異なるために、多くの種類が存在する。

ガラス中に含まれる泡の分析といっても、必ずしも泡の内部に含まれるガスの種類の定性分析や定量分析のことだけを意味していない。泡の分析では、ガス成分の分析(定性・定量分析)、泡の形状の解析や計測、内壁の析出物の組成や組織の分析、あるいはガスの内部圧力の測定など、多くの分析すべき項目があり、これらを総合的に解析して、成因や製造上の問題点をかなりの高い確度で推定できるようにするものである。また、そのためには、実験室のデータだけでなく、製造現場との密接な対応も必要である。

第1回目は、泡分析の分析技術や実用的な評価方法に主眼をおいて、測定装置と解析例について実例をあげて報告する。また、第2回目はそれらのデータを基にして、如何にして泡の発生原因の解明に貢献できるかをお話する。

### 3. 分析方法

#### 1) 分析装置

(吸収法)

製造現場で用いられる簡易的な測定方法である。しかしながら、実際の測定に対しては泡径が大きくなってはならず、ガス種の同定や定量分析に関しては、以下に述べるガスクロマトグラフ装置や質量分析装置を用いることが必要となる。

(ガスクロマトグラフ装置)

微小泡に含まれるガス成分の定量分析に対しては、ガスクロマトグラフ装置が以下に示す質量分析とともに最も一般的な測定方法である。ガラス中の泡分析に用いるガスクロマトグラフ装置は、通常の有機分析に用いるものと比べて、測定原理的には同じである。図1には、泡分析に用いられる装置の概要を示す。

ガスクロマトグラフ法(gas chromatography)は、最も一般的な教科書によると(田中・飯田<sup>3)</sup>と吉江<sup>4)</sup>を参照)、各々のガス成分の分解能が高く、比較的短時間で分析が可能である(数分~1時間以内)。装置の機構、技術面、あるいは理論が比較的簡単であり、結果的には計算も簡単である、と言われている。しかしながら、その一方として、くり返し測定ができないことや(一般的に泡のガス分析では繰り返し測定はできない)、特定のガス成分が装置の配管に吸着されてしまい測定できない、などの欠点もある。特に、後者の場合には、泡欠点の解析で最も重要な成分の1つであるSO<sub>2</sub>成分の直接の測定ができなくなる。

ガスクロマトグラフ装置による泡中のガス分

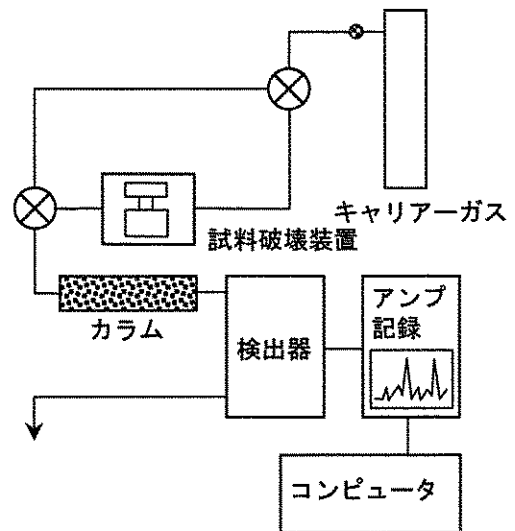


図1 ガスクロマトグラフ分析装置による泡分析装置の概略

析では、図1に示すように、サンプル室内に泡を含むガラス片そのものを破碎する装置を持っている。ここで破壊された泡から放出されたガス成分が、カラムを流れて分離され、検出器によって検出されるのである。

ガス成分の検出には、熱伝導度法 (TCD: thermal conductivity detector), 水素炎中のイオン化法 (FID: flame ionization detector), または、酸素・水素炎中のラジカル発生 (FPD: flame photometric detector) などの方法があるが、泡分析で一般的に用いられる技術は、 $\beta$ 線を照射させたときのイオン電流の変化で検出する方法 (ECD: electron capture detector) に基づいた検出器が用いられる。この検出器は、 $^3\text{H}$  や  $^{63}\text{Ni}$  などの放射性同位体を使用するために (通常は密封線源として用いられる), 装置や設備の使用に当たっては、科学技術庁で承認された第2種放射線主任技術者の資格を持つ管理者が必要となる。また、日常の管理や周辺設備のメンテに対しても、上記の資格者が行わねばならないなど装置の稼働にはきちんとした準備が必要となる。

ECD 検出器は、ガスクロマトグラフ装置による分析では最も高い検出感度を持っている。吉江<sup>4)</sup>によると、1 ppb~1 ppm の範囲での検出感度を持つようである。図2には、ガスクロマトグラフ分析装置のそれぞれの検出器の違いによる検出感度の比較を示した。

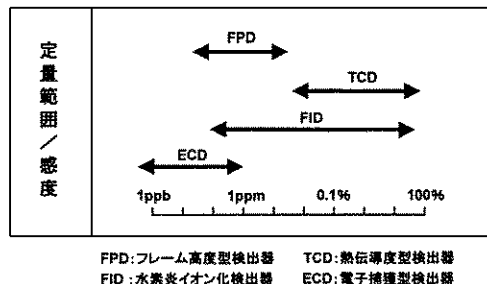


図2 ガスクロマトグラフ分析装置による検出範囲の比較

吉江洋一 (機器分析の手引き (文献<sup>4)</sup>) による)

定量分析では、標準ガスを用いて含まれるガスの各成分の絶対量を求める方法が一般的であるが、そのために標準ガスの準備できない成分は定量分析から除かれる場合がある。またキャリアーガスとしては、通常 He, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar などが用いられるが、He を除くこれらの成分は、泡中のガス成分として存在する機会が多いので、定量分析に用いる場合には注意が必要である。例えば、Ar ガスがキャリアーガスとして使われる場合には、泡中にそれらの成分が存在する場合には通常 1% 以下の微量~少量の範囲であるので、泡中の Ar 成分の定量分析はできない。泡に Ar 成分が含まれる場合には、大気雰囲気との混入を把握し、泡がガラス素地に混入した温度域をある程度の範囲で推定できるので、分析項目には是非追加したい成分である。

ECD 検出器では、上記のように  $^3\text{H}$  や  $^{63}\text{Ni}$  などの放射性同位体を使用することから、以下に示すように、これらの放射性同位体は、時間の経過に伴って半減期を迎えるために、特に、 $^3\text{H}$  を使用した ECD 検出器においては、検出感度の低下が起こるので注意が必要である。最近では、密封線源としての取り扱い上においてより容易になっていることから、放射線源を  $^3\text{H}$  から  $^{63}\text{Ni}$  に変えた ECD 検出器が主流となっている。

$^3\text{H}$ : 12.3 年 ( $\beta^-$  壊変)

$^{63}\text{Ni}$ : 100 年 ( $\beta^-$  壊変)

(質量分析装置)

検出器に質量分析装置を用いることによって、ガスクロマトグラフ法よりもより多くのガス種を分析することが可能になる (不破・藤井<sup>5)</sup>)。使用される質量分析装置は、コストや使いやすさの面から、四重極質量分析装置 (QMS: quadrupole mass spectrometer) が使われるが、この装置の利点として、分析装置を小型化できる、低コストで定量分析が出来る、高速走査ができ分析時間が短縮できる、質量数の低い領域では高感度であり分圧で  $10^{-12}$  Pa のレベルのガスの存在が検出出来る、またサ

ンプル導入の工夫が容易に出来る、ことが挙げられる。しかしながら、その一方として、高質量領域での実用的な感度が低いことや、質量数に基づいた検出であるために、ガス種でその値が重なる場合には（例えば  $N_2$  と  $CO$  など）、標準ガスなどを用いて、キャリブレーションが必要となる、などの欠点が挙げられる。

質量分析によるガス成分の定量分析は、真空装置内の残留ガスや反応ガスの分析に一般的に使用されており、ガラス中の泡のガス分析に関しても、サンプル室に試料破壊装置を導入し、発生したガスをそのまま四重極検出器に取り組みることによって、比較的精度の高い定量分析が可能となっている。すでに述べたように、ガスクロマトグラフ装置の TCD 検出器の場合には、操作に当たっては、第 2 種放射線作業主任者の資格が必要であるが、質量分析ではその必要は無いので、最近ではこのような装置を使っている分析機関も多い。

図 3 には質量分析装置を用いた泡分析装置の概要を示した。分析できるガス種は、 $H_2$ ,  $CO$ ,  $N_2$ ,  $Ar$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $SO_2$ , あるいは  $O_2$  など、ガラスの泡分析に必要な成分の大部分を含んでいる。また、専門の機関では、ガラス化反応や熔融時のレドックスの評価などに対して後に述べるように（2 回目の報告）、 $H_2S$  や  $COS$  のよ

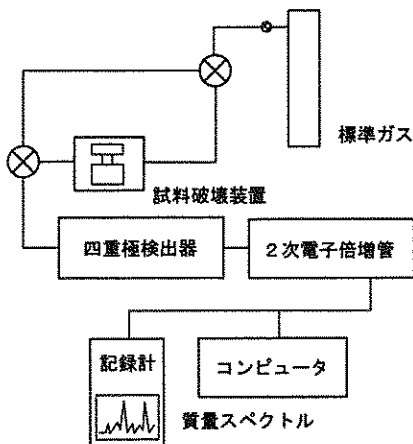


図 3 質量分析装置による泡分析装置の概略

うな成分の形で質量数を求めている場合もある。このような解析に対しては、質量分析装置のデータの解析や分析技術だけでなく、ガラスの溶解と反応といった知識や技術も必要となる。

(レーザーラマン分光装置)

岡村<sup>6)</sup>によれば、Masui et al<sup>7)</sup>は、レーザーラマン法によって、直径  $0.3 \text{ mm}$  ( $300 \mu\text{m}\phi$ ) 以上の粒径の泡の気泡について、 $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $SO_2$ ,  $H_2$ ,  $HCl$ ,  $CO$ , あるいは  $H_2S$  などのガス成分の定量分析を報告した。また、泡の内部に析出物が含まれる場合には、その組成分析が可能であると報告した。著者は、いくつかの分析機関に泡中のガス分析をお願いしているが、レーザーラマン法によって測定する例は、実用的には見られない。

## 2) ガス分析のその他の評価技術

ガラス中の泡のガス成分の分析においては、通常は以下の測定も並行して行う場合が多い。

### a. 泡の形状測定

通常は長軸方向とそれに直交する 2 方向の測定を行う。この測定値を  $a$ ,  $b$  および  $c$  軸の値として、三次元の形状を測定する（通常は  $1 \text{ mm}$  以下の場合が多い）。板ガラスや瓶ガラス中の泡は、一般的には楕円体を呈する場合が多いが、その他のガラス製品中の泡は球体に近いものもある。この形状の測定値は、以下の計算式にしたがって、簡易的に真球として再計算され、ガラスの泡の体積の計算に用いられる。

$$V (\text{体積}) = (\pi abc) / K$$

$a$ : 長軸の長さ,  $b$ : 直交する方向の長さ,  $c$ :  $a$ ,  $b$  に直交する面での長さ,  $K$ : 定数

### b. 泡の内圧の測定

上記で求められた泡の体積の値と、各ガス種ごとに測定した標準ガスの体積と圧力の実験的な係数を求めることによって、泡に充填されたガスの内圧を測定することができる。この結果は、泡に含まれるガスの圧力が泡の成因に対して異なるために、ガス成分の定量分析値と共に、泡のガラス素地に混入した条件や発生場所

を知る手がかりになる。

c. 泡内壁の析出物の同定

通常の泡分析では、装置の内部でサンプルを完全に破壊してしまうために、泡の内壁に結晶質の物質が析出している場合には、泡のガス分析と同時にそれらを詳細に分析することができない。この場合には、泡の形状の測定の際に、泡の内壁に析出物 (deposit) が有るか否かの情報を把握しておくことも、組成分析の結果とあわせて重要なデータとなる。同種の泡を含むサンプルが複数存在する場合には、一方を泡分析して、他方で内壁の分析をするのも有効である。例えば、泡内部に SO<sub>2</sub> や CO<sub>2</sub> が充填されている場合には、結晶質の析出物が顕微鏡下で確認できるが、さらに泡の内壁の分析をすると、特に前者の場合には析出物が Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (芒硝) 結晶であることがわかる。したがって、芒硝系の清澄剤の溶解不良やあるいはハリボイルなどの原因で形成された泡であるなど発生原因を高い確率で予測できる。

泡の内壁の析出物の分析には、電子線マイクロプローブアナライザ (EPMA) を用いるのが

一般的である。この分析装置では、真空装置内でサンプル表面に電子線を照射し、サンプル表面で励起されて発生する特性 X 線を検出して、その強度とエネルギー位置から含まれる元素の種類と濃度を知ることができる。通常の Si-Li 半導体検出器では、Na~U までの元素の定量分析が可能であり (特殊な検出器を用いると B までの軽元素も分析もできる)、数 μmφ 以下の微小領域の定量分析 (半定量分析) が可能である。また、同時に走査電子顕微鏡による写真撮影を行うことによって、泡内壁の組織や析出物の形態と分布から発生原因や成因を特定する手がかりを得ることができる。

図 4 には EPMA の装置の概要を示す。

4. データ解析

表 1 は、通常のソーダ石灰組成のガラス中に含まれる泡のガス分析の結果を示している。表の中のデータで、a, b, c の値は泡の 3 次元の形状の測定値を mm 単位で示し、D, EQ は球体換算した場合の粒径を mm 単位で示して

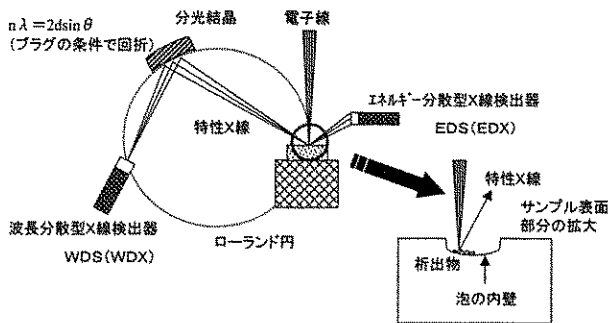


図 4 EPMA 装置による泡内壁の分析の概略

表 1 ソーダ石灰組成のガラス中の泡のガス分析の結果

NO.	Dimension(mm)			D, EQ	P	Gas Composition (%)										
	a	b	c			mm	kPa	Ar	CO	CO <sub>2</sub>	COS	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>
1	0.85	0.33	0.30	0.40	29.5	tr		94.9	0.4			0.1	4.6			
2	0.85	0.35	0.30	0.41	30.5	0.3		84.9	0.3			0.1	14.4			
3	0.92	0.41	0.38	0.50	32.0	tr		97.3	0.2			tr	2.5			
4	0.80	0.40	0.37	0.49	35.0	tr		94.8	0.2			tr	5.2			
5	0.84	0.43	0.40	0.52	34.0	0.7		5.8					93.7			
6	0.50	0.27	0.28	0.34	32.0	0.4		29.2					70.4			

いる。また圧力 (P) は、泡内部の内圧を kPa 単位で示している。ガス成分の定量分析値においては、測定可能な成分を全て示した中で、検出されたガスの定量値 (重量%で表示しており、全ての合計を 100%になるようにしている) を示している。

泡分析のデータの解析と発生原因までの推定の方法に関しては、2 回目の報告で行うが、表 1 の結果に基づいた解析では、概略的には以下のように泡の起源を推定できる。

1) Ar 成分は、通常のソーダ石灰組成のガラス化反応、特に溶解窯の上流側ではガラス中に混入することは考えにくい。すなわち、このような成分の検出は、通常は大気雰囲気への混入を疑うべきである。特に、同じ泡に、CO<sub>2</sub> 成分も多量に含まれていることを考慮すると、ガラス原料の炭酸塩原料の溶解の過程で発生したガス成分が、大気雰囲気への混入しやすい溶解窯の下流側 (低温側) でガラス素地に混入したか、あるいは溶解や清澄時点での金属物などの熔融素地への混入などによる還元性の要因で、CO<sub>2</sub> が発生する可能性も考えられる。また、COS や H<sub>2</sub>S 成分の存在は、その含有量が高い場合には、還元性が高いことも推測できる。

2) N<sub>2</sub> 成分は、一般的には還元性の強い溶解環境下で発生した気泡や、耐火物などの反応で発生した気泡などが考えられる。

表 1 のような場合には、Ar 成分が比較的多く含まれるために、空気雰囲気への混入も考えられるが、O<sub>2</sub> ガスも含まれている場合には、機械的な作用で大気雰囲気その

ものがガラス素地に混入した可能性も疑った方がよい。

## 5. おわりに

ガラス中の泡のガス分析は、ガラス製造における操業状態の把握や異常時の対策を行うために重要な評価方法の 1 つである。しかも、最近では、コストミニマムの多品種生産の流れの中で、解決までの時間短縮が要求されており、それらの結果を迅速に出さなくては意味がない。

泡分析に限ったことではないが、生産現場に直結した評価は、最適な分析方法を選択して、できる限りの情報を得て、考えられる可能性を多面的に検証して、生産支援や対策に結びつけて行かなければならない。われわれ分析者においても、開発や生産の内容もある程度の範囲で知ることが重要であり、依頼者と分析者とのより深いコミュニケーションが今後も重要である。

## 参考文献

- 1) 「ガラスハンドブック」, 朝倉書店, 507-509, 1975.
- 2) 「ガラスの事典」, 朝倉書店, 324-325, 1985.
- 3) 基礎化学選書 7 「機器分析」, 裳華房, 288-319, 1971.
- 4) 「機器分析のてびき」第 2 集, 化学同人, 7-23.
- 5) 「四重極質量分析計—原理と応用」, 講談社サイエンスティフック, 1997.
- 6) 岡村恒夫 1986 年「ガラス用耐火物研究会」, 31-46, 1986.
- 7) Masui, A, Noshiro, M. and Jurata, M Analytical Science, 1, 313-319, 1985.