

ガラス中の泡の分析

(その2. 分析結果の解析と考察)

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

Chemical and physical analyses of bubble defects in the glass are very useful to make clear the origin of bubble defects in the glass, and conditions of melting and refining processes in the factories. And also, they support the research and development of new glass, and the improvement of glass technology. We have to consider these analytical results of bubble analysis synthetically, combined with the informations of glass products and making-process.

1. はじめに

第1回目は、ガラスの泡欠点について、泡の組成や形状の分析、あるいは評価の重要性とそれらの解析方法について、主に分析装置と測定原理を主体にお話をしてきた。ガラス中の泡の分析に対しては、組成、形態、あるいは物理的な状態など多くの面から調べることによって、製造上の問題点の把握や対策に非常に有効であることを示した。

第2回目は、上記に示した各種の分析の結果から、泡の発生原因に関する解析方法や、具体的な対策に至るまでの応用例について簡単に示したい。特に、泡分析による組成や物理的な

データからわかることを具体的に示していくつもりである。

2. 考えられる泡の成因

ガラスに関するハンドブックや事典あるいは教科書的な文献から、考えられる泡の成因としては、表1に示すような可能性が考えられている(文献¹⁾、鈴木²⁾、福井³⁾、および岡村⁴⁾などを参照)。

すなわち、ガラス中の泡の発生原因としては、大まかに分類すると、4つの原因が考えられる。

- 原料バッチの状態やガラス化反応に起因するもの、
- 原料バッチの溶解や清澄に起因するもの、
- 耐火物とガラス素地との反応に起因するもの

表 1 泡の考えられる成因とその内容

考えられる原因	内容
1. パッチの状態や反応に起因するもの	1) パッチがガラス化するときに発生するガス量の過不足による場合 2) パッチの粒度や粒径分布が適切な範囲にない場合 3) パッチの水分が適切な範囲にない場合 4) パッチが均一に配合されず、分解が正常に行われなかった場合 5) 金属不純物などの異質物の混入したパッチ、あるいはカレットを使用した場合 6) パッチに対するカレットの添加量が適切な範囲でない場合
2. パッチ溶解や清澄に起因するもの	1) 溶解時間が設定に対して変動した場合(特に短い場合) 2) パッチ投入量が大きく変動した場合(特に増加した場合) 3) 溶解温度が低下して溶解性や溶解度が変化した場合 4) 溶解窯の内部の温度勾配や熱履歴の変動があった場合 5) 溶解状態で液相分離などがある場合(液滴となり異物化する) 6) 清澄温度が低下したり、時間が短くなった場合 7) 清澄後にガラス素地の温度が上昇して流体相の溶解度が低くなり、リボイルが起こる場合 8) 攪拌や均質化の不足によって、泡を浮上したり拡散できない場合 9) 異質な素地との界面で溶解度の違いなどで発泡する場合 10) 熔融素地から再結晶した生透過の周囲に伴う泡の場合 11) 急激な冷却過程で浮上せずに泡が閉じこめられた場合 12) 溶解過程で金属不純物などが混入してガラス素地と反応した場合 13) 溶解槽や清澄槽で素地面より上部に形成された反応物や異物がガラス素地へ混入した場合。 14) 清澄剤の選択と量が適切でない場合 15) 燃焼バーナの燃料油などがガラス素地面に飛散した場合
3. 耐火物とガラス素地との反応に起因するもの	1) 耐火物中に存在する空隙中のガスがガラス素地に混入する場合 2) 耐火物とガラス素地との反応によって発泡する場合 3) 耐火物とガラス素地との界面で、耐火物中の不純物やカーボン、あるいはその他の発泡の可能性のある物質から、あるいはそれらがガラス素地と反応して発泡する場合 4) 電気化学的な反応によって発泡する場合
4. その他の考えられる起因	1) 機械的なミキシングなどによって、溶解槽の雰囲気ガラス素地へ混入する場合。 2) 増溶溶解の場合には、巻き取る作業中に雰囲気ガラス素地に混入する場合 3) 成形の不良などによって泡が混入される場合

の、
そして

d) その他の要因に起因するもの、
などが挙げられる。

これらの泡欠点の原因に関しては、実際の製品に含まれる泡の分析値や計測値のみからでは、必ずしも確度の高い発生源の特定はできない。すなわち、製造サイドの操業条件や生産状況との考察が総合されて初めて可能性の高い推測が可能となるのである。以下には、泡の特徴やそれぞれの分析値から推測される発生源の可能性について述べて行くが、すでに述べたように、最終的な正解は、生産や開発の現場との綿密な摺り合わせから出てくるものと理解していただきたい。

a) リボイル泡

この泡は、ソーダ石灰組成のガラスの場合には、主にガス成分として、SO₂成分の検出によって特徴づけられる。リボイルは、ガラス中に

溶存するガスの溶解度の変化が発泡の原因となることで起こるものであり、これらの原因で発泡した泡をリボイル泡という。特に SO₂ 流体成分は、熔融素地中では、1400°C以上の高温域で溶解度が小さい(ガラス中から放出される)が、それより低温域では溶解度は大きくなる。このようにガラス素地が高温域を経由して溶解され、ガス成分が十分に放出されない場合には、リボイル泡が発生しやすいと考えられる。このような泡には、内壁に芒硝 (Na₂SO₄) の結晶が析出していることが多い。したがって、泡分析において、内壁に析出物があり、SO₂ 成分がガス種の大部分を占める場合には(一般的には、CO₂ や、N₂ 成分も伴い一部では Ar も含まれる場合がある)、SO₂ 流体成分のリボイルを疑うべきである。このような泡は、通常は 0.5 mmφ 以上の粗粒なものが多く、内圧も数 kPa~20 kPa と変化に富んでいるが、一般的には 10 kPa 程度と、他の泡と比較して低い値

にある。

また、一部の SO_2 泡には、その内部の大部分を Na_2SO_4 の結晶物質が占める場合がある(図1参照)。Sakai 他⁵⁾は、このような泡は、基本的には、溶解過程で分解されなかった芒硝成分とガラス成分が混ざり合わず、高温状態で液相分離によって形成される液滴がそのまま冷却されて固化した異物であることを示した。またこれらの異物は、原料バッチのガラス化反応の過程で、粗粒な炭酸塩原料(ドロマイト)の未溶解物への芒硝成分の吸収によって形成されることを示した。したがって、このような芒硝泡は、リボイル泡とは発生源が全く異なるものである。

b) 電気化学的な泡

この泡が流出すると、 O_2 成分が特徴的にガス成分中に大量に検出される。泡の粒径は球体換算で $1\text{ mm}\phi$ 以上の粗粒な泡(いわゆるブリストアと呼ばれるもの)が多いが、それらの内壁には析出物は一般的には見られない。微量な Ar 成分を含み、 CO_2 や N_2 成分を少量伴う場合がある。 CO_2 を多量に伴う泡の場合には、一部で析出物を伴う場合がある。内圧は、一般的に高い傾向にあり、 $20\text{ kPa}\sim 30\text{ kPa}$ の範囲にある。

この泡は、ガラス溶解で電気ブスターを使用した場合や、ガラス素地に直接電気通電した場

合などに発生する泡として流出するが、福井³⁾によれば、このような泡を電界泡という。一般的に、還元雰囲気中では発泡しにくく、耐火物が電極になる場合もあるという。また、アースすることによって耐火物と結線された白金熱電対も陰極となって発泡するとのことである。一般的には、操業において特定の対応が説明できない場合には、成因を特定しにくい泡でもある。

c) 還元泡

溶解素地中に、金属性の不純物や金属異物が混入すると、それらが還元剤として作用して、 CO 、 H_2 、および N_2 ガスなどが発泡する。また、 H_2S や COS などの形のガスも発生するとされている。特に、カレット中の金属破片や粉塵などは取り扱いに注意が必要である。

H_2 を含む泡は、今までの分析事例においては、粒径は $0.5\text{ mm}\phi$ 以上で、内圧は、最大 30 kPa 以上におよぶが 10 kPa 程度のももあり変化に富んでいる。 CO や N_2 などの成分を少量伴う場合もあるが、内壁に析出物は観察されない。 H_2S を $0.5\text{ wt}\%$ 程度伴っている。しばしば、還元作用をもたらした金属粒子が泡と隣接して残っている場合がある。

N_2 成分を含む泡の原因は還元泡の場合と、Ar 成分を含む場合には、低温部分での大気雰囲気への混入、または耐火物との反応によって混

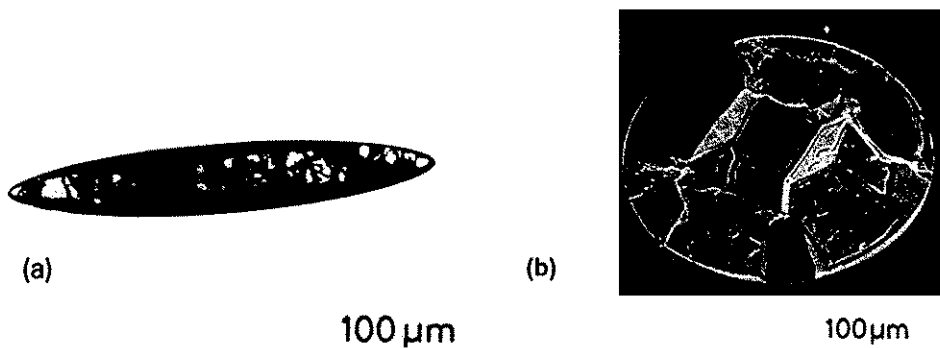


図1 ガラス中の芒硝充填泡の概要

(a) 偏光顕微鏡による観察 (b) 走査型電子顕微鏡による観察

入した泡など成因的に多くの発生源が考えられる。このような場合には、N₂成分と共存する他のガス成分の挙動も知ることが大切である。福井³⁾によれば、AZS耐火物の侵食では、80~90 wt%のN₂成分と共にCO₂成分が10~20 wt%含まれるとのことである(表2を参照)。

CO成分の分析は、すでに1回目での記事にもあるように、その分析において、質量分析法では標準ガスを用いたキャリブレーションが測定精度上で重要になる。このようにキャリブレーションが正しく行われている場合には、炭化物の混入やオイルの混入によるC成分の還元作用なども考えられる。後者の場合にはガラス素地中に微小な着色泡が存在する。

d) その他

ガラス中の泡のガス分析において、アルゴン(Ar)の存在は、泡のガス成分がどのような場所(温度域)で混入されたのかを知るための判断基準となるので重要である。このガス種の分析は、1回目のお話で記載したように、ガスクロマトグラフ分析装置ではキャリアーガスとして使われるために、質量分析装置で検出することが最も汎用的に行われている。

表3は、ソーダ石灰組成のガラス中のArを

多く含む分析値を示している。Arの存在の意義は、以下のように考えられている。すなわち、溶解窯の高温部分でガラス素地に混入した泡にはAr成分を含まないか、あるいは微量しか含まれない。しかしながら、溶解窯の低温部分やそれ以下の温度域で混入した泡にはAr成分が比較的多く含まれる。ガラスの泡分析を専門に行っている分析機関の解析結果によれば、Ar成分を多く含むガスは、大部分が大気雰囲気混入が混入し易い場所で泡が形成されたことを示すとのことである。すなわち、表3に示すような泡は、溶解窯の下流側の比較的低温域で、大気雰囲気も巻き込んで形成されたことを示している。一部の泡には、N₂以外にO₂も含まれ、大気雰囲気と同様な比率でArを0.5 wt%程度伴っており、大気そのまま取り込まれたものも見られる。

3. 泡分析と対策

ガラスの熔融における、一般的な清澄課程の理論的な説明は、岡村⁶⁾、三嶋⁷⁾、あるいは増田⁸⁾などに要約されているが、基本的には清澄過程は以下のように説明されている。

1) 原料バッチの溶解課程におけるガスの

表2 耐火物とガラスとの反応で形成される泡の組成(福井1975による)

推定される原因	N2	O2	CO2	CO	SO2	H2O
AZS電鍍耐火物の侵食	80~90		10~20			
ジルコン耐火物の侵食	0~5	95~100				
アルミナ・シリカ電鍍耐火物の侵食	5~15		85~95			

単位はwt%

福井1975 ガラスハンドブック(作花済夫 編集)から抜粋した。

表3 ソーダ石灰組成のガラス中の泡のガス分析の結果

Dimension(mm)			D.E.Q.	P	Gas Composition (%)										
a	b	c	mm	kPa	Ar	CO	CO2	COS	H2	H2S	N2	O2	SO2	H2O	H2O
0.84	0.43	0.40	0.52	34.0	0.7		5.8				93.7				
0.50	0.27	0.28	0.34	32.0	0.4		29.2				70.4				

a,b,c :泡の3方向での計測値(mm)

D.E.Q.:真球換算した場合の泡の直径(mm)

発生。

- 2) 熔融素地中へのガスの溶解。
- 3) それぞれの素地温度におけるガラス中への溶解度によって、溶解されなかったガスによる気泡の発生。
- 4) 気泡の生長や浮上による消滅。
- 5) ガラス素地と気泡間のガス成分の移動。
- 6) 微小泡の熔融素地への溶解。
- 7) 温度の低下によるガラス中への吸収。

基本的には、気泡の浮上は下記に示したストークスの法則に依存する。

$$V = (2/9) \cdot r^2 g (d - d') / \eta$$

V: 気泡の浮上速度 (cm/s), r: 気泡半径 (cm), g: 重力加速度 (cm/s²), d: 熔融素地の密度, d': 気泡のガスの密度, η : ガラスの粘度 (g/cm \cdot s)

上式を用いると、プリスター（直径 mm ϕ 以上の粗粒な泡）と呼ばれる泡は、比較的容易に浮上するが、シードと呼ばれる微小な泡は浮上による除去が非常に難しいことがわかる。岡村⁶⁾の記載によれば、適正な清澄剤を用いることと、清澄過程の後の成形の課程での「しめ」(setting) によってガラス中に吸収消失させることも可能である、としている。したがって、ガラスの泡分析によって、清澄過程の問題とわかれば、適正な清澄剤の選択や使用量の最適化、清澄温度域の調節、清澄時間の調節などを行いながら、成形過程での「しめ」によって最終的にガラス素地中吸収できるかが解決の糸口になると思われる。

その他の原因による泡では、すでに上で述べたような泡の成因的な解析に基づいて、それらの発生原因となる部分の改善（例えば、原料溶解方法の改善や、通電方法の改善、あるいは溶解素地に適した耐火物や異物の混入の防止な

ど）を行うことが重要と思われる。

4. おわりに

ガラスの泡分析では、泡の内部に充填したガスの組成、泡の形状、泡とガラス素地との反応状態などから、それらが形成された条件や状態をある程度高い確度で知ることができる。しかしながら、最終的な対策に結びつけるためには、溶解から清澄の過程の操業技術の分野でも対策を行いながら対応していかなければならない場合もある。したがって、ガラス中の泡の対策は、原料の状態や耐火物から成型までの非常に広い範囲の技術を含んで対応して行かなくてはならないことを示している。

このような製造に直結した問題は、分析や評価と生産と分けて考えるのではなく、分析や評価は生産の効率化や品質向上の一体となった取り組みであると考えて行かなくてはならないであろう。

参考文献

- 1) 「ガラス工学」 共立出版株式会社, 185-186, 1958.
- 2) 「ガラスの事典」, 朝倉書店, 324-325, 1985.
- 3) 「ガラスハンドブック」, 朝倉書店, 507-509, 1975.
- 4) 「耐火物に起因するガラスの欠点」, ガラス用耐火物研究会, 31-46, 1986.
- 5) Sakai, C. "Origin of Na₂SO₄ blisters in sheet glass", J. Non-Crystal. Solids, 177, 372-380, 1994.
- 6) 「ガラスハンドブック」, 朝倉書店, 78-81, 1975.
- 7) 「ガラスの事典」, 朝倉書店, 256-259, 1985.
- 8) 「窯業工学ハンドブック」 技報堂出版, 815-816, 1973.