

「Electrochemistry of Glasses and Glass Melts, Including Glass Electrodes」

Editors: Hans Bach, Friedrich G. K. Baucke and Dieter Krause

Publisher: Springer

日本電気硝子株式会社 研究開発部

川口 正隆

Masataka Kawaguchi

*Nippon Electric Glass Co., Ltd.
Research and Development Division*

ガラスの熔融技術は、長年、操炉担当者の「勘と経験」に支えられてきた。もちろん現在でもその「勘と経験」に頼っている部分が多いが、更なる技術的發展を遂げるべく、近年では流れ解析などのシミュレーション技術や、ガラス融液のレドックス測定などの測定技術が大きく発展してきている。一口に熔融技術といっても、切り口次第でその理解や研究のために必要な知識は全く異なってくる。例えば先に紹介した流れ解析に携わっている方は、少なくとも流体力学や数学に長け、計算やその結果表示のためにコンピュータに関する知識も必要であろう。また、熔融工程を単純にバッチが溶けていく熔融段階と泡が消失していく清澄段階に大別した場合でも、熔融段階を理解するには原料同士の固相反応や溶け残った原料の初期融液への溶出反応などを拡散という観点から考えなければならぬし、清澄段階を理解するためには清澄剤、特にアンチモン酸化物やスズ酸化物を使用する場合には、その反応を酸化還元平衡という観点から考えなければならぬ。その前に、そもそも熔融するための容器である炉を設計す

るためには、耐火物という材料を熟知し、材料力学の見地も必要であろう。このように、ガラスの熔融技術を体系的に理解しようと思えば幅広い知識が必要であり、この分野に身を置く技術者のはしくれとして、筆者もできるだけ多くの知識の習得に努めている次第である。そんな中、本書と出会った。

本書はショットグループで行われた研究をまとめたシリーズの一冊であり、その題目通り、電気化学の観点でガラスを取り扱っている。3章構成になっているが、主体は2章：固体ガラスの電気化学と、3章：ガラス融液の電気化学である。以下、概要を紹介するが、筆者の興味の関係上、3章中心の紹介になることをご容赦願いたい。

1章：あらし

2章：固体ガラスの電気化学

ガラスの電氣的性質ということではなく、ガラス電極について述べられている。そのため、ガラスと溶液との反応や、電荷の担体であるイオンの動きに関する内容を主体としている。

3章：ガラス融液の電気化学

全9節で構成されているが、大きく分けると次の5つのテーマがある。

① 光学的塩基度（第3節）

光学的塩基度はガラスの電子供与性を定義した有名な概念であり、ごく簡単に書けばPbイオンなどをプローブとしてガラスに導入した場合に起こる吸収スペクトルシフトで表わされる。本書ではこの光学的塩基度を指標に、ガラス融液中のレドックスイオンの挙動を推測することを試みている。まず、実験的に各酸化物に対して係数を与え、加成則により任意組成ガラスの光学的塩基度を求められるようにした。次に、種々レドックスイオンのガラス中におけるレドックス比（低価数/高価数）の対数が光学的塩基度と直線関係にあることを見出した。同時に、実験的には求められていないレドックスイオンに関しても、水溶液中の標準電極電位から同様の直線関係を計算し、ガラス融液にも適応できる可能性を示唆している。これらレドックス比と光学的塩基度の直線関係から、ガラス中に2種のレドックスイオンが存在した場合の酸化還元平衡定数の対数もまた光学的塩基度と直線関係にあることを導いている。また、ガラス融液中でレドックスイオンが還元されて金属が析出する場合の電極電位と光学的塩基度との直線関係も同様に導いている。これらの議論で注意しなければならないのは、光学的塩基度は1400℃空气中で溶融された場合の値であり、温度が異なる場合や雰囲気中の酸素分圧が異なる場合には適応されない。しかしながら、組成が決まればレドックスの挙動がおおよそ推測できるということは、実務上非常に有用であると思われる。

② ガラス融液中の酸素分圧（第4～5節）

Sb₂O₃などのレドックス酸化物を清澄剤として使用する場合、主となる清澄ガスは酸素であり、ガラス融液中の酸素分圧やレドックスの挙動を把握することは重要である。本書では、ガラス融液中の酸素分圧を測定するためのセンサ

の特徴、およびその使用例が述べられている。測定原理を簡単に書けば、酸素の濃度差で発生する電位差を測定することによりガラス融液中の酸素濃度を求めるものである。測定のために最適な電極を独自に開発しており、その考え方や開発経緯が詳細に述べられている。従って、本書を読めば酸素分圧測定センサーの構造や長所・短所をよく理解できる。また、レドックス酸化物や硫酸塩を使用した場合の清澄原理についても、まとめて述べられており、この部分だけとれば清澄の入門用として役立つであろう。最後に、ガラス融液の電気分解を利用して意図的に酸素泡を発生させ、清澄に使用する例が示されているのが興味深い。

③ 非等温ガラス融液（第6～7節）

ガラス融液内で温度勾配が生じた場合、電位差が生じる。この時発生する電位差について理論的に解説し、正確に把握することが重要であるとしている。その理由はいくつかあるが、例えば先の酸素分圧測定を考えた場合、測定電極と基準電極の間に温度差があれば偏った起電力を検出してしまう。また、電位差が生じた場所を白金線などで短絡した場合、逆に言えば白金を使用している場所で電位差が生じた場合、意図せず酸素泡が発生してしまう場合がある。本書ではこのような泡が発生した場合の対策案についても述べられている。

④ ガラス融液—耐火物界面における酸素泡の発生（第8節）

ガラス融液—耐火物界面で泡が発生するメカニズムを電気化学的に解説している。簡単に書けば、ガラス融液中のカチオンが耐火物中に拡散し、その結果生じる電位差を補償するために酸素泡が生じて電子を供給する。意図的に電圧を加えた場合のカチオンや電子の挙動を、場合分けして詳細に解析している。

⑤ ガラス融液の導電率（第9節）

ガラスの電気溶解はガラス融液に電気を流した場合のジュール熱を利用して加熱するため、ガラス融液の導電率の把握は重要である。本書

では高温液体であるガラス融液の導電率を正確に測定するための問題点を挙げ、それらを克服して独自に開発した測定セルを紹介している。また、測定例としてガラス融液の導電率における混合アルカリ効果に関する測定結果を紹介している。

以上、簡単ではあるが本書の内容を紹介させていただいた。もう一つ本書の特徴を挙げれ

ば、参考文献の数が非常に多いということである。3章だけでも342件もの参考文献が記載されており、内容をより深く理解したい方にはありがたい。ガラス融液の特性や、製造時に実際に発生する問題点など、電気化学的なアプローチを様々な角度から行っている。ガラス熔融技術における電気化学の重要性を認識させられる一冊である。