

## 総論：ガラスと泡

愛媛大学大学院理工学研究科

前川 尚

### Bubbles in Glasses

Takashi Maekawa

Graduate School of Science and Technology, Ehime University

#### 1. はじめに

ガラスの泡抜きのひとつの方法である、清澄剤の使用に関する Zschimmer 等による論文がある。1932 年というきわめて古い時代のものであるが、ソーダライム系ガラスに酸化アンチモンと硝酸カリウムを入れた結果についてのものである<sup>1)</sup>。1400 という一定温度で、酸化アンチモンの量が増すと清澄の効果が促進されることを写真(図 1)を交えながら論じている。その後、1951 年 Schönborn は温度を上げると清澄は促進されること、酸化アンチモンの量が 0.25% まで増やすと泡の数は急激に低下するが、それ以上は横ばいであることを示した<sup>2)</sup>。Rindone は清澄剤のガラス内での反応や脱泡を化学的なプロセスと物理的なプロセスに分け整理している。清澄に関する初期の解説ではあるが、清澄作用を理解するためには貴重である<sup>3)</sup>。爾来半世紀以上を経過した現在、泡の除去に関する技術は飛躍的に進歩しているが、根

本的な問題は依然として残っているようである。それだけ泡の除去は厄介な問題である。ガラス製造の現場に携わっている方々みな、泡の問題は切実であるという。1 個の泡の存在がディスプレイガラスの命取りになってしまう。容器ガラスも軽量化のために薄くしなければならない。強度維持のためにも泡の存在はマイナスである。最近では資源活用の意味から使用済みガラスを使用する割合が増えてきている。リサイクルの場合には、素性の異なる多種多様のカレットをひとつの熔融炉で合体するのであるが

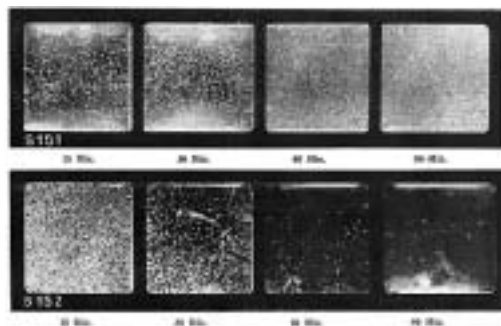


図 1 ガラス中の泡と加熱時間の関係<sup>1)</sup>。上：清澄剤なし，下：ガラス 100 g に対して 0.1 g の  $Sb_2O_3$  を導入。

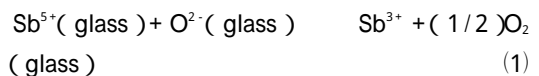
〒790 8577 松山市文京町 3 番  
TEL 089 927 9926  
FAX 089 927 9926  
E mail : maekawa@eng.ehime-u.ac.jp

ら、また新たな問題が出現する。清澄剤の使用という化学的な作用でのみ泡抜きを行うには、時間がかかりすぎ、莫大なエネルギーを要する。ガラス溶融において原料の反応に要する時間と清澄に要する時間を比較すると、後者の方がはるかに長いという。操業炉滞留時間を短くして、電力の節約をしなければならない。最近では物理的な泡抜きである減圧、ガス注入などの方法が検討され、一部行われている。いずれにしても、容器ガラスを含む大部分のガラスの泡抜きは、有害でない清澄剤を模索しつつ芒硝を中心として行っていくということが現状ではないであろうか。化学的作用が良いか物理的作用が良いかはコスト面、環境保護の両面から検討しなければならない。なお、清澄全般とそれに関連するガス溶解度、ガラスの酸化・還元については、田中によって詳しく解説されているのでぜひ参照されたい<sup>4)</sup>。ガラス中の泡の分析に関しても、本特集でなされることになっているが、酒井によっても、本誌「やさしいニューガラス講座」で紹介されている<sup>5)</sup>。本誌ではまた、「泡発生メカニズム」として過去に特集を組んでいるのでこれもお読みいただければ幸である<sup>6)</sup>。ガラスプロセス研究会の「泡の発生メカニズム分科会研究報告書」も参考になる<sup>7)</sup>。ガラス製造に関する歴史がCableによってまとめられている<sup>8)</sup>。溶融、酸化・還元、清澄、蒸発ならびに均一化などを解説している。引用文献も豊富であるので、これも参考になるう。

## 2. 酸化・還元状態 - 局所平衡？

1960年代から泡の問題に対する研究は活発になってきている。清澄作用のメカニズムとしても泡の成長と浮力による上昇のほかに泡の再溶解も含まれること。芒硝系が中心であるが、特に硫黄の溶解度とその化学的存在状態をガラスの酸化・還元状態と絡めた議論が展開されてきた。例えばガラスのRedox number (RN) とガラス中の  $[Fe^{2+}] / [Fe^{3+}]$  濃度比、硫黄の溶解度や色(アンバーからフリント)まで説

明できたことは意義があった<sup>9)12)</sup>。RNについては後でも述べるが、筆者のように実験室レベルで実験を行なうものにとって、このRNなる量は非常に奇異に感じた。実験室レベルで数十グラムのガラス融体を扱ってきたものにとっては気液平衡という概念があり、スラグを混ぜようが、カーボンを入れようが時間が経過すれば、 $[Fe^{2+}] / [Fe^{3+}]$  濃度比はガラス組成(塩基度)、温度ならびに雰囲気酸素ポテンシャルで決まってしまう。ところが、アンチモンの酸化還元に関する論文を目にし、平衡論の他に速度論が重要な因子になるという考えを持つことを余儀なくされた。Krol等は試薬から調整したアンチモン入りガラスとすでにアンチモンが含まれているカレットを溶融し、 $[Sb^{3+}] / [Sb_{total}]$  濃度比を化学分析している<sup>13)</sup>。試薬から生成したガラスでは、 $Sb^{3+}$ の割合は溶融時間、温度によって変化し、雰囲気との平衡が達成されるのに対し、 $1 \times 1 \times 1$  cm 大のカレットを溶融した場合、 $Sb^{3+}$ の割合はほとんど変化しないことを見出した。カレットを粉末状にして溶融した場合は、試薬と同じ結果を与えた。Krol等はこの結果を、



の2つの反応で考え、(2)式の平衡にかかる時間が長いとしている。すなわちカレットでは高温で既に加熱溶融しているので95%が $Sb^{3+}$ であり、このカレットを利用した場合、中に含まれるアンチモンは清澄剤として利用できないと結論付けた。実験室レベルでの実験でのこの結論を受け入れると、それよりもはるかに大型の実験の実際の操業炉では、当然雰囲気との平衡は時間的に期待できないことになる。それならば、RNはそれなりの意味をもつことになる。

## 3 酸化・還元度

ガラスの酸化・還元度は酸・塩基度とともに、ガラスに含まれる多価イオンの酸化・還元比それに基づく色の变化、特に硫黄系の清澄剤を用いたときの溶解度と色調変化、清澄作用などを把握する上で極めて重要な因子であり、バッチの個別の原料中に含まれる酸化性および還元性成分を評価する目的で指標が種々提案されてきた。Manring と Hopkins による 'Carbon number' は Carbon を基準に、酸化性成分には正、還元性成分には負の値を与えた。値は sand 2000 ポンドに対して添加量 1 ポンドあたりの値を持つものである<sup>9)</sup>。例えば、1 ポンドの carbon には -16 という値がつけられた。その後 Simpson と Myers によって修正され 'Redox value' として表になっている<sup>10)</sup>。ここでは carbon が -6.7 という値に修正されている。バッチ全体の酸化・還元度（ここでは RN）は成分の 'Redox value' と添加量から求めることができる。このようにして求めた RN とガラス中の残留硫黄濃度、色調並びに  $[Fe^{2+}] / [Fe^{3+}]$  濃度比の間に良い相関が認められた。しかし、RN は使用する側も溶融炉の特性等に応じて対応する必要があり、成分名だけで数字をそのまま使うと間違いが起こることも指摘されている。実際 Manring 自身その経験を述べている<sup>11)</sup>。sand の供給側が乾燥過程で天然ガスからオイルガスに変更を余儀なくされた。ところが、不完全燃焼のためにカーボンが残ってしまい、これが RN に影響を及ぼしてしまったというものである。従ってバッチの酸化・還元状態を RN であらわすときには、①原料 ②バッチ組成 ③バッチの作成状態 ④操業炉の状態の 4 項目を十分考慮するよう指摘している。特に原料の銘柄には十分注意しなければならない。しかし、現在のようにカレットを使用する頻度が高いときには、このような値を使うことが出来ない。カレットではすでに溶融されており、その原料となる物質の割合は大概において不明であるからである。カレットの RN を計算する試みが Nix 等によって提唱されている<sup>14)</sup>。カレット中

の sand の割合を 72% と仮定し、カレットという一度溶かした効果を加味し RN を与えた。特に green ガラスや dead leaf green ガラスについては光吸収極大波長と RN の間に相関を見つけ、これにより未知カレットの RN が見積もれることを示している。RN の代わりにガラスの COD（化学的酸素要求量）を用いる提案がなされている<sup>11)</sup>。これはガラスを 50% 濃硫酸と二クロム酸カリウム溶液に入れ加熱還流した後、消費された二クロム酸カリウムを滴定によって求めるもので、結果を炭素量（ppm）で表すものである。COD は有機物などが含まれる場合や、組成や酸化・還元度が極端に異なるバッチ原料やカレットを比較する場合は有効であろう。しかし、酸化性のバッチ原料やカレットについては適用できない。清澄の過程を直接酸素ガスセンサーを用いて連続的に観測する試みが Loh 等によってなされている<sup>15)</sup>。最近、Beerkens らは酸化・還元状態を示す指標としてこの酸素ガスセンサーによる  $pO_2$  の測定を提唱している<sup>16),17)</sup>。近年のカレット使用の増加とあいまって迅速な酸化・還元度の測定が要求されることが背景にある。 $pO_2$  はガラス中に溶解している酸素の分圧である。酸素ガスセンサーの使用は鉄鋼関係分野で盛んに行われているもので、原理等は文献を参照されたい<sup>18)</sup>。 $[Fe^{2+}] / [Fe^{3+}]$  濃度比と  $pO_2$  の関係は平衡実験の結果に近く、少なくとも局所平衡ではあるが、先の(1)式に表されるような溶融ガラスバルクの  $[Fe^{2+}] / [Fe^{3+}]$  濃度比に見合った酸素分圧、つまり酸化・還元度を測定しているとしている。この酸素センサーの有効性を探る目的で、国内の企業メンバーによる小プロジェクトが発足し、測定結果を比較検討している<sup>19)</sup>。筆者も多少関係しているので参照されたい。 $SO_3$  の溶解度とガラスの酸化・還元度の関係を示す図において横軸は  $[Fe^{2+}] / [Fe^{3+}]$  濃度比や RN で表現されてきたが、Beerkens は横軸に  $pO_2$  をとっている<sup>20)</sup>。図 2 にそれを示す。Beerkens 等は脱泡過程のシミュレーションを精力的

に行い、ガラスの酸化・還元度 ( $[Fe^{2+}] / [Fe^{3+}]$  濃度比)、水の量、雰囲気圧力などを変数にし、泡が 1 m 上昇するに要する時間との関係を論じている<sup>21)22)</sup>。最近では Foam の形成も論じている<sup>23)</sup>。

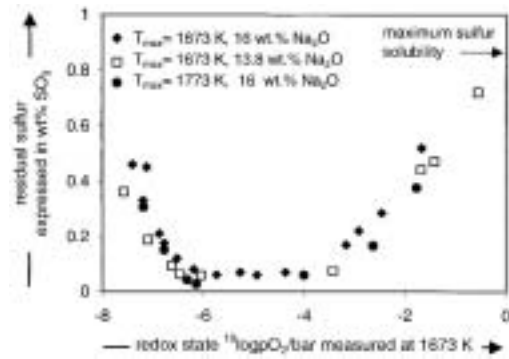


図 2 ソーダライム-シリカ系ガラス (9.8 wt. % CaO) における  $T_{max}$  で清澄した後の残留硫黄量と融体の酸化・還元度 ( $pO_2$ ) との関係<sup>20)</sup>

#### 4. 泡ぬきの今後

ガラス中の泡の考えられる原因とその内容が 酒井や Swarts によって次のようにまとめられている<sup>5)24)</sup>。

- (1) バッチの状態や反応に起因するもの
- (2) バッチ溶解や清澄に起因するもの
- (3) 耐火物とガラス素地との反応に起因するもの
- (4) その他

各内容については文献を参照されたい。ソーダ・ライム系ガラスでは、原料に炭酸塩を利用した場合、発生する  $CO_2$  ガスの体積は最終的なガラスの体積以上になるという<sup>24)</sup>。その一部は化学的に溶解する。また水酸化物を使用すると融液には  $H_2O$  が含まれる。清澄剤として芒硝を利用した場合、図 2 に示すようにガラスの酸化・還元度に依存して酸化側では  $SO_4^{2-}$  還元側では  $S^{2-}$  の形で溶解する。飽和溶解度以上になると泡ができる。泡抜きはガスを「残さない」のが基本であるが、その前に「作らない」ことが重要になる。残念ながらガスを発生しない原料は今のところ見当たらない。カレットの

場合はすでに泡を抜いているので、カレット本体からの発生は少ない。しかし、異なる酸化・還元度を持つカレットを溶解した場合、均一化の段階でガスが発生することがある。カレットごとに酸化・還元度を把握していることが要求される。 $pO_2$  の測定が無理な場合、RN や色調でもよいであろう。その前に当然分別収集することが必要になる。カレットやバッチの粒度不ぞろいや異物の混入、カレットとバッチの不適切な混入比など作業上の問題からガスの発生する場合も多々ある。Wakasugi 等はバッチの粒度を変え、清澄作用を見ている<sup>25)</sup>。シリカサンドの粒径を  $100 \mu m$  から  $700 \mu m$  まで変化させたとき、泡のないガラス作成の最適な粒径は  $100 \sim 300 \mu m$  であることを指摘している。粒径を細かくかつそろえることはガラスの均一性にもかかわるし、ガラス形成温度を下げる効果もある。エネルギー節約の面からも重要である。清澄作用に最も鋭敏なのは温度と圧力である。例えば雰囲気を減圧することにより、泡のサイズが大きくなり、融体から泡内部へのガスの拡散による移動を促進させ、結果的に泡の上昇を速めることができる。また、減圧により清澄作用が開始する温度を下げるができる。Klouzek らは圧力を  $10 kPa$  下げるとは温度としては  $35 K$  上げることに相当するとしている<sup>26)</sup>。図 3 に雰囲気圧と泡の大きさに関する Klouzek 等の写真を示す。減圧脱泡に関しては、わが国でも省エネルギーと絡んで研究されている<sup>27)</sup>。一方、酸素燃焼は空気燃焼に比べて窒素分がないために、 $NO_x$  の発生が大幅に低減するほか、熱効率が高く省エネルギーである。 $CO_2$  の放出量も抑えられる。また、排ガス量も軽減できる。酸素燃焼と減圧脱泡を組み合わせることで溶解槽温度の大幅な低下が実現できる。

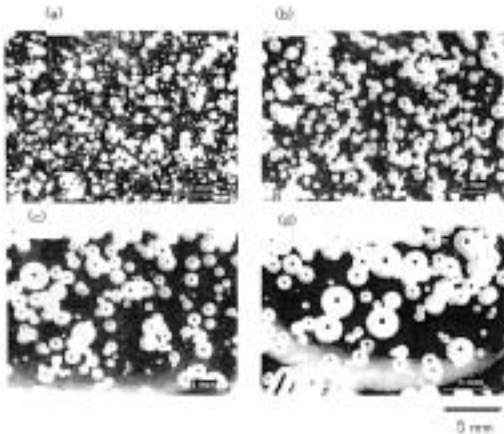


図 3 ソーダライム系ガラスの泡の顕微鏡写真 (1200 × 26) (a) 100 kPa, (b) 50 kPa, (c) 25 kPa, (d) 15 kPa, いずれも圧力を下げてから 5 分後撮影。

## 5 おわりに

Weinberg は 20 年先の 2004 年には清澄と泡の問題がどうなるかを予測している<sup>28)</sup>。第一に産業界と政府研究機関との連携が進み、財政的援助の下、多くの問題が解決されるであろうことを指摘している。第二はガラス中の泡の分析に対して優れた分析機器の開発とその使用が見込まれることをあげている。そして第三に泡の問題の解決には周辺分野に関する研究が必要なこと。例えば、ガスの拡散や溶解度は勿論のこと、ガラスの化学、特に反応速度の観点からの議論が必要なことを訴えている。その上で、20 年後には無重力化でのガラス合成、容器なしの溶融について予測している。さらに、宇宙空間での利用のための軽量かつ強度のガラスつまり Foamed ガラスにも触れ、泡の形成と成長がキーポイントであるとしている。また、コンピューターの使用で、ガラス製造プロセスの自動化も期待している。わが国でもニューグラスフォーラムが中心となり泡の問題に関する産官学の連携による泡の除去に関するプロジェクトも立ち上げられている。宇宙でのガラスの作成に関しては、本誌でも「宇宙とガラス」という特集を組んでおり<sup>29)</sup>、まさに Weinberg の予想通

りの展開となっている。

日本セラミックス協会の 21 世紀ビジョンではガラス分野の「具体的研究課題・方策と研究成果の展開」として次の 5 点をあげている<sup>30)</sup>。

- (1)生産効率の向上 溶解と清澄プロセスの改善による省エネルギー（酸素燃焼，迅速溶解，不純物除去技術の開発など）
- (2)エネルギー効率の向上 炉のデザインと操業改善など
- (3)リサイクルリサイクルガラスの色による分離，カレットまたは廃棄ガラスの品質改善など
- (4)環境保護関連 酸素燃焼の拡大使用，固体廃棄物減少のためのプロセス開発など
- (5)革新的用途 スマートウィンドー。軽量，耐衝撃容器板ガラスの開発など。

いずれを見ても、泡の除去は必須の課題である。なお、ここでは記されていないが、清澄剤である酸化砒素はいうに及ばず、酸化アンチモンも、アンチモンイオンが水道水質基準では水質要監視項目に指定され、指針値が 0.02 mg/L と定められている。将来使用が規制される事態が起こることが予想される。アンチモンイオンの清澄効果は大きいですが、それに代わる清澄剤の開発が望まれる。とはいえ、結論的には清澄・脱泡の究極のゴールは有害な清澄剤を極力使用しない、環境にやさしい技術の開発になるのではないかと。また、リサイクルは行政との十分な連携が必要である。

## 参考文献

- 1) Von E. Zschimmer and L. Ernyei, Sprechsaal 65, 177 and 197 (1932).
- 2) H. Schönborn, Silikattechnik, 2, 204 (1951).
- 3) G. E. Rindone, Glass Industry 489 and 561 (1957).
- 4) 田中千禾夫, 「ガラス工学ハンドブック」, 朝倉書店, 226 and 239 (1999).
- 5) 酒井千尋, New Glass, 14(4) 42 (1999), 15

- (1) 31 (2000).
- 6) 「特集：泡の発生メカニズム」, *New Glass* ,11(1), 6 (1996).
- 7) 「泡の発生メカニズム分科会研究報告書」, *ニューガラスフォーラム* (1997).
- 8) M .Cable ,J .Amer .Ceram .Soc . ,81 ,1083 (1998).
- 9) W .H .Manring and R .W .Hopkins ,*Glass Industry* ,39 ,139 (1958).
- 10) W .Simpson and D .D .Myers ,*Glass Technology* ,19 ,82 (1978).
- 11) W .H .Manring and R .E .Davis ,*Glass Industry / May* ,13 (1978).
- 12) H .N .Mills ,*Glass Industry / December* ,10 (1987).
- 13) D .M .Krol and P .J .Rommers ,*Glass Technology* 25 ,115 (1984).
- 14) M .Nix and H .P .Williams ,*Glass Tech . Ber .* ,63 K 271 (1990).
- 15) J .Loh ,T .Frey and H .A .Schaeffer ,*Comm . Am .Ceram .Soc .* ,C 168 (1981).
- 16) R .G .C .Beerrens ,A .J .Faber and J .Plessers ,*Glass* ,74 ,371 (1997).
- 17) R .G .C .Beerrens and K .Kahl ,*Phys . Chem .Glasses* ,43 ,189 (2002).
- 18) 例えば, 雀部 実, 後藤和弘, 染野 檀, 鉄と鋼, 第59年, 715 (1973).
- 19) 坂口浩一, *New Glass* ,15(1) 26 (2000).
- 20) R .G .C .Beerrens ,*J .Amer .Ceram . Soc .* ,86 ,1893 (2003).
- 21) R .G .C .Beerrens , "Proc .XX International Congress on Glass (CD ROM)", I 02 001 ,Kyoto (2004).
- 22) R .G .C .Beerrens , "Proceedings of the 7th International Conference on Advances in Fusion and Processing of Glass" in Rochester NY (2003).
- 23) R .G .C .Beerrens and J .van der Schaaf ,*J . Amer .Ceram .Soc .* ,89 ,24 (2006).
- 24) E .L .Swarts ,*Ceram . Eng . Sci . Proc .* ,7 ,390 (1986).
- 25) T .Wakasugi ,R .Ota ,S .Yoshida ,*J .Matsuoka and T .Hanada* , "Proc .XX International Congress on Glass (CD ROM)" ,P 02 008 ,Kyoto (2004).
- 26) J .Klouzek and L .Nemec ,*Glasstech .Ber . Glass Sci .Technol .* ,73 ,329 (2000).
- 27) 竹居祐輔, 川口年安, *New Glass* ,15(2) 51 (2000).
- 28) C .Weinberg ,*J .Non cryst .Solids* ,87 ,376 (1986).
- 29) 特集「宇宙とガラス」, *New Glass* ,14(4) ,3 (1999).
- 30) 「21世紀に向けたセラミックスの研究開発について」, 日本セラミックス協会 21世紀ビジョン (1999), 改定 (2002).