

# ソーダ石灰ガラス融液中の清澄剤の電気化学反応と化学状態

東京工業大学 物質科学専攻

矢野 哲司

## Electrochemical reaction and chemical state of sulfate ions in soda - lime - silica glass melts

Tetsuji YANO

Department of Chemistry and Materials Science, Tokyo Institute of Technology

### 1. はじめに

ガラスを作製する工程では、バッチ反応からガラス融液の生成、さらに清澄を経て成形に至る高温のプロセスが製品の品質を大きく左右する。これらの高温の過程で生じる融液の状態変化には、原料の分解によるガスの発生や液相の生成、固液反応、拡散など様々な化学的因子が含まれており、それらを理解するためには現象の多角的な評価が必要である。例えば、原料中に含まれている化学成分はもとより、火炎などの雰囲気中存在あるいは生成するガスがガラス融液中に溶け込むことで、ガラスは多様な変化を示す。もっとも重要視されているガラスの欠点である“気泡”は、含まれているガス成分やそれらが生成する過程にわたるまで考察が必要であり、上記の化学反応が複雑に絡んでいる。

もとより、ガラスを構成する成分そのものがこのような気泡を生成に直接的に影響することは無く、主成分とは異なる量的には微量な成分の寄与が支配的であるといってもよいかもしれない。ガラス主成分は、含有・溶解されている

微量な成分の化学反応の場として影響を与える。ガスの溶解現象や酸素活量など、ガラスの主成分で決定される反応場のもと、微量添加物の化学反応が進行する。

本稿では、電気化学反応によって生成する気泡に注目して、それらの電気化学的な情報とその場の直接観察による融液状態の変化および微量成分の化学反応についての結果を紹介する。電気化学反応は、1 V 程度の電圧によって容易に生じる。水溶液系だけでなく、高温にあるケイ酸塩融体においてもそれらは同じであり、直流の電圧を印加し続けることで電気分解反応に類似の現象が生じる。その中では、ガラスの主成分よりは不純物などの微量な添加物が本質的な主役となる。特に多原子価金属イオンやボウ硝のような複合アニオンがその例である。

### 2. ソーダ石灰ガラス融液中の添加物の電気化学反応

#### 2 - 1. 鉄イオンのレドックスと色消し

ガラス中には微量ながらも不純物として遷移金属酸化物が混入する。工業用無色ソーダ石灰ガラスにおいては、通常  $\text{FeO}_x$  表示で 0.01 mol% 程度鉄イオンが含まれており、薄い青色を呈している。これは、 $\text{Fe}^{2+}$  イオンと  $\text{Fe}^{3+}$  イオンとが共存し、全体の鉄の約 1/2 割を占め

る  $Fe^{2+}$  イオンが可視光の一部を吸収するからである。鉄不純物は主に珪砂から混入するが、酸で洗浄した珪砂の使用で混入を押さえることができる。それが難しい場合には、強い青色を呈するため色消剤としてセレンを導入してコロイドを形成し、補色の赤色を誘起して擬似無色化をはかっている。

図 1 は、大気中に置かれたソーダガラス融液の鉄イオンの平衡分率を文献 [ 1 ] を参照してプロットしたものである。熔融温度である 1400 1500 で 20% 程度の割合で存在している  $Fe^{2+}$  イオンは、1000 以下では理想的に大気と平衡を形成できれば数%以下のレベルでしか存在しなくなるため、着色の程度は弱くなる。しかし、実際には、平衡に至るまでに要する時間は長く、高温の状態がそのまま融液中に保持されてガラスとなる。温度を下げることで粘性が増加し、酸素等の拡散速度も大きく低下するためである。もし、ガラス中に酸素が潤沢に供給されれば、平衡は酸化側へ移動して  $Fe^{2+}$  による着色は抑制できる。

図 2 は、熔融温度にあるガラス中に 1 対の白金製電極を入れた透明シリカガラスるつぼの中でガラスを熔融し、電極間に直流電圧を印加することで生じる電気化学反応を直接観察するために作製した実験装置の構成図である。試薬特級の珪砂、石灰、ソーダ灰を用いて作製したガラス、それに微量の鉄不純物( 0.05 0.15 mol

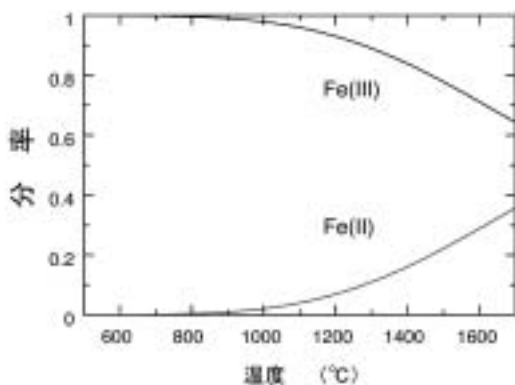


図 1 ソーダ石灰ガラスにおける  $Fe^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$  の平衡分率(大気中の測定結果)文献 [ 1 ] のデータを利用。

%) を添加したガラスを作製した後、それらを再熔融し、電極間に最大 1.35 V の直流電圧を印加した。原料からのガラスの熔融は、白金るつぼを使用して大気中、1500 , 24 時間行っており、 $Fe^{2+} / Fe^{3+}$  は大気雰囲気と平衡状態に達している。

図 3 に、1300 で電極間に 1.35 V の電圧を 1 時間印加した後のガラスの光吸収スペクトルを示す。直流通電処理をする前は、0.05 mol%  $FeOx$  を含むガラスは薄い青色を、0.15 mol% 含むガラスは濃い青色を帯びていたが、1 時間の処理で  $Fe^{2+}$  イオンによる近赤外域の吸収は大きく減少し、厚さ 1 cm のガラスで 0.05 mol%  $FeOx$  を含むものは無色に、0.15 mol%  $FeOx$  を含むものは薄い青色に消色することができた。図 4 は、6 時間までの処理による  $Fe^{2+} / Fe^{3+}$  比の変化をまとめたもので、1300 の大気平衡分率まで短時間で到達している。直流通電処理を行うことで、鉄イオンの酸化還元平衡を酸化側へ迅速に移動させることができることが分かる。

図 5 には、直流電圧印加中の融液の様子を観察した写真を示す。るつぼ内の下部に設置され陽極として作用している白金電極から、直径 1.5 2 mm 程度の径の整った気泡が連続的に発生浮上していることが分かる。時間とともに気泡の数は増加、一部は上部液面にある陰極周辺に滞留・蓄積され、他は融液内部を対流する。このような気泡の生成や対流は、鉄イオン

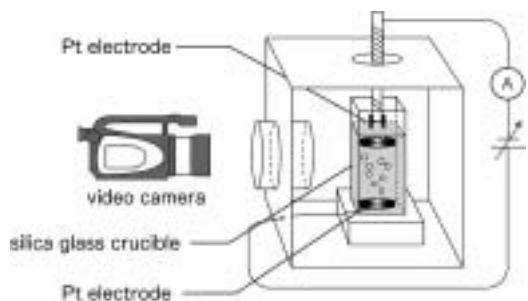


図 2 直流通電処理時間と得られたガラス中の  $Fe^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$  の分率の変化。

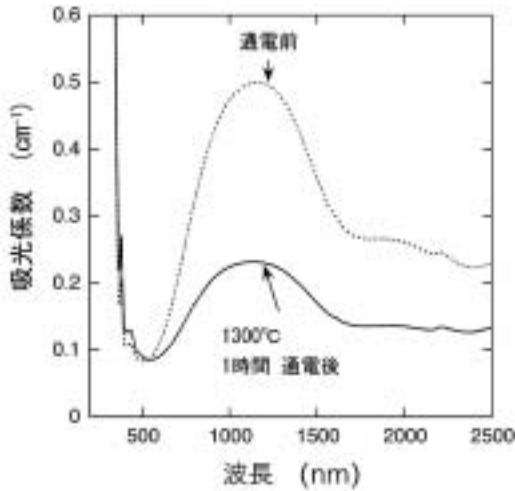


図 3 直流通電処理のその場観察のスナップ写真。  
容器の直径は焼く 3 cm。暗色に見える点が下部  
に設置した電極（陽極）から発生、浮上している  
気泡である。

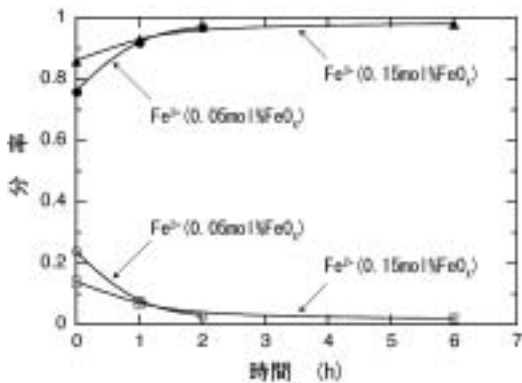
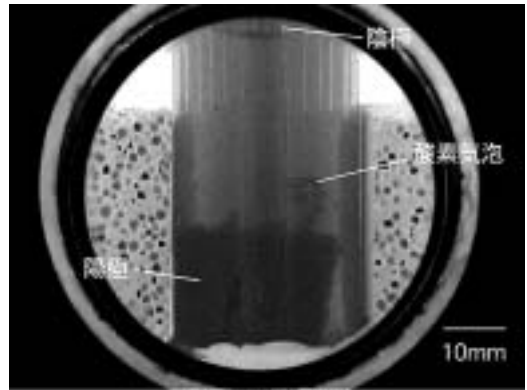
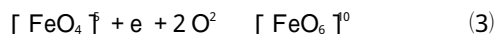


図 4 陽極（底部）- 陰極（上部）配置によるポウ  
硝含有ソーダ石灰ガラス融液（1350 ）の直流通  
電処理時のスナップ。

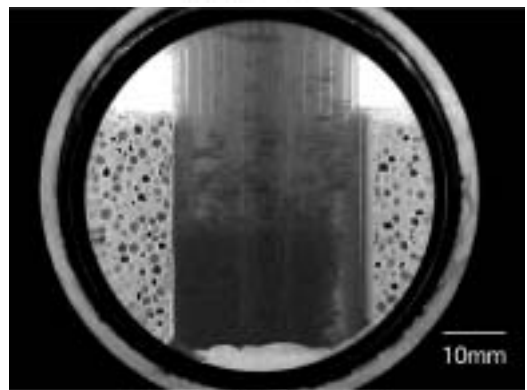
を含まない融液の実験では観測されず，不純物  
として添加されている  $Fe^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$  イオンが電気  
化学反応に何かしら影響を与えている。既報の  
論文にあるように陽極においては酸化反応が，  
陰極では還元反応が進行する。陽極におけるガ  
スの発生は



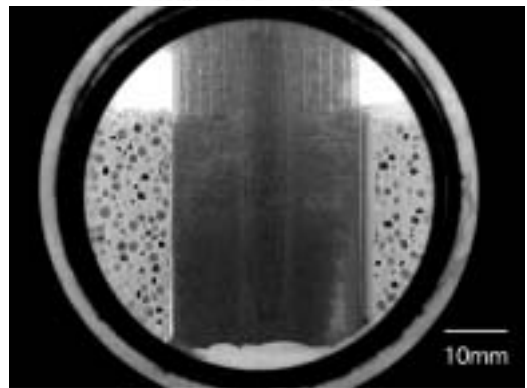
の反応に基づく酸素ガスの発生に起因するもの  
と考えることができる。一方，陰極では，



(a) 0.9V



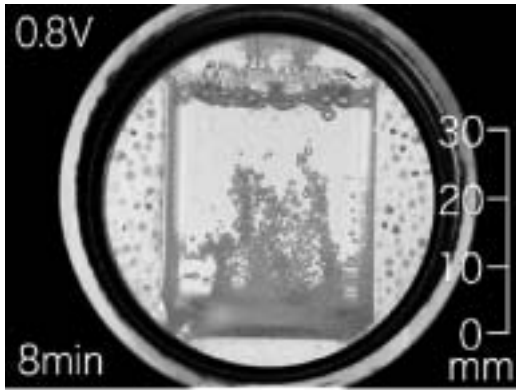
(b) 1.1~1.2V



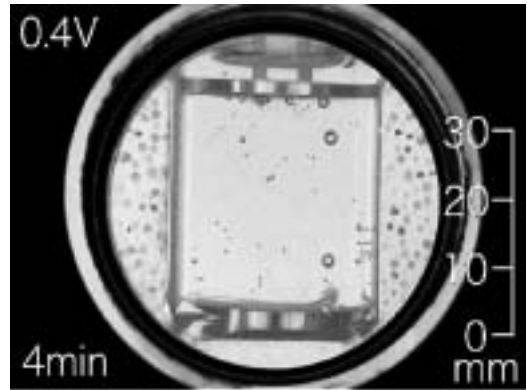
(c) 1.35V

図 5 陰極（底部）- 陽極（上部）配置によるポウ  
硝含有ソーダ石灰ガラス融液（1350 ）の直流通  
電処理時のスナップ。

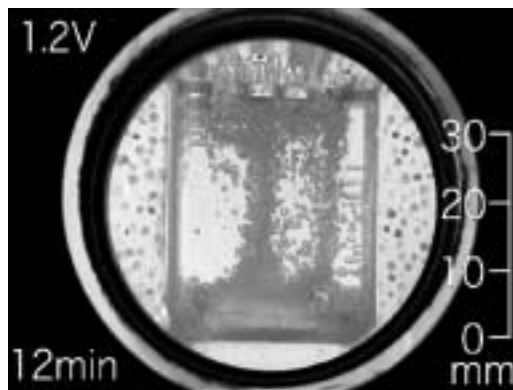
の反応が考えられるが， $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$  の電極反応  
は，系全体にわたって見られる  $Fe^{2+}$  の減少，  
 $Fe^{3+}$  の増加（色消、図 4）と矛盾する。しか



(b) 0.8V



(a) 0.4V



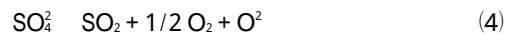
(c) 1.2V

し、高温（1段階目の熔融 1500）から低温（直流通電処理 1300）への温度の移行により、酸素の取り込みつまり(2)式の進行が系を安定化させる状態変化の方向であることから、陰極における反応では、(3)よりも酸素ガスの還元反応(2)が支配的であり、酸素気泡の対流による酸素の系全体への拡散促進による効果も働いて速い色消し作用をもたらしたものと考えられる。なお、発生する気泡は、mm オーダーの大きなものであるため、浮上速度は大きく、得られガラスに含まれる泡の残留数はきわめて少ない。

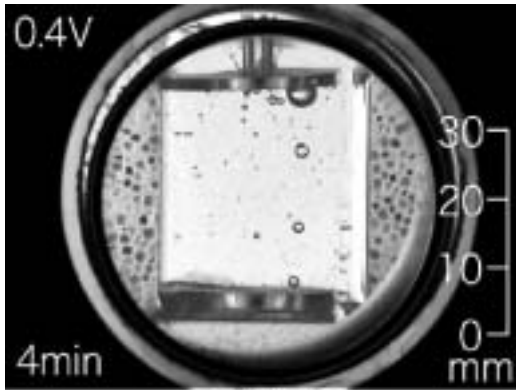
### 3 - 2 . ポウ硝を含むガラス融液での気泡生成

前節では、ソーダ石灰ガラスに含まれる鉄不純物と気泡の発生に関する現象の観察例を紹介

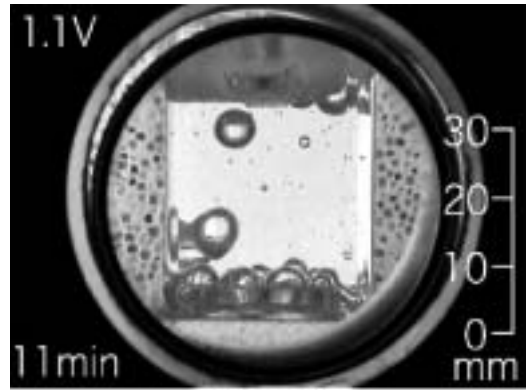
したが、微量に添加されている化学成分として清澄剤である  $\text{SO}_3$  がある。無色ソーダ石灰ガラスで広く行われているいわゆる“ポウ硝清澄”では、



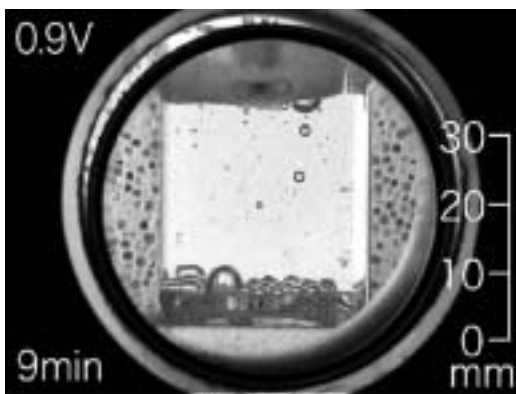
の反応式のように高温（1450 以上）での硫酸イオンの熱分解により生成するガスが、既存の微細な気泡に入って径を増大させ、浮上消失を促進する。[ 2 ] そのため、効率的に気泡が取り除かれる。ポウ硝清澄で作製された無色ソーダ石灰ガラスには、通常 0.1 0.2 mol% 程度の  $\text{SO}_3$  が含まれている。このようなアニオンの状態で存在し、条件によって分解して気泡を生成させる微量成分に対し、電気化学処理がどのような違いを生じさせるのかを観察し、検討した。



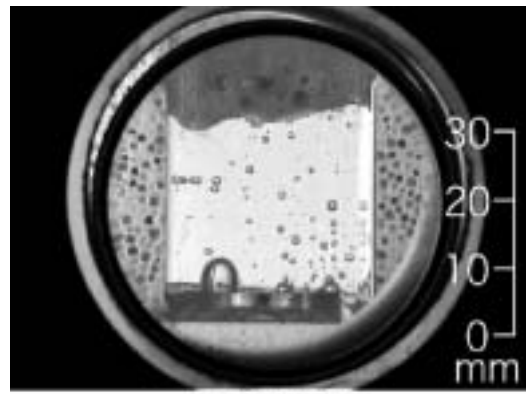
(a) 0.4V



(c) 1.1V



(b) 0.9V



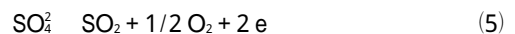
(d) 1.35V

実験では、鉄不純物を含まず、ボウ硝を含んだソーダ石灰ガラスを作製し、図 2 と同じ装置を用いて様々な条件で直流通電処理実験を行った。図 6, 7 に、1350 で最高 1.35 V の電圧を印加したときの観察写真を示す。図 6 は底部に陽極を、液面直下に陰極の白金円板を配置したもの、図 7 は底部が陰極、液面直下が陽極となっている。1.35 V まで毎分 0.1 V の速度で昇圧し、その後そのまま保持した。

図 6 を見ると、下部陽極より直径 1.2 mm の気泡が多数連続的に発生し、浮上しているのがわかる。生成後、数分で上部陰極に到達して滞留し、一部は内部を対流する。また、上部の陰極においても気泡が発生しているのが分かる。陰極における気泡は、生成した後電極上で径を大きく増大させ、陽極から発生する気泡と特徴が大きく異なる。

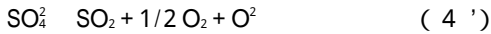
図 7 は図 6 と極性を変えたものであるが、下部陰極からは直径 3.8 mm に成長した気泡が脱離・浮上した。上部陽極では細かい気泡が生成して電極を包んでいる。陰極での大型気泡の発生は、図 6, 7 の実験とともに持続するものではなく、電圧が一定になると発生が停止した。

このように、鉄イオンを含むものと、ボウ硝を含むもので気泡の発生挙動が異なることが分かる。ボウ硝を含む融液の各電極での電気化学反応は、陽極では反応(1)に加え、



この反応を可能性としてあげることができる。この場合、発生する気泡には酸素だけでなく  $\text{SO}_2$  も加わることとなる。一方、陰極では、反応は(2)のみとなり、また、気泡の発生する電気化学反応は該当するものが見当たらない。そのた

め、陰極で発生した大きな径の気泡発生メカニズムには電気化学反応以外の要因を検討しなければならない。現在、筆者らのグループで考えている気泡生成反応は、融液中での平衡反応式(4)の移動による気泡生成メカニズムである。すなわち、



の平衡定数

$$K = [\text{O}^{2-}] p\text{SO}_2 p\text{O}_2^{1/2} / [\text{SO}_4^{2-}]$$

において、陰極近傍でのガラス中の溶存酸素の減少が反応(1)により誘起され、平衡反応(4')を右辺側へ移動させることで気泡を形成するガスが発生するというものである。冷却固化後の気泡にガス分析の結果では、(4')式によるガス発生を支持する結果も得られている。

### 3. 電極電位と気泡生成

図8は、基準電極を設置した直流通電処理実験装置の模式図である。作用極あるいは補助電極で発生する気泡に基準電極が影響を受けないようにシリカガラス板上部を隔離してある。この装置を用いて、鉄を含むソーダ石灰ガラス、ポウ硝を含むソーダ石灰ガラス、鉄・ポウ硝をともに含むソーダ石灰ガラスの各融液に対する直流通電処理を行い、作用 補助電極間に流れる電流、各電極の基準電極に対する電極電位の測定を行った。図9(a)(c)には、その結果を示してある。鉄イオンを含む融液で

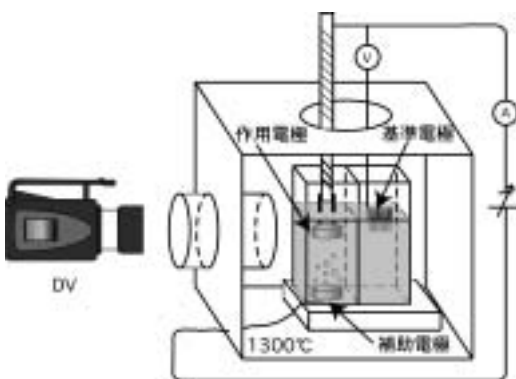


図8 基準電極を配置した3電極直流通電処理装置の模式図。

は、図9(a)に見られるように気泡の発生による電位の乱れはほとんどなく、昇電圧によって滑らかに電位を変化させ、一定電圧時には速やかに一定の電位に収束している。一方、ポウ硝を含んだガラス融液の場合、図9(b)(c)にあるように、電圧が一定になっても5分程度の電位の変化が見られ、その後、別の電位に収束するようになる。その電位は、鉄イオンを含むものとも異なり、添加されている微量成分によって異なっているのが分かる。また、添加されている微量成分が流れる電流値や電位変化に与える影響は鉄イオンよりもポウ硝の方が大きく、独特な挙動を示すことが分かる。このように、ポウ硝を含有する系における電極反応は、電位変化(昇電圧時)と一定電圧の場合とで異なっており、これは昇電圧操作が終わり一定電圧となると陰極で気泡生成が止まることと対応している。電極表面で形成される電気2重層の形成状態の変化、つまり電極近傍での還元種・酸化種の拡散過程がこれらの挙動に影響を与えていると考えられ、詳細を調査している。

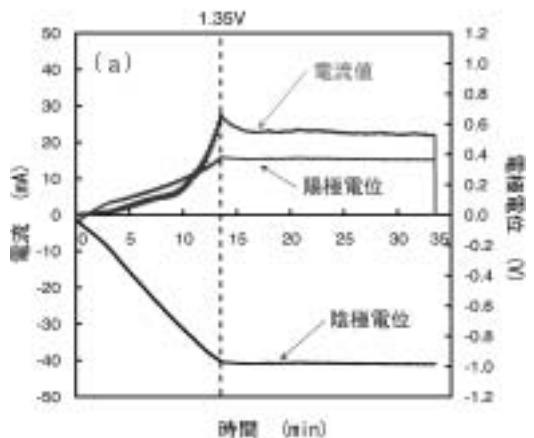


図9(a) 基準電極に対する陽極、陰極の電位および陽極 陰極間に流れた電流の時間変化。(a) 鉄含有ソーダ石灰ガラス融液、(b) ポウ硝含有ソーダ石灰ガラス融液、(c) 鉄ポウ硝含有ソーダ石灰ガラス融液。温度はすべて1350。昇電圧0.1 V/min。図中破線以後は1.35 Vで保持。

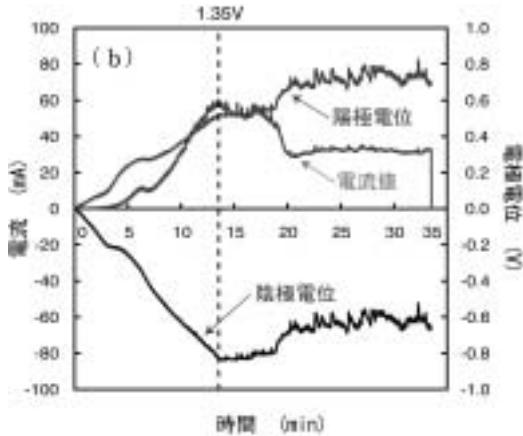


図 9(b) ソーダ石灰ガラス融液のラマンスペクトル。上からボウ硝含有ガラス融液，ボウ硝を含まないガラス融液，二つの差スペクトル。

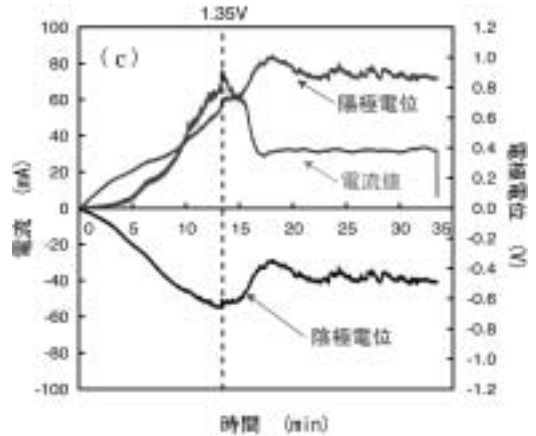


図 9(c) ソーダ石灰ガラス融液中の  $SO_3^{2-}$  イオンの S=O 伸縮振動のラマンシフトの温度，組成依存性。

#### 4. ソーダ石灰ガラス融液中のボウ硝のラマンスペクトル

ガラスの清澄はもとより，電気化学反応におけるボウ硝の化学状態の把握は，ガラスの品質制御の観点からも重要な情報を含んでいる。しかし，高温下での  $SO_3^{2-}$  イオンの化学状態を直接観測する試みはほとんど行われていない。特に，分光学的な手法を用いた高温融液中の  $SO_3^{2-}$  イオンの検出例は皆無である。筆者らは，これまでに高温融液の構造解析を目的として専用の高温ラマン分光分析装置を製作し，種々の酸化物融体の構造解析を行い，融液状態の定量的な把握を行ってきた [ 3 12 ]。ボウ硝を含むガラスのラマン分光分析については，辻村ら [ 13 ] の報告にあるように  $1000\text{ cm}^{-1}$  近傍に鋭い S=O 対称伸縮振動が観測される。しかし，この波数域には  $Q^2, Q^3, Q^4$  に起因する Si-O 伸縮振動のラマンバンドが存在するために，ピークの抽出には注意を要する。特に溶融温度の高温での測定においては，スペクトル測定精度，再現性などの確保が必要不可欠である。筆者らが用いているパルスレーザー励起ラマン分光装置は，高温において障害となる輻射光の影響を大きく低減し短時間で高い S/N 比を持つスペ

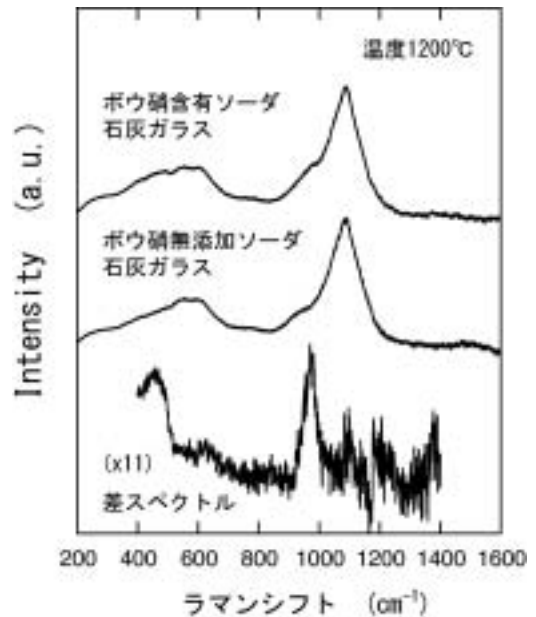


図 10 直流通電処理と融液のその場観察装置の構成図。

クトル測定が可能である。

図 10 は，測定されたソーダ石灰ガラス融液の高温時のスペクトルと S=O バンドの抽出例である。ボウ硝を含むガラスと含まないガラスのスペクトルをそれぞれ測定し，そのスペクトル差から S=O 伸縮振動のバンドをきれいに抽出することが可能である。このバンド位置（ラマンシフト）は，温度，組成により大きく変化

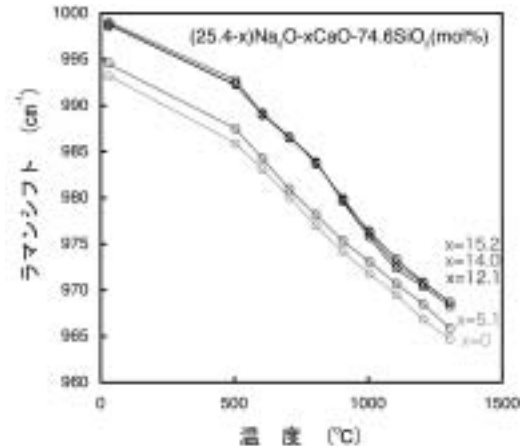


図 11 直流通電処理前後のガラスの光吸収スペクトル。ガラスの厚み 1 cm。

することが分かっている [14,15]。図 11 は、ラマンシフトの組成、温度依存性をまとめたものである。温度に対して線形に変化しない。SO<sub>2</sub> イオンは融液中のカチオン Na<sup>+</sup> や Ca<sup>2+</sup> と相互作用することになるが、温度とともにその作用割合が変化することを意味している [14-16]。高温融液中でのこれらの重要な微量成分の状態分析は、清澄作用の詳細を理解する上で重要な情報を提供してくれる。また、ボウ硝含有ガラス融液の陰極での気泡生成メカニズムの解明に上でも有用であると筆者らは考えており、さまざまな系に対する評価を進めている。

## 5. おわりに

高温のその場観察・解析は、ガラス作製工程において生じる様々な現象についてその一端を垣間見せてくれる。本稿で取り上げた直接観察、電気化学的解析、分光学的アプローチなどを含め、さまざまな切り口が必要であろう。実験室レベルと製造レベルとのスケールの違いに起因する挙動の違いや重要性の相違はあるものの、これらの手法を用いることで、現象の理解に十分な基礎的な情報を得ることができるものと考えられ、研究を進めている。特により定量性の高い情報の収集によって、ガラス融液の理解は進むものと思われる。昨今、残念ながら学

の領域でガラス産業に近い立場で高温状態を研究する研究者は少なくなっている。しかし、科学的に理解が十分に至っていない領域はまだ多く残っており、多角的な視点からこれらを少しずつ解明していくことが必要であろう。また、環境の面からはガラス産業において進めなければならないことは数多くあり、それらへの寄与も念頭に置く必要があるだろう。

## 参考文献

- [1] A. Paul: "Oxidation reduction equilibrium in-glass" *J. Non Cryst Solids*, 123, 354-362 (1990).
- [2] 田中千禾夫: ガラス工学ハンドブック, 山根正之ほか編, 朝倉書店, p. 226-238 (1999)
- [3] T. Yano, N. Kunimine, E. Matsuki, S. Shibata and M. Yamane: "Raman Scattering Measurement of Oxide Glass Melts" in Proc. Fundamentals of Glass Sci and Technol., Vaxjo, p. 8-14 (1997).
- [4] T. Yano, T. Kobayashi, S. Shibata and M. Yamane: "High Temperature Raman Spectra of R<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Melts (R=Ag, Li, Na and K)" *Phys. Chem. Glasses* 43, C 90-95 (2002).
- [5] T. Yano, N. Kunimine, S. Shibata and M. Yamane: "Structural Investigation of Sodium Borate Glasses and Melts by Raman Spectroscopy. I. Quantitative Evaluation of Structural Units" *J. Non Cryst Solids* 321, 137-146 (2003).
- [6] T. Yano, N. Kunimine, S. Shibata and M. Yamane: "Structural Investigation of Sodium Borate Glasses and Melts by Raman Spectroscopy. II. Conversion Between BO<sub>3</sub> and BO<sub>2</sub>O Units" *J. Non Cryst Solids* 321, 147-156 (2003).
- [7] T. Yano, N. Kunimine, S. Shibata and M. Yamane: "Structural Investigation of Sodium Borate Glasses and Melts by Raman Spectroscopy. III. Relation Between the Rearrangement of Super Structures and the Properties of Glass" *J. Non Cryst Solids* 321, 157-168 (2003).
- [8] T. Maehara, T. Yano, S. Shibata and M. Yamane: "Structure and phase transformation of alkali silicate melts analyzed via Raman spectroscopy": *Philos. Mag.* 84, 3085-3099 (2004).
- [9] T. Maehara, T. Yano and S. Shibata: "High temperature Raman spectroscopy of Na<sub>2</sub>O-RO-SiO<sub>2</sub> melts" *Proc. of XX Int. Congr. on Glass, Kyoto*, 10-022 (2004).
- [10] T. Yano, T. Maehara and S. Shibata: "High temperature Raman spectroscopy of alkali silicate glass melts": *Ceram. Trans.*, 171, 3-19 (2004).



- [ 11 ] T .Maehara ,T .Yano and S .Shibata: "Structural rules of phase separation in alkali silicate melts analyzed by high temperature Raman spectroscopy" , J .Non Cryst .Solids ,351 ,3685-3692 ( 2005 ) .
- [ 12 ] T .Yano ,S .Shibata and T .Maehara: "Structural Equilibria in Silicate Glass Melts Investigated by Raman Spectroscopy" ,J .Am .Ceram .Soc . ,89 ,89-95 ( 2006 ) .
- [ 13 ] T .Tsuji-mura ,X .Xue ,M .Kanzaki and M .J .Walter: "Sulfur speciation and network structural changes in sodium silicate glasses: Constraints from NMR and Raman spectroscopy" ,Geochim .Cosmochim .Acta ,68 ,5081-5101 ( 2004 ) .
- [ 14 ] 樺島信介, 矢野哲司, 柴田修一: "ボウ硝含有ソーダライムガラスの高温ラマン分光 ガラス融液中のボウ硝の化学状態" ,第46回ガラスおよびフォトリソ材料学会要旨集 p .114 ( 2006 ) .
- [ 15 ] T .Yano ,N .Kabashima and S .Shibata: "Local structure of sulfate ions in Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub> glasses and melts: high temperature Raman spectra" , Proc .of the 19th IMA ,Kobe ( 2006 ) .
- [ 16 ] T .Yano ,N .Kabashima and S .Shibata: "Sulfate ions in Na<sub>2</sub>O-RO-SiO<sub>2</sub> glasses and melts ( R=alkaline earth ) : High temperature Raman spectra" ,Proc .of XIth Inter .Conf .on Phys .of Non Cryst .Solids , Greece ( 2006 ) .