

溶融ガラスの酸化還元電位の測定

塩谷 広範^{*1)}、加藤 石生^{*1)}

1. はじめに

ガラスの物性はその組成によって決ると云われる。特に、ガラスの着色、溶融時の清澄（脱泡）などは酸化還元状態に強く影響される事が知られている。その平衡状態を表す指標として一般的に酸化還元電位が測定される。

板ガラス、瓶ガラス、CRT ガラスおよび FPD ガラスなど、いずれも製造時には平衡状態ではないが、原料、熱、雰囲気、溶融の履歴などに大きく依存された状態で最終製品となっている。鉄を含んだ着色ガラスの製造においては、酸化還元の程度を Fe の 2 価と 3 価の比で表すことが多い。

溶融ガラスの酸化還元電位測定装置“ Rapi dox”によって、各種実用ガラス製品の酸化還元電位 (mV)、即ち酸素分圧 LogPO_2 (bar) を測定した。

2. 実験方法

本測定装置は電気炉とデータ処理部から成り、試料を入れた坩堝を炉内に出し入れする炉台および電位を測定する電極プローブを溶融試料に浸す器材で構成されている。測定するガラス製品や窯から取出した試料を適当な大きさに破断したカレットを作成して測定試料とした。測定は図 1 に示す様に予備加熱、溶解、測定の順番に行い、データ（測定温度、酸化還元電位、酸素分圧）は PC に保存した。

多種類のガラス試料を 3 点から 7 点準備して 1,000 ~ 1,400 の各温度における酸化還元電位、酸素分圧 LogPO_2 を測定した。

測定条件によっては低温用 (1,400 以下) と高温用 (1,400 以上) の専用器材が準備される。

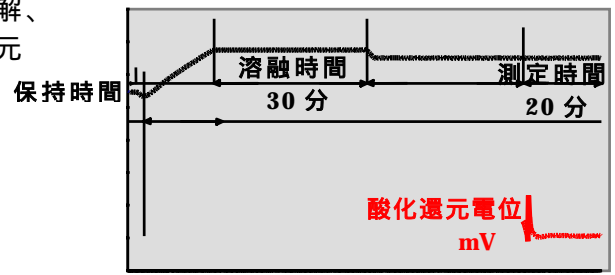


図 1 酸化還元電位測定の例

3. 結果・考察

ガラス組成として SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 BaO 、 PbO 、 Na_2O 、 K_2O 、 Fe_2O_3 、 B_2O_3 、 P_2O_5 、 ZrO_2 、 Li_2O 、 SrO 、 TiO_2 、 Sb_2O_3 などが挙げられる。これらを原料とした種々のガラスが製造されている。

種々のガラス試料から得たデータに基づいて温度 $1/T$ と酸素分圧 LogPO_2 の関係をセミロググラフにプロットした。その結果は図 2 に示す様に各ガラス共に高い相関関係が得られた。

これらの結果から、各々のガラスにおける Fe^{+2} の吸光度 (1,000nm) を定量した値と、同じガラスの酸素分圧 LogPO_2 を同様にセミロググラフにプロットした。その結果も非常に良い相関が認められていた。

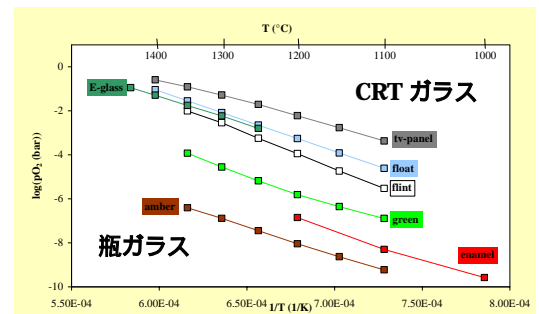


図 2 各ガラスの温度と酸素分圧の相関

4. まとめ

今回の測定および文献から温度 ($1/T$) と酸化還元電位 (mV)、即ち酸素分圧 LogPO_2 (bar) が非常に高い相関にあることが認められた。更に、ガラスの酸化還元状態とガラスの着色も高い相関関係にあることも分かった。また、溶融中にガラスの発泡や消泡にも密接に関係することも同時に伺われた。

*1) セラミックフォーラム株式会社