

## 直接観察法を用いた直流電圧印加によるガラス融液の発泡開始電位差の特定

(日本電気硝子株式会社<sup>A</sup>, 滋賀県立大学<sup>B</sup>)

○片上優大<sup>A</sup>, 紀井康志<sup>A</sup>, 吉田紀之<sup>A</sup>, 川口正隆<sup>A</sup>, 山田明寛<sup>B</sup>, 吉田智<sup>B</sup>, 松岡純<sup>B</sup>, 三浦嘉也<sup>B</sup>

### Identification of bubble generation potential of glass melts with low DC voltage by direct observation

/ ○Katagami Y. Kii Y., Yoshida N., Kawaguchi M. (Nippon Electric Glass Co. Ltd), Yamada A. Yoshida S., Matsuoka J. and Miura Y. (The University of Shiga Prefecture)

Bubble in glass products is a major defect. There are some causes of the bubble and electrochemical reaction is one of them. An understanding of bubble formation resulting from electrochemical reaction requires the bubble generation potential in molten glasses. In an attempt to identify the bubble generation potential, DC voltage was applied between Pt electrodes in soda-lime silicate (SLS) melts with a fining agent ( $\text{SO}_3$ ) in a transparent silica crucible and bubble generation on the electrodes was confirmed with high-temperature observation (HTO) system. The bubble generation potential depends on  $p\text{O}_2$  in the melt and can be estimated by Nernst equation.

問合せ先 : e-mail [ykatagami@neg.co.jp](mailto:ykatagami@neg.co.jp)

#### 1. 諸言

ガラス融液はイオン伝導性を有する酸化物融液であるため、ガラス製造過程において電気分解により生じる泡が製品の欠陥となることが懸念されている。電気分解による泡の発生を制御するにはこの現象の理解が求められ、ガラス融液において発泡が生じる最小電位差（発泡開始電位差）を定量的に評価する必要がある。

#### 2. 実験方法

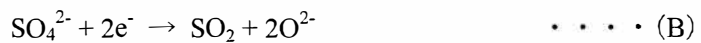
清澄剤 ( $\text{SO}_3$ ) を添加したソーダ石灰ガラス融液中において Pt 電極間に直流電圧を 300 秒間印加し、Pt 電極上での泡径変化を直接観察により評価した。このとき、直流電圧印加前後における泡径変化が  $100 \mu\text{m}$  を超えたときを発泡開始電位 (3 電極法)、発泡開始電位差 (2 電極法) と定義した。大気雰囲気における 3 電極法での参照電極は  $\text{O}_2/\text{O}^{2-}$  である。加えて 2 電極法において所定濃度の酸素を含む標準ガス (アルゴンベース) を流すことで、融液上部の雰囲気制御し、発泡開始電位差を評価した。なお、いずれの場合も温度は  $1300^\circ\text{C}$  とした。

#### 3. 結果及び考察

3 電極法によりアノード側及びカソード側の発泡開始電位を評価した結果、清澄剤添加の有無によらずアノード側の発泡開始電位は  $+0.10\text{V}$  であった。また、清澄剤を添加した場合でのカソード側での発泡開始電位は  $-0.30\text{V}$  あった。

Figure 1 に大気雰囲気及び  $\text{Ar}/\text{O}_2$  1000ppm 雰囲気での 2 電極法による各電位差での高温観察試験結果を示す。2 電極法により発泡開始電位差を評価した結果、清澄剤添加の有無によらず雰囲気の酸素分圧が低下するにつれて、+極での発泡開始電位差は大きくなった (Table 1)。雰囲気中に酸素が存在するとガラス融液中に溶解した酸素により (A) 式に基づく一極での還元反応や (B) 式に基づく一極での  $\text{SO}_4^{2-}$  の還元反応が生じる一方、+極では (C) 式に基づく反応により発泡が

開始する。2 電極法では、+極でのアノード反応と-極でのカソード反応が生じるのに必要な電位を足し合わせた電位差以上で反応 ((A) 式および (C) 式, あるいは (B) 式および (C) 式) が生じると考えられる。(C) 式の電極電位  $E_{O, Anode}$  は、ネルンスト式 ((D) 式) で表される。酸素発生時に、+極において酸素分圧が 1.0 atm になると仮定すると、酸素分圧が 0.21 (大気雰囲気) 及び 0.001 (Ar/O<sub>2</sub> 1000ppm) の雰囲気下で酸素発生に必要な電位 ( $\Delta E_{O, Anode}$ ) は、(D)式と酸素分圧を用いてそれぞれ約 0.05V、約 0.23V と求められる。また、-極付近の酸素分圧は反応前後でほとんど変化しないため、反応前後での-極における  $\Delta E_{O, Cathode}$  は約 0V となる。つまり、2 電極法での+極の発泡開始電位差は融液の酸素分圧が 1.0 に到達するのに必要な電位のみで推定することができ、その値は実験値と比較的良く一致している。一方、Ar/O<sub>2</sub> 1000ppm の雰囲気中で 0.25V 印加時に-極でも発泡が開始したことから、-極では (B) 式に基づく SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の還元反応と (A) 式に基づく反応が同時に生じていた可能性が示唆される。



$$E_{O, Anode} = E_0^0 - \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{aO^{2-}}{pO_2^{1/2}} \right) = E_0^0 + \frac{RT}{4F} \ln(pO_2) \quad \dots \dots (D)$$

Table 1. Electrolytic bubble generation potentials in glass melts of SLS at 1300°C

測定方法	2電極法			
	+	-	+	-
雰囲気	大気		Ar/O <sub>2</sub> 1000ppm	
発泡開始電位差 (V)	SLS		0.07	—
	SLS with SO <sub>3</sub>		0.10	0.25

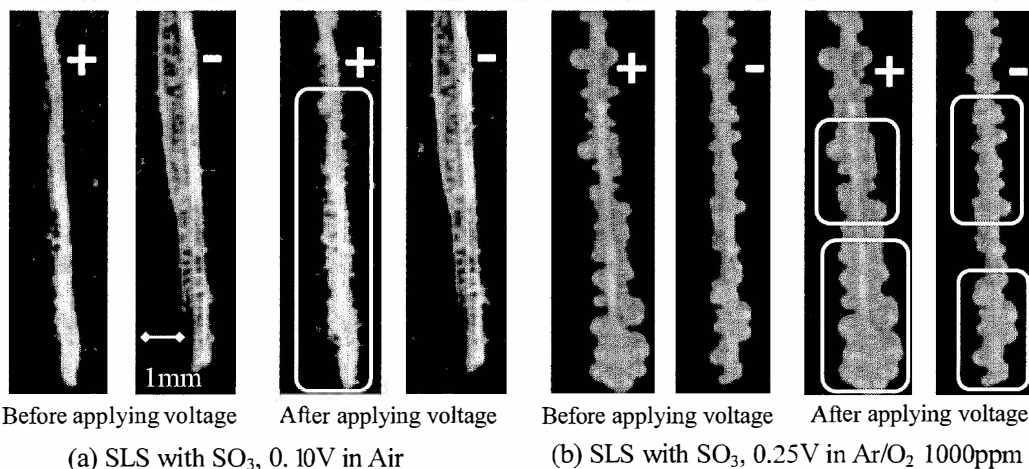


Fig. 1. High Temperature Observation images of platinum electrode before and after electrolysis test of SLS with SO<sub>3</sub> by two-electrode method when applying ( a) 0.10V in Air and ( b)0.25V in Ar/O<sub>2</sub> 1000ppm at 1300°C.