

無アルカリガラス気中溶解技術の開発

旭硝子(株) 生産技術センター

酒 本 修

Development of the in-flight melting technology for non alkaline glasses

Osamu Sakamoto

Production Technology Center, Asahi Glass Co., Ltd.

概要

2005年度より、NEDO委託による研究プロジェクトとして、ガラス溶融プロセスにおける画期的な省エネルギーを目指す「気中溶解（インフライトメルティング）技術」開発を開始し、3年間の先導研究およびそれに引き続いた5年間の実用化研究を実施して2013年2月に開発プロジェクトを終了した。本プロジェクトは、東工大、物質材料機構、ニューガラスフォーラム、東洋ガラス、旭硝子の産官学共同体制で実施し、ほとんどの目標を達成することが出来た。本プロジェクトの中で旭硝子が担当した、無アルカリガラスの気中溶解技術についての開発成果を簡単に報告する。

1. はじめに

気中溶解技術は、原料段階で略目標組成になるように混合造粒された顆粒原料を、酸素燃焼バーナー及びプラズマによって発生させた超高温場に直接投入することによって個々の顆粒を瞬時に溶融してガラス液滴にする技術であり、超高温場を通過する1秒以下の短時間でガラス溶融するので、溶融時間と溶融炉サイズを劇的に小さくすることができ、その結果、大幅なエネルギー効率の向上が期待できる。本プロジェクトにおいては、汎用のソーダライムガラスと共に、液晶など電子分野に必須な硼珪酸ガラス、さらにはより難溶融な無アルカリ無ホウ酸ガラスも開発ターゲットとしてきた。硼珪酸ガラスの気中溶解では、ホウ酸の揮散が重要な課題であったが、揮散を抑制するには、酸素燃焼よりもプラズマ加熱のほうが有利であること、造粒体を高強度にすることが重要であることを既に報告している¹⁾。本稿では、酸素燃焼とプラズマとを併用したHybrid加熱による無アル

〒254-0821 神奈川県横浜市鶴見区末広町1-1
TEL 045-503-7162
FAX 045-503-5179
E-mail: osamu-sakamoto@agc.com

カリガラスの気中溶解技術開発の概況と無アルカリ無ホウ酸ガラスへの気中溶解技術展開の可能性検討の結果を報告する。

2. 無アルカリ硼珪酸ガラスの気中溶解

硼珪酸ガラスを気中溶解で製造するには、酸素燃焼バーナーよりもプラズマのほうが、ガラス化率とホウ酸残存率を高くできると共に気泡も少ないガラスが得られるので有利である¹⁾。しかしながら、プラズマ生成のエネルギー効率が低いこと及び高温のプラズマ空間を大きくすることが困難なので溶解規模を大きくすることが難しい、といった難点がある。そこで、加熱効率が高く広い高温場を作りやすい酸素燃焼に、燃焼炎よりさらに高温な場を形成できるプラズマを組み合わせたHybrid加熱による硼珪酸ガラス気中溶解の研究開発を行った。RFプラズマでは燃焼炎との両立が出来なかったため、東工大の多相アークプラズマと酸素燃焼とのHybrid加熱装置下に加熱炉を設置してガラスメルトを採取する実験を行った(図1)。酸素燃焼、多相アークプラズマおよびハイブリッド加熱によって気中溶解したガラスの評価結果を表1に示す。いずれもガラス化を達成したが、ハイブリッド加熱の泡品質が最も悪い結果

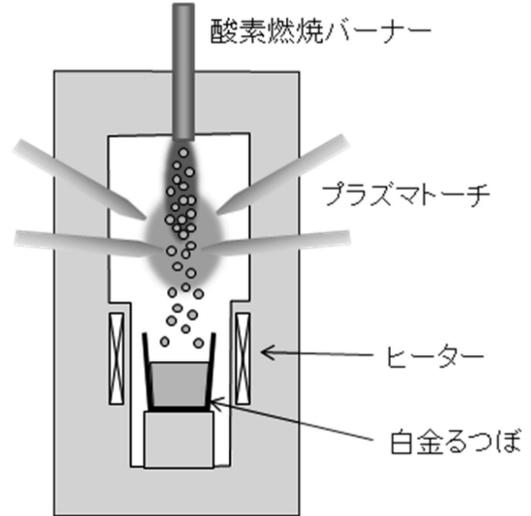


図1 ハイブリッド加熱気中溶解実験設備（東工大との共同開発）

となった。Hybrid加熱では清澄剤であるSO₃が気中でほとんど飛んでしまったために泡が多く残存したものと思われるが、予察段階であるので、効率的な組み合わせ方を検討することにより、改善の余地はあると考えている。表1には、ガラス中の水分量の指標であるβ-OHの測定値も併せて記載した。ガラス中の水分量は溶融雰囲気の水蒸気分圧の影響を強く受ける。酸素燃焼雰囲気中の水蒸気分圧は非常に高い

表1 気中溶解した硼珪酸ガラスの組成、泡およびβ-OH

成分 (wt%)	造粒体 平均	酸素燃焼	プラズマ	ハイブリッド
SiO ₂	50.0	53.3	51.5	51.1
Al ₂ O ₃	8.9	9.6	9.7	9.4
B ₂ O ₃ (B ₂ O ₃ 残存率)	16.0	11.4 (71%)	14.0 (87%)	14.6 (91%)
BaO	24.3	25.3	24.4	24.5
SrO	0.3	0.29	0.30	0.28
Fe ₂ O ₃	0.1	0.08	0.08	0.08
SO ₃	0.4	0.4	0.2	0.1
WO ₃	---	0.00	0.00	0.00
泡数 (個/g)		6900	2600	14000
β-OH		0.55	0.16	0.35

が、プラズマ雰囲気はドライであり、Hybridはその中間になると予想される。表1に示すように、予想通りに、Hybridでは酸素燃焼とプラズマとの中間の水分量のガラスが得られており、Hybrid加熱が、ガラス中の水分量を調整可能な技術と考えることもできる。

3. 無アルカリ無ホウ酸ガラスの気中溶解

液晶用硼珪酸ガラスを気中溶解で作成することに成功し、プラズマの優位性を明らかにできたので、次いで、超高温の利点を生かした難溶解性ガラスの気中溶解に挑戦した。ガラス組成系としてCaO-Al₂O₃-SiO₂系(CAS系)およびMgO-Al₂O₃-SiO₂系(MAS系)から、それぞれ、共融点に近い組成として3.3CaO-14.6Al₂O₃-62.1SiO₂および、10MgO-25Al₂O₃-65SiO₂を選定した。CAS系のガラスは、高温粘性が先導研究で実施したBa-Al-Si系に近く、Ba-Al-Si系同様に、容易に泡の少ない均質なガラス

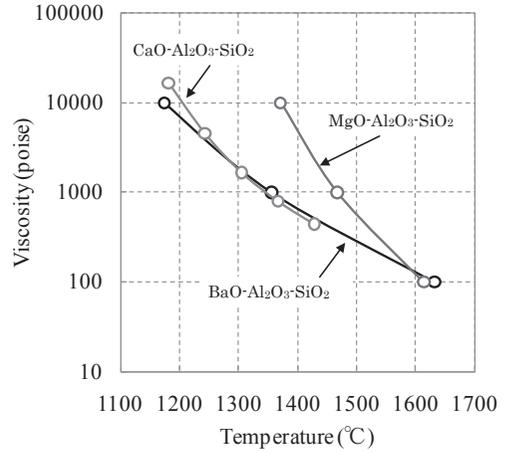


図2 RO-Al₂O₃-SiO₂ガラスの高温粘性

を得ることが出来た。一方、MAS系のガラスは高温粘性が高く、通常の溶解方法では均質なガラスを得ることが難しい(図2)。そこで、MAS系ガラスの気中溶解の特徴を明らかにするために、図3に示すような方法で、気中溶解

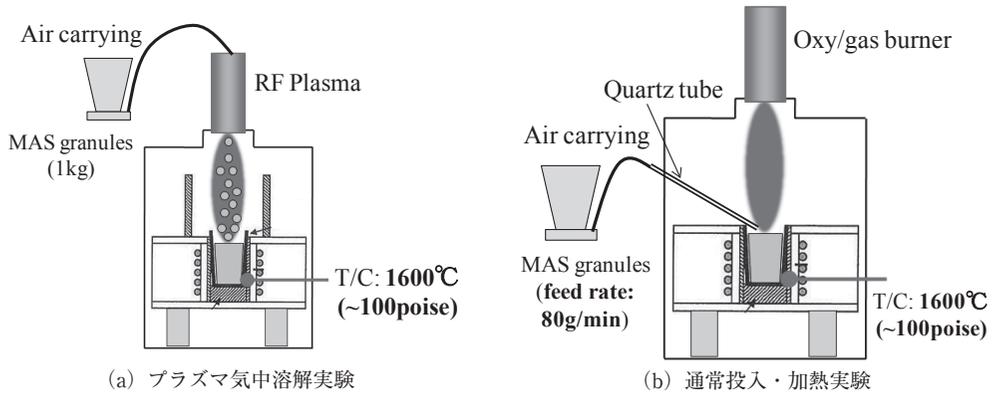
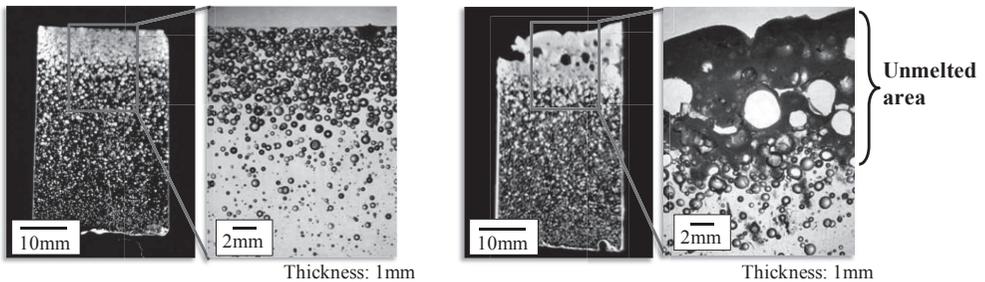


図3 MASガラス溶解実験



(a) プラズマ気中溶解実験

(b) 通常投入・加熱実験

図4 溶解したガラス中の断面観察結果

と通常投入加熱との比較溶解実験を行った。その結果を図4に示す²⁾。通常の投入・加熱では未溶融シリカが多数残るが、気中溶解することによって短時間でガラス化が達成できることが分かる。このように、難溶融なガラスでもプラズマによって気中溶解することが出来ることを明らかにした。

4. 実用化に向けた課題

酸素燃焼、あるいはプラズマ加熱によってさまざまなガラスを気中溶解で効率的に溶解できることが分かった。本プロジェクトにおいては、技術面の検討に主眼を置いていたため、非常に高価な微細な原料を使ったが、実用化に当たっては、原料費用を含めた造粒コストの低減が重要課題である。また、気中溶解技術だけでは実用レベルな泡品質の達成は難しいので、脱泡のための清澄プロセスを付随させる必要がある。基本的には、公知の清澄方法で脱泡出来ると思われるが、気中溶解窯に適した実用的な清澄プロセスの開発・実証も必要であり、実際の実用化には、もう少し時間がかかる。一方で、気中溶解技術を活用することによって、通常では溶融困難なガラスの溶融も可能にできる可能性があり、新規なガラス材料開発につながる可能性もある。

5. 開発雑感

研究スタート時点では、1秒にも満たない短時間で本当にガラス化できるのか？という疑問があったが、実際に実験してみると見事に透明なガラスビーズが出来ることがわかった。また、プラズマ加熱では、高温すぎてアルカリや硼酸などの成分が激しく揮発してしまう懸念があったが、造粒体の工夫で実用レベルに抑えることが出来ることが分かった。これらのガラス溶融実験は、酸素燃焼溶融実験は東工大と東洋ガラスで、プラズマ溶融実験は東工大と旭硝子

で、と複数の設備で並行に進めることで効率および確度を上げていった。また、実験規模を次第に大きくしていくことで実用性に対する自信を次第に強くしながら開発することが出来、とても有意義で楽しい8年間であった。世界初のプロセス技術であり、担当者全員で、大阪、Cairns（オーストラリア）と2度の国際会議で発表できたことも楽しい思い出である。

旭硝子は実験に供する造粒体製造を担当したが、大規模なスプレードライ設備を求め、岐阜県多治見市の顔料メーカーであるヤマカ陶料、マエダマテリアル、両社を知り、先導研究時代からずっとお世話になって、多量の造粒体を製造することが出来た。多治見市は、冬寒く、スラリーに溶解したナトリウム成分が析出してしまうために特別にヒーターを設置するなどのご協力も頂いた。紙面を借りて感謝の意を表したい。

また、プロジェクトメンバー間で激しい議論になることも何度かあったが、本技術に対する井上リーダーの姿勢がぶれなかったのも、最後には議論が収束し、方向性を見失うことがなかった。本プロジェクトの成功は、井上リーダーの素晴らしいリーダーシップによるところが大きく、心から感謝したい。

企業としてこの技術を実用化するためには、まだまだ、やるべき事が多いが、世界に冠たるエポックメイキングな技術として、是非、実際の産業に役立たせたいと思う。

本研究は、(独)新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の「革新的ガラス溶融プロセス技術開発」プロジェクトの委託事業として実施したものである。

参考文献

- 1) 酒本 修, NEW GLASS, 26 (2) 2011
- 2) Satoru Ohkawa, 23 th Intl. Cong. Glass, Prague, 2013