



ネオパリエ〈組成と集積法〉

日本電気硝子(株) 河村 励

The Hidden Tale of "Neopariés" Development

Susumu Kawamura

Nippon Electric Glass Co., Ltd.

ネオパリエは β -ウオラストナイトを結晶相とする結晶化ガラス建材。天然石のように美しく、強度や化学的耐久性は天然石よりも優れ、ビルや駅、地下街の壁などに広く使われている。これの基礎になった組成と集積法による結晶化技術が開発されたのは1969年から1971年の間であった。

1. 組成開発

日本電気硝子はネオパリエの前に、1966年から黒色の建材用の結晶化ガラスの開発にとり組んでいた。これは鉄を含むガラスを熱処理してジオブサイドなどの結晶を成長させたもので、1969年には工場で試生産まで行われたが実用化されなかった。そして建物の壁などに広く使われていくためには「白で、しかも大理石のようにソフト感があって、人に好まれる外観のもの」を持つものでなければならないと云う考えで、1969年から建材用の白色結晶化ガラスの開発研究が始められた。

始めは「好まれる白い外観」はどのような組成のガラスから得られるのか見当もつかなかったので、当時の結晶化ガラスの常識に従って、 TiO_2 や ZrO_2 などの核形成剤を含有するガラスを片っ端から熱処理して結晶化させ、その表面を肉眼で観察していった。しかし、やれどもやれども「これはっ…」という手ごたえはでてこなかった。表面をグレーズしてもみた。しかし結果は同じで「駄目印」のサンプルが山積していった。

そうした時だった。実験室の片隅で方解石をいじくっていたメンバーから「結晶を大きく出来ないかなあ…。天然石が美しいのは結晶が大きいからでは…」と意見が出た。ディスカッションが行われ、「結晶を大きくするためには結晶の数を大幅

に減らさねばならない。そのためには、核を極端に少なくせねば…いっそのことゼロで…」と云うことで、核を含まない系での組成探索が始まった。当然、失透傾向の強い組成域が対象になり、失透などでモタモタした局面も多かった。しかし、そのうちに $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系で「これはっ…」という手ごたえが出始めた。外観判定の確度をあげるため、それまでのキャラメル大のサンプルを10 cm×5 cm位に大きくして実験が続けられた。そして、組成を選択することにより純白の大理石調のものから透光感のあるメノウ調のものまで得られることが分った。X線回折や顕微鏡で結晶は β -ウオラストナイト($\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$)であること、それはガラスの表面から内部に向って針状に整然と成長していること、結晶化はガラス軟化点よりも高い温度でスタートすること、結晶化度はせいぜい30~40%であることなどが確認された。

一応外観品位としては申し分ないと思われるものが得られる見通しがついた。しかし、実用化するためには、結晶化工程でガラスがセッターへ融着して割れたり、周辺がだれて変形しやすいことなどが大きな障害と考えられた。これの対策について種々検討が行われた。そして、アルミナやジルコニアのスラリーをガラス表面へ塗付して熱処理を行えば、表面での結晶化が速やかに進行し、これらのことを防げることが分った。

この時点で、実用化性を見当をつけるために工場での実験・試験生産が2回試みられた。はじめは耐火物ルツボでガラスを熔融し、これを定盤上へキャストして大板にし、これをアニールし、その後熱処理して結晶化させようという試みであった。しかし、この試みは均質なガラス化が行えな

かったことなどにより失敗した。

その後、実験用小型タンク炉、ロール成型機、熱処理炉など一連の試験設備を設置して再度試験が試みられた。しかし、これも大失敗であった。期待が大きかっただけに、この時の落胆は大きかった。

この2度の失敗で、とにかく「ガラスの大幅な改善」が緊急不可欠であると総括された。直ちに研究室で熔融性、液相温度、結晶化速度などの大幅な改善を目指す研究が進められ、かなり思い切って多成分系にすることによりほぼ目的通りにガラスを改善することが出来た。

2. 集積法の開発

先の工場試験での失敗のお陰で、組成の大幅な改善は出来たが、なおモヤモヤとして頭から離れないことがあった。それは「肉厚の板に成型することは大変なことだ」、「アニールも大変で、せっかちにやると割れる」、「アニール後の結晶化のための熱処理もせっかちにやると割れる」など熔融後の工程に関することであった。「何とかしたい、そうしないと、折角組成改善が出来ても実用化は難しいかも…」、そんなあせりの思いがあった。そして研究室で2つのトライアルが行われた。

その1つは、「ロール成型後のアニール工程を省けないか」ということで、「成型後のまだ熱い板状ガラスを電気炉へ投入して、一気に結晶化させてしまうという実験が行われた。熱処理が終わって電気炉から取り出されたサンプルを見て目を見張った。その表面は微妙な皺模様を呈していた。研磨すると皺模様の微妙な不均質感のある美しさが現れた。「これはよいっ…」と思わず喝采した。このような美しさは予期していなかった。しかし、この工程は実際の製造ラインでは非常に困難であるということでその先まではいかなかった。

もう一つのトライアルは「ロール成型とアニール工程とを省略出来ないか」ということ。これには、同じ研究室で研究開発されていたエレクトロニクス用粉末ガラスの一連の工程(熔融、粗砕、粘砕、ボタン状などへの成型、加熱による焼結一体化)が大きなヒントになった。ディスカッションの末、「熔融ガラスを水砕してザラメ状にし、これを

棒つき耐火物セッターの上へ板状に敷き詰めて加熱処理する」というアイデアが出た。早速実験された。電気炉から取り出された試料は予期していた通りの平らな一枚の板になっていた。表面はマット気味であったが、研磨した面を見て「これは凄い！」と思わず声が出た。ちょうど純白の大理石と花崗岩とをミックスした感じの美しさと思われた。もっとも見た感じというものは人によりかなり違ったが…。追跡してみると、加熱されるに従ってザラメ状のガラス粒子が焼結して一体化し透明な板状ガラスになり、その後もとの各ガラス粒子の表面からその内部へ向って針状の β -ウオラストナイトの結晶が成長しておること、表面に結晶が成長している部分(粒子界面)は比較的白く見え、ガラス粒子の中央部は結晶が表面に対して垂直に成長しており比較的透光感があるために不均質感がかもし出されていることなどが分った。この時のサンプルは5 cm×10 cm 位のものであった。もっと大きくして確めようということで(そのために必要な電気炉をイソライト煉瓦などを集めて手作りですくって)30 cm×30 cm 位のサンプルを繰り返すくって、「確かに出来る」との研究室段階での確信がもたれた。この製造法は「集積法」と名づけられた。

幸にもこれらの実験に用いられたガラスは改善された組成のものであった。後でわかったことであるが、もし改善される前のガラスで実験が行われたならば流動性不足のためにゴツゴツしたものしか得られず「不可」の結果になって、恐らく「集積法」の開発はなかったのではないと思われる。

その後、建材としての種々な評価が行われ、製造に関連する技術開発、施工に関する技術開発などが進められ、1974年に工業化が始まった。トップの強い意志と配慮があって始めて出来たことである。

参考文献

- 1) 日本電気硝子：P P 1(昭51)
- 2) KAWAMURA. S, YAMANAKA. T, TOYA. F, NAKAMURA. S, NINOMIYA. M: 10th International Congress on Glass,

Kyoto, No14, 1974, pp68-74

- 3) 山中俊郎, 中村繁治, 特許 771101
- 4) 中村繁治, 特許 852876
- 5) 中村繁治, 特許 1037216

[筆者紹介]



河村 励(かわむら すすむ)
1949年 横浜工業専門学校電気化
学科卒業
1949年 通商産業省工業技術院電
気試験所入所
東亜電波工業(株)を経て
1967年 日本電気硝子(株)入社
1985年 技術本部技術部長
1990年 顧問

[連絡先]

〒520 大津市晴嵐2-7-1
日本電気硝子株式会社
TEL 0775-37-1700