

アクアフロート法

(独)産業技術総合研究所 ナノテクノロジー研究部門

小島 弦

Aqua - Float Process

Gen Kojima

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST) Nanotechnology Research Institute

1. はじめに

アクアフロート法の最初の提案は1990年であるが、研究開発の着手はそれよりかなり遅れて1996年のことである。以後予察検討を経て、通常の研究開発の姿を取ったのは1998年から2000年の間である。その後筆者は職場も変わり高分子関係の仕事に携わった後、2005年から再び本技術の開発に取り組んでいる。

本稿では、アクアフロート法の原理・概要ならびに化学的側面と物理的側面の知見¹⁾²⁾を総括し、板ガラスの製造技術としての特徴、課題、意義等を展望する。

2. 概要

アクアフロート法はその名称が示すように溶融ガラスを処理・成形する媒体として水(蒸気)を用いる板ガラスの製法である。

2.1 原理

溶融ガラスを含水親水性多孔質基材の上に流

延すると、瞬間的に多孔質基材に含まれている水が蒸発し、溶融ガラスはその蒸気の上に保持される。ガラスと含水基材との摺動によってガラスは動的に安定かつ平準化される保持状態におかれ、適当な方法で張力を掛け連続的に延伸成形される。

ガラスと基材の間は蒸気(気体)なので、その伝熱は極めて小さく、またガラス内の伝熱の方が遥かに大きいので、成形に必要な温度とその均一性が保たれ、非平衡迅速成形が可能である(この点スズバス法と対照的である)。ガラスは上面も下面も気体に接触するだけなので、ガラスの表面張力等によって平滑化し、所謂火あぶり面が得られる。

この原理は湿式モールド法として古くから利用されており、今日でもワイングラス、電球などの丸い形状の製品に広く工業的に用いられ、欠点や歪みの無い平滑な面を有する製品を与えている。アクアフロート法は一口で言えば、湿式モールド法の製品径を無限に大きくした製品への応用と言える。

2.2 工程・特性概要

アクアフロート法の工程概念を図1に示

〒305 8568 茨城県つくば市梅園 1-1-1 中央第2

TEL 0298 861 5080 (内55554)

FAX 0298 862 6578

E mail : g.kojima@aist.go.jp

す。溶融状態のガラスはリップ等を介して、含水基材等からなる成形装置上へ流下され、リップの長尺方向と幅方向に張力を印加されつつ連続的に成形・搬送される²⁾。

このような装置を用いて試験試作した板状ガラスサンプル(板幅約30cm,肉厚2~3mm)のAFM観測による平均表面粗さは約25で欠陥は見られず、触針法による表面の短周期平坦性は50~300nm程度である(表1³⁾)。また、表面の耐ヤケ性、耐水性(表2)、耐酸性等の化学的安定性に不具合は認められず、蒸気に接した面は良好である¹⁾。

サンプル全体に亘るマクロな肉厚分布や平坦性の点ではまだ充分とは言えない状態であるが、板ガラスを作る技術としての可能性を有すると見做せる。

3. 化学的側面

アクアフロート法では高温のガラスと水(蒸気)が接触するので、両者間に幾つかの物理化学的相互作用が生じると推定される。

アクアフロートで得られたガラスの蒸気との接触表面付近のXPSや蛍光X線による組成分析はアルカリ濃度の低下を示唆しているが¹⁾、その条件依存性や再現性の把握は未だ不十分である。直感的には水による表面近傍のアルカリ成分の抽出・濃度低下は考え易いが、実験中の周辺の水蒸気、水、含水基材にpHの変化は見られない。抽出されるアルカリ成分が微量のためか、或いは別の機構が働いているのか、今後の検討に俟つ必要がある。いずれにしても、より低温の水によるガラス表面の侵食と際立った対比を見せている¹⁾。

図1 アクアフロート工程概念図

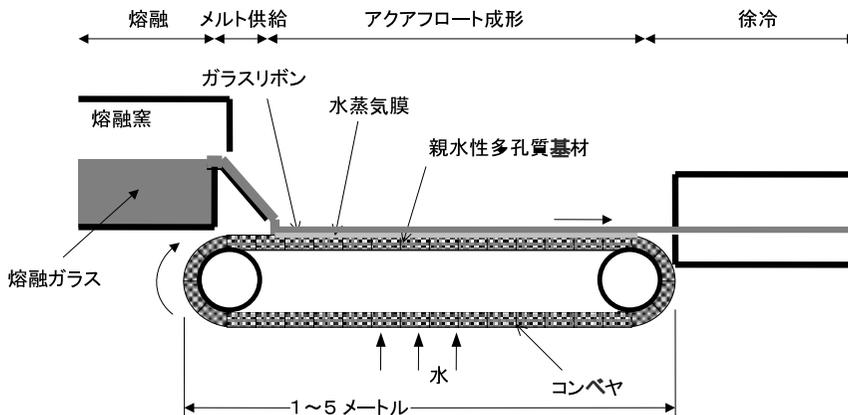


表1 試験試作サンプルの平坦性 (JIS B 0601)

測定箇所	平坦性 (nm / 8mm)			
	上面(空気面) (長手方向)	上面(空気面) (幅方向)	下面(蒸気面) (長手方向)	下面(蒸気面) (幅方向)
1	20	360	20	240
2	40	200	40	40
3	120	280	140	160
4	40	280	160	120
平均	60	280	90	140

表2 試験試作サンプルの耐水性 (スズバス法との比較)

浸漬時間	アルカリ抽出量 (µg/cm ²)			
	アクアフロート法		スズバス法	
	上面(空気面)	下面(蒸気面)	上面(気体面)	下面(スズ面)
1週間	0.02	0.01	0.09	0.09
2週間	0.03	0.02	0.11	0.12

浸漬条件: 常温・純水、抽出量: 試験片単位面積あたりのNa₂O重量(炎光分光分析)

同位体 (D および¹⁸O) 含有水を用いての処理によるガラス中には, D, ¹⁸O いずれも表面から数 μ から数十 μ 以上の内部まで浸透が見られる¹⁾。このような浸透現象は, 水分子の拡散とシロキサン結合の加水分解反応が原因と考えられる。酸素の浸透に関しては, 上記結合の加水分解・再結合を通して順次内部に浸透していく機構が提唱されている³⁾。このような水の作用はガラス表面の物理化学的な緩和を促し, 高い表面張力と相俟って, 歪の少ない自己組織的表面形成をもたらすと考えられる。

4. 物理的側面

アクアフロート法による板硝子の成形には, 熱の流れ, ガラスの流動・変形 (成形), 水蒸気や空気の流れ, それら気体に挟まれた粘性ないし粘弾性流体としてのガラスの挙動, さらに徐冷工程を含めての熱歪等, 多岐に亘る物理的問題がある。

4.1 熱の流れ

巨視的な観点からは, 熱収支上成形ゾーンに持ち込まれるガラスの顕熱と持ち去られるガラスの顕熱との差は成形ゾーンにあるガラスが上部空間と下部水蒸気や含水基材へ放出する熱量の和に等しく, その間に外部からの熱の補給の無い非平衡定常状態にある単純な系である (ガラスリボンの幅方向両端からの熱の放出は無視できる)。

例えばソーダライムガラスが 1100 ~ 1050 で成形ゾーンに入り 700 ~ 650 で出て行く場合, ガラスが上/下両面から放出する熱量の割合はおよそ 1/10 と推算されるが, この下面からの熱流束の値はオーダーとしては所謂膜沸騰のそれに等しく, 同じ温度勾配の金属・ガラス等の接触伝熱 (熱伝導率) の 1/100 ~ 1/1000 である²⁾⁴⁾。

このようにアクアフロートでは, ガラスが伝熱の小さな媒体 (気体) の穏やかな流れに囲まれた環境にあり, ガラス内部の熱伝導が優先し, 局所的な温度差の生じ難い系なので迅速延

伸成形に適し, 外部からの加熱の必要性は小さい。

4.2 物質の流れ

この問題は複雑で, 本格的な解析はこれからであるが, 現在までに行った幾つかの検討結果を以下に紹介する。

(1) 水蒸気の流れ

ガラスの放熱を受けて含水基材から発生する水蒸気はガラスと基材の間の狭い空間 (厚さ 200 μ 程度) を抜けて, 水蒸気の排出のために設けられた溝や孔から系外に出て行く。その間, 場所によって水蒸気の流れる方向, 速さは異なり, 結果としてガラスを浮上させる水蒸気の圧力も異なる。

単純化のために, 周辺が水蒸気排出溝となっている半径 R の基材を想定し, ①水蒸気流は定常かつ層流, ②基材から発生する水蒸気は物質収支からは考慮するが, 基材表面の面方向流速はゼロ, ③水蒸気の密度, 粘度等の物性は一定, ④水蒸気の流れはポアズイユ流を形成する, という仮定を設けて Navier Stokes の連続の式と運動の式を解くと式(1)が得られる²⁾。ここでガラス及び基材の垂直方向を z, 水蒸気の膜厚を δ, 基材半径方向の任意の距離を r, r における水蒸気の基材面に添っての流速と圧力をそれぞれ v_r と p_r, 大気圧を p_a, 水蒸気の動粘度を ν_s, 水蒸気の発生量を w とする (図 2 参照)。

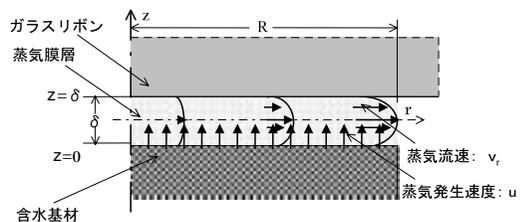


図 2 ガラスと含水基材間の蒸気の流れ

$$p_r = \frac{3}{8} \nu_s w (R^2 - r^2) + p_a \quad (1)$$

この式からガラスを浮上させる水蒸気圧力の充分なこと, 圧力は水蒸気膜厚の 3 乗に逆比

例し、ガラスリボンの微小な上下の位置変動に対して高感度のフィードバックが掛かり自己安定制御の働くこと、しかし基材上の蒸気排出溝からの位置によってもその圧力は変わり、排出溝付近では殆どガラスを浮上させる蒸気圧は得られないことなどが窺える（実際には w の寄与が増大し蒸気圧は発生する）。

(2)ガラスの流動と変形・成形

アクアフロートでは溶融状態にあるガラスが蒸気上に浮上保持されている状態で、リボンの周辺等から張力等を掛けられて流動・変形し、その間ガラスと含水基材との摺動による巧妙な働きによって、一定厚みの平滑・平坦な板ガラスに成形されていく。

この過程で起こり得るガラスの流体力学的・(粘)弾性力学的現象・問題は多様であり、ここでは、一例として蒸気排出溝をガラスが過ぎる時のガラスの垂れ込みを幾つかの仮定の下に単純化して推測した結果について述べる²⁾。

図3には基材に設けられた蒸気排出溝とその上にあるガラスが垂れ込んでいる状態を拡大して模式的に示している。ガラスは微視的・瞬間的には非定常の状態にあって、蒸気圧の無い溝の上のガラスは垂れ込みを起こすと想定される。単純化のために、①ガラスの移動方向の水平 x 軸と垂れ込み方向の垂直 z 軸のみの現象、②ガラスはニュートン流体、③粘度は一定値(パラメーター)、④表面張力の働きは無視、⑤溝上のガラスの変形は溝幅中心線を軸として対象、と仮定して、ガラスの密度、粘度と厚みを

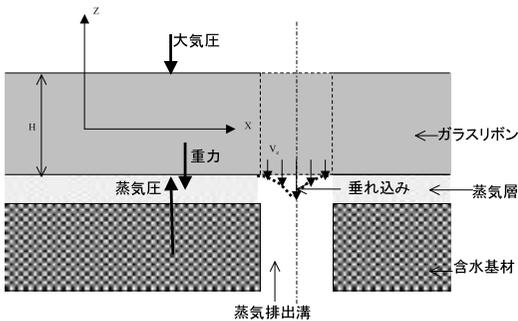


図3 蒸気排出溝上のガラスの垂れ込み模式図

それぞれ、 ρ 、 η と H 、ガラスと含水基材の移動速度差を Δu 、最大垂れ込み速度を V_z (max)、蒸気排出溝幅をとすると最大垂れ込み変位 Δz (max) は式(2)で表せる。

$$\Delta z(\max) = V_z(\max) \frac{j}{\Delta u} = \frac{1}{4} \frac{\rho g H j^2}{\eta \Delta u} \quad (2)$$

式(2)は最大垂れ込み速度に溝を過ぎる時間を掛けるなど相当の過大評価となっているが、図4にこの関係を示した。通常の成形に供するガラスの粘度 $10^2 \sim 10^6 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ の範囲で最大垂れ込み変位はおよそ $10 \mu \sim 10 \text{ nm}$ となる。ガラスと基材の摺動による準準化や成形の過程でのガラスの粘度上昇も考えると 100 nm 以下のレベルに収斂することが窺え、表1の結果も受け入れ易い。

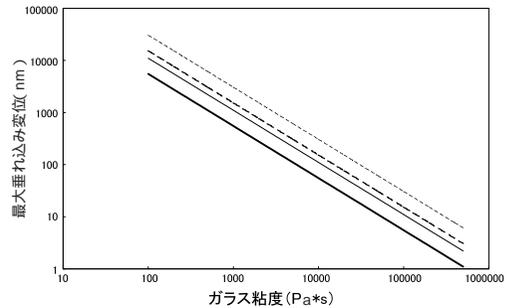


図4 蒸気排出溝上の最大垂れ込み変位の推算値
 細鎖線：溝幅 5 mm，ガラス/基材速度差 15 cm/s
 太鎖線：溝幅 5 mm，速度差 30 cm/s
 細実線：溝幅 3 mm，速度差 15 cm/s
 太実線：溝幅 3 mm，速度差 30 cm/s
 ガラス肉厚：3 mm

上記は一例であるが、これら種々の問題の切り口として、マクロの流動・変形とミクロの流動・変形とがあり、また表面の波(例えば Kelvin Helmholtz の波)とバルクのうねり・変形とがある。更には高温のニュートン流体的な状態とより低温の(粘)弾性体的な状態とがある。紙数の関係で詳細を述べられないが、筆者らはこれらを一定の視点から取り扱い、微視的にも巨視的にも均一・平坦な板ガラスを得る条件出しや技術開発のコンセプトを確立しつつある。

5. アクアフロート法の特徴と課題

アクアフロート法は、省エネルギー・省資源プロセス、小型で簡便な装置、クリーンプロセス、低生産コスト・高生産性、製品の寸法や品種への対応自由度、多様な応用の可能性、製品の表面品質が高い、等の特徴を発揮する可能性を秘めている。

一方、課題としては、その完成・実用化には巨視的な平坦性や肉厚均一性の実現、堅牢な技術としての確立に必要なエンジニアリングデータの蓄積、長期稼動に対する装置等の耐久性確保、アクアフロートの特徴に相応しい徐冷技術の開発が必要であって、それらの技術開発の根底をなす原理的・科学的な解明や推算も重要である。

6. おわりに

アクアフロート法は開発途上の技術であり、その開発・完成には一定の資源が必要であり、また当然リスクもある。

これらの資源やリスクを産学官の協力の下に分け合って、アクアフロート法が実社会で有用な技術として受け入れられるようになることを

切望している。旭硝子で生まれ、産総研で保育され、我が国の産学官の協力によって成長し、環境、エネルギーや生産コストの諸点から合理的な新しい技術として社会に貢献できる姿となることを心から念願して本稿を終える。

7. 謝辞

アクアフロート法の開発には、これを支え、協力して戴いた旭硝子の方を始め、非常に多くの方のご支援とご指導を戴いてきた。紙数の関係でお名前を挙げる事ができないが、全ての方に心からの感謝の念を捧げる次第である。

引用文献

- 1) G. Kojima, K. Matsumoto, O. Sakamoto, Y. Yamamoto, M. Kawamoto, J. Non Cryst. Solids 292 (2001) 50
- 2) G. Kojima, K. Okuyama, J. Non Cryst. Solids 345 & 346 (2004) 762
- 3) L. R. Perderson, D. R. Baer, G. L. McVay, K/F/Ferris, M/H/Engelhard, Phys. Chem. Glass 31 (1990) 177
- 4) K. Okuyama, T. Kishi, S. Mori, Y. Iida, Y. Shiraish, G. Kojima, Journal of Chemical Engineering of Japan (in press)