



大陽日酸
The Gas Professionals

大陽日酸技報

TAIYO NIPPON SANZO Technical Report

創刊40号記念号

No.40 (2021)



自励振動式酸素富化バーナ「Innova-Jet® Swing」



製鋼用高速酸素バーナランス「SCOPE-JET®」

<目次>

■総説

大陽日酸における酸素燃焼技術開発 p 1

■技術報告

量産型 HVPE 成膜装置向け GaCl₃ 供給装置の開発 p 16



■技術紹介

ミキシングカラムのシミュレーション技術 p 22



多重周回飛行時間型質量分析計を用いた酸素同位体分析 p 26



電気炉製鋼向け高効率酸素制御システム「SCOPE-JET® SCAN」 p 28



レーザ溶接による真空封止製法 p 30



Removal of Ultratrace TOC in Inert Purge Gas Using
NANO-CHEM® INX-Plus Purifier p 33



■システム紹介

クラウド HPC システムの利用 p 36



ラベル付試薬瓶の液中異物検査システム p 38



WeTrack:New Cylinder Management System p 39



■商品紹介

溶接可視化・監視カメラ 新「サンアーケアイ」 p 43



次世代医療ガス残量監視システム Term-3 p 45



BS001 型液面計（LGC 用液面センサー・表示器） p 46



長寿命 LPG 用中圧ガス切断火口「3051 II」 p 48



金属 AM ソリューション 3DPro® 商材紹介 p 49



大陽日酸における酸素燃焼技術開発

Development of oxy-fuel combustion technologies in TNSC

小林 伸明*

KOBAYASHI Nobuaki

当社の酸素燃焼技術は、1970年に米国より酸素バーナを技術導入することより始まり、その目的は時代と共に大きく変遷してきた。当初は工業炉の増産への利用、その後、省エネルギー、環境対策、さらに、近年ではカーボンニュートラルへの貢献と変革している。この様な状況のもと、当社が50年間にわたって開発してきた主要な酸素燃焼技術を紹介し、今後、これらの技術をベースにどのように展開すべきかを述べる。

Our oxy-combustion technology began with the introduction of oxy-fuel burner from the United States in 1970, and its purpose has changed significantly with the changing times. Initially, the purpose was to increase production by using it for industrial furnaces, then to save energy and environmental measures, and in recent years it has changed to contribute to carbon neutrality. Under these circumstances, this paper introduces the major oxygen combustion technologies that we have been developed over 50 years, and describes how they should be developed based on these technologies in the future.

1. はじめに

産業における酸素の利用は、鉄の溶接、溶断から始まった。日本産業界において、酸素バーナが本格的に採用されるようになったのは、1970年初頭からである。当時は、高度成長時代の末期であり、鉄スクラップの溶融再生用電炉の補助バーナに代表されるように、従来の工業炉に酸素バーナを併用することで生産性を向上させ、増産へ寄与することが目的であった。

しかし、その後の第一次、第二次石油ショックを境にして日本の産業は低成長時代に入る。それと同時に石油が高騰し、酸素バーナの役割も増産から省エネルギー、省コストへと変化した。

1990年代に入ると化石燃料の世界的な消費量の増大に伴い、二酸化炭素の排出による地球温暖化、窒素酸化物による酸性雨の問題と、地球上の限られた資源を有効に利用するリサイクル問題等が提起された。それと共に酸素燃焼技術の役割も省エネルギーに加え、環境問題への貢献へと変革していった。また、1997年の京都議定書、2015年のパリ協定により、温暖化効果ガスの削減が重要な課題となり、更なるエネルギー効率の向上、化石燃料から再生可能エネルギーへの転換な

ど、環境問題が産業構造に大きな影響を与えるようになって来た。

この様な世の中の動向に応じ、当社は顧客ニーズを的確に捉え開発を進めてきた。本稿では、酸素燃焼の基本的な特徴、約50年にわたって取り組んできた酸素燃焼技術を紹介し、昨今の市場、環境問題を踏まえて今後の展望を論じる。

2. 酸素燃焼の特徴、効果

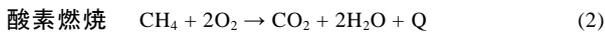
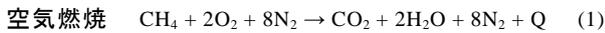
2.1 火炎温度とガス組成

酸素燃焼の特徴を空気燃焼と比較して示す。燃料としてメタンを用いた時の支燃性ガス中の酸素濃度と断熱状態における平衡火炎温度（断熱火炎温度）との関係を Fig.1 に示す。支燃性ガス中の酸素濃度と平衡ガス組成、特に、ラジカル物質の濃度との関係を Fig.2 に示す。これらから、酸素燃焼は空気燃焼と比較して火炎温度が約800K高くなることに加え、高温の火炎中にラジカル物質が大量に含まれている特徴を有することが判る。

メタンの燃焼において、空気燃焼と酸素燃焼の化学反応は Eq.(1) および Eq.(2)で示される。すなわ

* 技監

ち、Eq. (1) および Eq. (2) は、発熱反応である右辺に不活性ガスである窒素を含まない酸素燃焼が、エネルギー的に有利であることを示唆している。



火炎から被加熱物への伝熱形態には、直接的な伝熱である対流伝熱と間接的な伝熱である放射伝熱があり、それぞれ Eq.(3), Eq.(4)で示すことができる。

放射伝熱 $q = \varepsilon\sigma(T_f^4 - T_s^4)$ (3)

対流伝熱 $q = h(T_f - T_s)$ (4)

- q : 熱流束 [W/m²]
- T_f : 火炎温度 [K]
- T_s : 被加熱物温度 [K]
- h : 熱伝達係数 [W/m²K]
- ε : 放射率 [-]
- σ : ステファン-ボルツマン定数 [W/m² K⁴]

酸素燃焼は空気燃焼と比較し火炎温度が約 800K 高くなり、Eq.(3)および Eq.(4)から、強制対流伝熱や放射伝熱の効率向上に大きく寄与することが判る。

また、Eq.(1)および Eq.(2)に示す通り、CH₄の燃焼火炎は CO₂ と H₂O の混合物である。CO₂ と H₂O の混合物は 1800~2300 K で一酸化炭素(CO), 水素(H₂), 酸素(O₂)に解離し、さらに、それ以上の温度では酸素原子(O), 水素原子(H), 水酸基(OH)などの状態に解離する。酸素バーナの火炎温度は 2300 K を超えるため、これらの熱解離が起こる。この火炎がセラミックス粒子等の被加熱物に衝突するとき、火炎の温度が低下し、この時、解離生成物が CO₂ と H₂O になるため解離潜熱を放出する。このため伝熱効率は一層増大する²⁾。

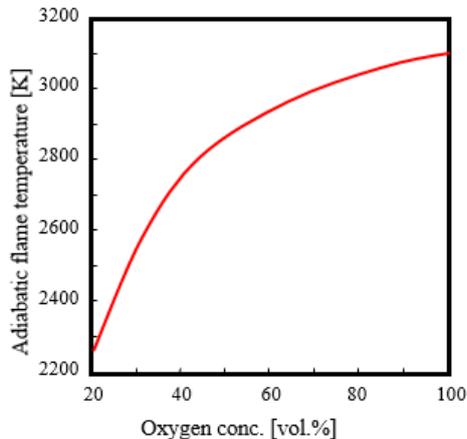


Fig. 1 Relationship between oxygen concentration and theoretical flame temperature

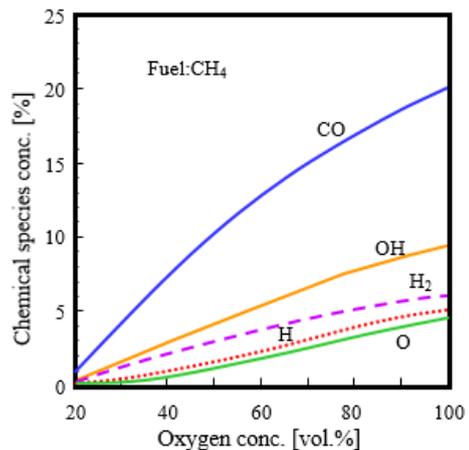


Fig. 2 Relationship between oxygen concentration and chemical species concentration in burnt gas

2.2 燃焼速度

支燃性ガス中の酸素濃度と代表的なガス燃料の燃焼速度との関係を Fig. 3 に示す。酸素燃焼では空気燃焼に比べ、その燃焼速度は3倍から6倍と非常に速くなり、高速な火炎を安定に形成することができる。被加熱物・溶融物に高温で高速な火炎を衝突させることで、高い強制対流伝熱と前述した解離生成物の再結合による潜熱も加わり、効率の高い伝熱が可能となる。また、比較的燃焼速度の低い燃料、例えばアンモニアなども安定に燃焼することができる。さらに、支燃性ガス量を燃料の燃焼に必要な化学量論比に対して増減させた状態で安定な燃焼を維持することができ、燃焼雰囲気酸化、還元雰囲気に制御できるため、使用用途に応じた燃焼特性を形成できる。

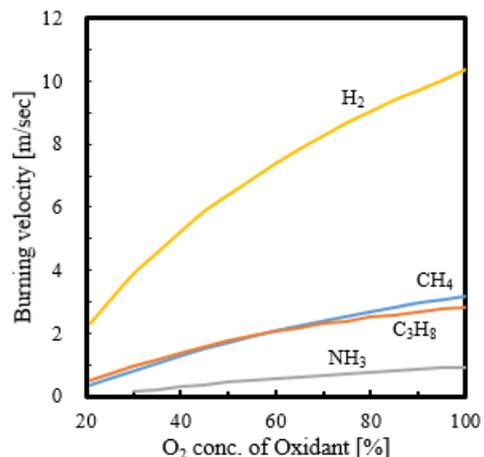


Fig. 3 Relationship between oxygen concentration in combustible gas and burning velocity

2.3 酸素燃焼のエネルギー効率

酸素燃焼では支燃性ガス中に窒素が含まれないため排ガス量も約 1/4 となる。排ガスが持ち去る熱量

が大きく減少し、大幅な省エネルギーが可能となる。

例えば、メタンを燃焼した場合の熱効率を（メタンの発熱量－排ガスの顕熱）／（メタンの発熱量）と定義したときの、排ガス温度と熱効率との関係を Fig. 4 に示す。この場合、熱効率は燃焼場（燃焼炉など）で使用される熱量の割合を示し、被加熱・溶融物への伝熱、炉体の加熱に利用される。

Fig. 4 から、例えば排ガスの温度が 1700K の場合には、その熱効率は空気燃焼で約 40%、酸素燃焼では約 80%にもなる。この場合には効率が 2 倍となるので、エネルギーの消費量は 1/2 で、酸素燃焼により大幅な省エネルギーが可能となる。

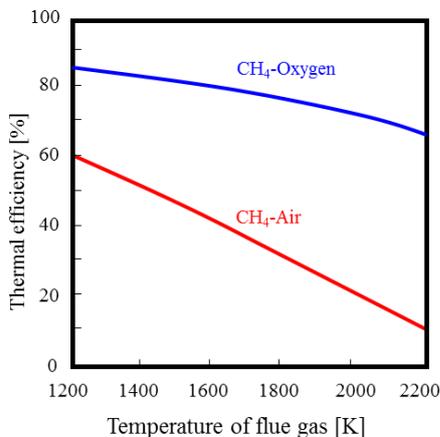


Fig. 4 Relationship between flue gas temperature and thermal efficiency in a furnace

2.4 酸素燃焼の解析

燃焼は、燃料の化学種の化学反応によって生じ、単純な燃料の燃焼速度だけでなく、燃焼場への燃料、支燃性ガスの供給方法の影響を大きく受ける。すなわち、バーナのノズル構造によって、火炎温度、流速、放射強度などが変わり、利用分野に適した火炎特性を有する必要がある。バーナノズル設計へのフィードバックのためにも火炎特性を把握することは重要で、その計測、解析が必要となる。

当社の酸素燃焼技術の開発は、灯油、重油などの石油系の液体燃料、天然ガス、プロパンなどの気体燃料及び微粉炭、チャーなどの固体燃料に対応してきた。また、酸素燃焼は非常に高温の反応場になるため、既存の測定方法を直接利用できない場合も多く、利用分野の燃焼雰囲気に適した計測方法を選択することで、開発を行ってきた。

(1)燃焼場の計測

雰囲気温度の計測は一般的に熱電対などにより

直接温度測定が行われるが、火炎の計測では熱電対素子への放射熱の出入りにより正確なガス温度が測定できない、また、酸素燃焼火炎のように高温の火炎では熱電対の測定可能範囲を超えるなどの課題があった。このため、サクシオンパイロメータを改良して水冷式に変更して測定に利用した。その構造を Fig. 5 に示す。サクシオンパイロメータは雰囲気ガスを吸引しながら熱電対により温度を計測する方法で、放射の影響を除くことができ、また、水冷によりガス温度を熱電対による測定可能な範囲に低下させて計測する。このままでは正しいガス温度とならないので、別途、水冷によるガス温度の低下を、光学的手法を用いた計測機器にて補正した。

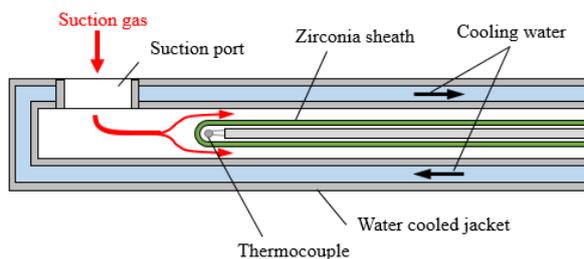


Fig.5 Schematic of the water-cooled suction pyrometer tip

更に詳細な火炎温度分布を得る測定法としては大きく二つに分けられる。一つは、レイリー散乱法、ラマン散乱法、CARS 法、LIF 法などレーザーを用い、多数の局所値を測定して分布を求めるものである。もう一つは、放射法、音速法、ホログラフィー法に CT(Computed Tomography)手法を組み合わせ、投影データから分布を求めるものである。これらの中で測定原理が比較的簡単な放射法を適用選択した。放射法では、H₂O や CO₂ のガス放射あるいは吸収を利用する方法と、すす粒子等の固体放射を利用する方法がある。当社は、この放射法に CT 手法を組み合わせ、火炎温度の二次元分布を測定する方法を開発した。

火炎中のガス流速の測定では、燃焼する燃料種によらず主に水冷式のピトー管を火炎中に直接挿入することにより、火炎各部の流速を測定した²⁾。

一方、液体燃料の燃焼は噴霧燃焼となるため、燃料の微粒化に伴う液滴の直径、分散などが燃焼状況に大きな影響を与えており、これらはバーナノズル設計に重要なパラメータとなる。このため、燃料の噴霧状況を、光学的手法を用いて測定した。噴霧測定法として、従来、高速度投影法、液浸法、レーザー回折法、ホログラム法などが用いられてきたが、局

所的な噴霧挙動や噴霧の時間的変動をとらえる場合には限界があるため、レーザーを用いた位相ドップラー法(PDA:Phase Doppler Anemometry)を用いた^{3,4)}。

PDA法の利点として、以下の2点が挙げられる。

- (1)非接触測定であるので場を乱さない
- (2)高空間・高時間分解能測定が可能である

PDA法は、レーザードップラー流速計(LDV:Laser Doppler Velocimeter)の原理を応用したものである。この原理とは、流体中に浮遊する粒子にレーザー光をあてることで、粒子から散乱される光がドップラー効果により粒子の移動速度に対応した周波数の変化を受け、この周波数の変化を検出することにより粒子の速度を求める方法である。

最適な燃焼方法を提供するバーナを開発するに当たっては、燃料の噴霧性状を把握することは非常に重要である。

さらに、工業炉等の使用場面を想定した場合に必要な、具体的な火炎燃焼特性を評価する為に、放射熱流束測定と対流伝熱測定を行った。

放射熱流束測定には、 2π ファーンセラジオメーターを用い、大気解放もしくは炉内燃焼時の火炎からの放射熱流束分布を測定し、バーナ設計の妥当性評価や使用場面への適性を判断した。対流伝熱測定には、Fig. 6に示す冷却水を流通させたCuパイプを組み合わせた水冷盤を製作し、水冷盤に火炎を衝突させた際の水温の変化から、伝熱量を測定する方法を用いた⁵⁾。

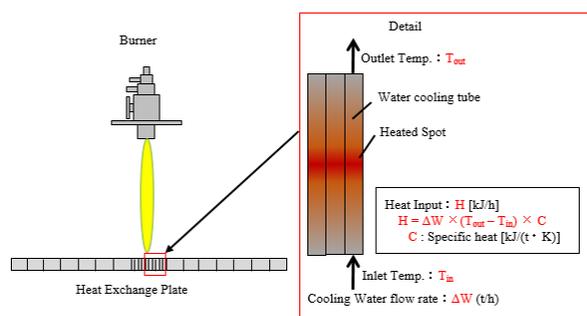


Fig.6 Experimental equipment for measuring heat transfer distribution

(2)燃焼場の解析

バーナの開発は、必要とする燃焼状態を得るために、設計、製作、燃焼試験を繰り返して進めている。また、工業炉に適応させるには、事前の手掛かり試験、実炉での試験などの手順を踏み、また、実炉では操業中の炉での試験となり、リスクを伴う。このため、開発のスピードアップ、実炉へのスムーズな適用、炉の設計へのフィードバックなどの目的で、

数値シミュレーションを活用してきた。

ガラス溶融炉、金属加熱炉、バーナ単体など、種々の分野で利用してきたが、代表的な例として、ガラス溶融炉へ酸素燃焼を適用した場合のシミュレーションについて、炉内温度分布をシミュレートした例をFig. 7に示す⁶⁾。この解析コードは当社独自で開発した。開発当時は酸素燃焼に供することのできる汎用コードが無かったためである。現在ではいくつかの汎用コードを利用して、アプリケーション開発に利用している。

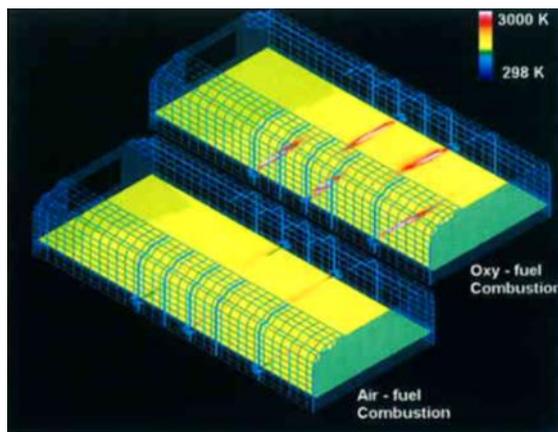


Fig. 7 Temperature distributions in the glass furnace

3. 酸素燃焼技術の取組み(歴史)

当社は、1970年に米国 Air Reduction 社から酸素バーナの技術を導入した。この酸素バーナは、燃料となる重油と酸素をノズル先端に噴出し、拡散混合燃焼させる方式で、空気バーナと共に溶融炉や焼結炉に取付け、炉の生産性を高めるのが役割であった。米国ではアルミニウムの溶融に使用するケースが多かったが、国内では主にスチールスクラップ電気炉の省エネルギー用として使用された。その他、アルミニウム溶融炉、耐熱セメント溶融炉、アルミナの焼結用キルン等に使用された。しかし、時代の変遷とともにその用途が多様化した為、1975年から当社独自の開発に取り組んだ。

1976年には、当時の労働省産業安全研究所と共同でポリ塩化ビフェニール(PCB)の燃焼分解技術に取り組み、補助燃料なしにPCB自身を燃料としてその分解率として99.99999%を達成した⁷⁾。本バーナは、一般の重油等の燃料を用いても高温・高速の火炎が得られるために、酸素バーナ「スーパー OFB-L型」として商品化した。本技術が、当社の酸素燃焼技術の原点であり、Fig. 8(次頁)に示すとおりその後の50年に続く技術開発の礎となっている。

技術開発	キーテクノロジー	1970	1980	1990	2000	2010	2020
技術導入		○					
PCB分解	高速・高温火炎形成	←	→				
火炎溶射	火炎中への粉体搬送		←	→			
アルミ製錬酸素ランス	酸素予熱		←	→			
亜鉛製錬酸素ランス	微粉コークス吹込		←	→			
鉛溶鋳OFB利用	OFB配置最適化		←	→			
Fe-Ni酸素ランス	鋳石中の燃焼技術		←	→			
微粉炭-高温酸素バーナ	高速・高温火炎形成		←	→			
ガラス溶解用バーナ	高放射伝熱化		←	→	→		
シリカ球状化	火炎形状制御		←	→	→		
電炉ダスト処理	火炎中の粉体大量処理		←	→	→		
金属溶解NSR	高効率・高歩留		←	→	→		
鑄鉄溶解回転炉	高効率・高歩留		←	→	→		
飛灰溶融バーナ	火炎中粉体処理		←	→	→		
廃棄物部分酸化	燃焼制御		←	→	→		
SCOPE-JET	超音速酸素噴流		←	→	→	→	
ガラス気中溶解バーナ	火炎中伝熱効率向上		←	→	→	→	
Innova-Jet	振動燃焼・低NOx		←	→	→	→	
Innova-Jet Swing	自動振動・広範囲加熱		←	→	→	→	
アンモニア・水素燃焼	燃料対応		←	→	→	→	←

Fig. 8 History of oxy-combustion technologies developed by TNSC

Fig. 9 に各技術の適応先を示す。当社は、金属分野を主体にガラス、エネルギー、廃棄物分野などへの適応に取り組んできた。

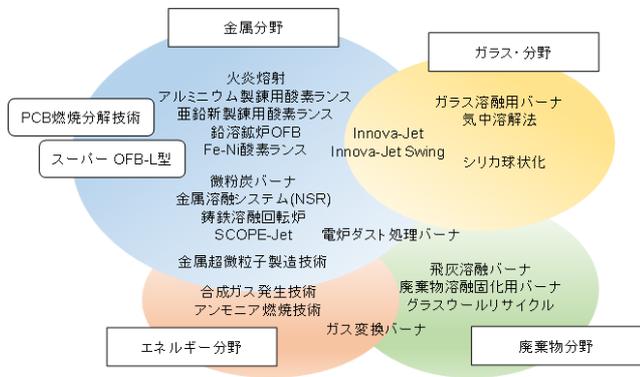


Fig. 9 Oxy-combustion technology initiatives

1980年代に入ると、当社は酸素燃焼を利用した様々な応用技術の開発に取り組み始めた。特に、金属分野では新規取組みを活発に行った。「火炎溶射」は転炉の炉壁を熱間で補修する目的で開発した技術である。LPG-酸素火炎中に粉体耐火物を投入し、火炎中で溶融させ炉の損傷部に高速で溶着させる。この方法による補修層は、従来の湿式によるものと比べ、5~7倍の耐用性が確認された⁸⁾。

「アルミニウム製錬用酸素ランス」は、アルミナを直接還元してアルミニウムを製造する溶鋳炉の羽

口に、1073~1273Kの高温酸素を吹き込む技術である。その開発において、高温酸素発生プロセスの基礎技術と超高温雰囲気中に耐用できる水冷ジャケット技術を確立した^{9, 10)}。「亜鉛製錬用酸素ランス」は溶融還元用の原料鋳石とコークスを高速の酸素噴流に乗せて炉底の溶融体に吹き込むインジェクションランス（酸素噴流：マッハ数1~1.5）であり、その後の超音速酸素燃焼技術の開発の原点となっている。「鉛溶鋳炉 OFB」は溶鋳炉羽口へ酸素バーナを設置することで、鉛溶鋳炉におけるコークス原単位の低減と炉底の未溶融部を溶融する応用技術である。また、「Fe-Ni 酸素ランス」はニッケル含有鋳石を溶融還元する電気炉における熱補償用として酸素バーナを使用する技術である。高温鋳石の中に酸素バーナを約2m挿入して効率よく燃焼させる技術と、高温の粒状鋳石の流動によるバーナの水冷ジャケットの摩耗対策及び水漏れ対策の技術を確立した¹¹⁾。

同時期に、オイルショックから石油代替エネルギーの検討が開始され、当社は埋蔵量が豊富な石炭の燃焼技術の開発に着手した。予熱した高温の酸素を用いることにより、微粉炭を重油-酸素バーナと同等の燃焼特性を有する「高温酸素を用いた微粉炭バーナ」を開発し¹²⁾、続いてその応用として、酸素バーナのみを用いて鉄スクラップを溶融する「金属溶融システム (NSR)」の開発を行った¹³⁾。本技術

開発では、酸素バーナによる鉄スクラップの熔融技術に加え、製錬の基礎技術を習得し、その後の鉄鋼分野へのアプリケーション開発に生かした。

金属分野では、さらに、鉄スクラップを熔融するアーク式電気炉 (EAF) 向けに、効率向上、電力代替を目的とした「高速酸素バーナランス SCOPE-JET」を、加熱炉、取鍋などの高効率予熱向けに「Innova-Jet」を開発して市場に投入した。これらについては後述する。

1990年からは、技術開発の方向性を、酸素バーナ単体の開発から、市場に特化した「アプリケーション」の開発へと切り替えていった。特に、京都議定書の発効による、世界的な二酸化炭素の削減に対する意識の高まりと、PSA方式酸素製造装置の登場による酸素価格の低下が、それまで酸素燃焼の導入が盛んであった金属分野に加え、ガラス、セラミックス分野にも、その利用のすそ野を広げていくこととなった。それまでターゲット市場となっていた金属分野においては、火炎のガス速度が速い対流伝熱型の酸素バーナが主に用いられていたため、燃料と酸素の混合を促進し、燃焼速度を高めて火炎温度を上昇させることを目的とした開発を行ってきた。しかし、ガラス熔融炉においては、バーナからの放射伝熱が重要となる。そこで、放射伝熱を高める方法として火炎中のすすの発生量及び滞留時間に着目し、液体燃料の微粒化方法及び、酸素の吹き込み速度を最適化した「ガラス熔融用バーナ」を開発した。この技術により、酸素燃焼をガラス熔融炉に適用することで、省エネルギー、低NOx、高品質化を達成した^{6,14)}。

前述した「火炎溶射」は、高温の酸素火炎中で、セラミックス粒子を加熱・熔融する技術であり、これは後述する「シリカ球状化装置 CERAMELT」の基礎技術となった。CERAMELTは粉体供給から熔融処理、捕集まで一連のシステムで構成されている。本技術は、シリカのみならずアルミナ、フェライト、ガラス粉等電子材料などの熔融に展開した¹⁵⁻¹⁸⁾。その他にも火炎中で粉体を処理する技術として、焼却炉から発生する飛灰を処理する「飛灰熔融バーナ¹⁹⁾」、電炉で発生するダストを熔融する「廃棄物熔融固化用酸素バーナ²⁰⁾」、断熱材に使用されるグラスウールを熔融リサイクルする「グラスウールリサイクルシステム²¹⁾」などに応用展開し、産業廃棄物分野での実績を上げてきた。

また、最近では、前述したガラス業界においても革新的ガラス製造技術「気中溶解法」の開発が進め

られている²²⁾。この開発における重要な要素技術の一つとしても、ガラス原料粉体を酸素燃焼火炎中に投入し、高効率で加熱・熔融する酸素バーナ技術が揚げられており、酸素燃焼火炎を利用した粉体処理技術の可能性が拡大している²³⁾。

廃棄物分野ではエネルギー回収のためガス化熔融炉が実用化された。当社は、酸素中で燃料の燃焼速度が速くなり酸化還元制御が容易となる特性を利用して、廃棄物の熱分解ガス、熱分解オイル、チャーを部分燃焼して、水素、一酸化炭素を発生させる「ガス変換バーナ」の開発を行った²⁴⁾。さらに、火炎中で高温の還元雰囲気形成できることから、金属化合物を火炎中で還元処理することにより、金属超微粒子を製造する「金属超微粒子製造技術」の開発へ応用展開した。本技術はニッケル、銅などの酸化物を100nm以下の超微粒子とすることができるため、積層セラミックスコンデンサ、導電性ペースト向けとして期待が大きい²⁵⁻²⁷⁾。さらに、これらの燃焼制御技術をもとに、天然ガスを部分酸化して合成ガスを得る技術の開発を行った²⁸⁾。

以上のように、当社は各分野からのニーズを的確に把握し、それらを開発へフィードバックし、市場に対応する手順で酸素燃焼技術の深化を図ってきた。

4. 主な酸素燃焼技術

前項では、酸素燃焼技術開発の変遷について述べた。本項ではそれらの中でキーとなった技術について、詳細に説明する。

4.1 高温酸素を用いた微粉炭バーナ

従来、酸素燃焼に用いられる燃料は、灯油、重油等の液体燃料と、LPG、水素等の気体燃料であった。その後、オイルショックを契機に石油代替エネルギーの観点から石炭が見直されるようになった。しかし、石炭は固体であり、液体燃料・気体燃料に比べると燃焼速度が遅く、スチールスクラップ等の金属熔融など、高温の火炎を必要とする用途には不向きであった。

当社は、この燃焼性が劣る点を、予熱した高温酸素を用いることにより燃焼速度を高め、高温の火炎を得ることで解決できるのではないかと考えた。そこで、高温酸素発生プロセスの開発、高温酸素に用いる金属・セラミックス材料の選定と耐久性試験、微粉炭の基礎燃焼特性の把握²⁹⁻³¹⁾および微粉炭酸素

バーナの開発¹²⁾を進めた。

微粉炭燃焼規模 150kg/h において、酸素予熱温度の燃焼率に及ぼす影響を Fig.10 に、火炎温度に及ぼす影響を Fig.11 に示す。Fig.10 から酸素の予熱温度が高くなるとともに燃焼率も高くなり、酸素予熱温度 1073K の場合、燃焼率はノズルからの距離 0.5m の位置で 0.75、1.0m の位置で 0.97 となった。また、Fig.11 に示すように、常温の酸素による火炎温度 2500K に対し、酸素を予熱することにより 2900K 以上の高温火炎が得られることを見出した。

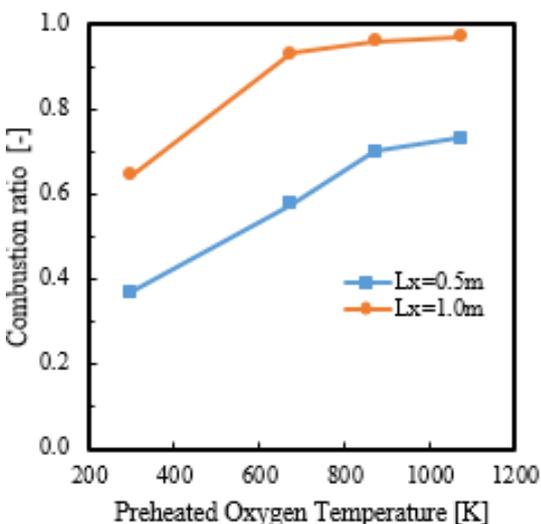


Fig.10 Effect of oxygen preheated temperature on combustion rate

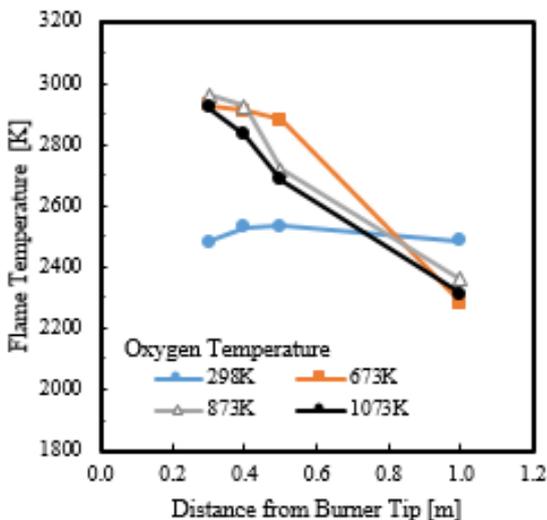


Fig.11 Effect of oxygen preheated temperature on flame temperature

これら結果を基にスケールアップを行い、高性能な微粉炭バーナ（微粉炭 500kg/h、酸素 750Nm³/h）を開発した。必要な酸素予熱温度は微粉炭の燃焼規

模により異なり、570~1070K の範囲である。

本技術は、微粉炭を、高温酸素を用いて安全に、効率的に燃焼する技術として関連業界、学会等で高い評価を受け、次項で示す金属溶融技術の基盤となった。また、酸素予熱方法に関し、熱交換による間接加熱方法、酸素中で燃料を燃焼して直接酸素を加熱する方法などを開発し、酸素予熱の基礎技術を確立した¹²⁾。

4.2 金属溶融システム「NSR」

日本の粗鋼生産量の約 30%が、鉄スクラップをリサイクルして生産されている。この大部分は電気を利用したアーク式電気炉（EAF）で溶融再生されており、非常に多量の電力を消費する。

電気は高質なエネルギーで利用しやすいが、発電時に投入されたエネルギーをベースに考えると、鉄スクラップの有効熱効率は約 25%と低くなる。当社は通商産業省（当時）の補助事業で、2800K 以上の高質なエネルギーが得られる酸素燃焼のみで直接鉄スクラップを溶融再生する基礎技術を確立した³²⁻³³⁾。

本技術は、酸素バーナに投入した熱の 50~60%が有効に利用されるプロセスであり、大幅な省エネルギーが可能となった。

この酸素バーナのみで鉄スクラップを溶融再生する炉の基本構造を Fig.12 に示す。溶融再生炉は、溶融部、湯溜部および保持炉から構成されており、それぞれの部位には複数の酸素バーナが設けられている。燃料としては、気体、液体、固体燃料が状況に応じて選択できる。

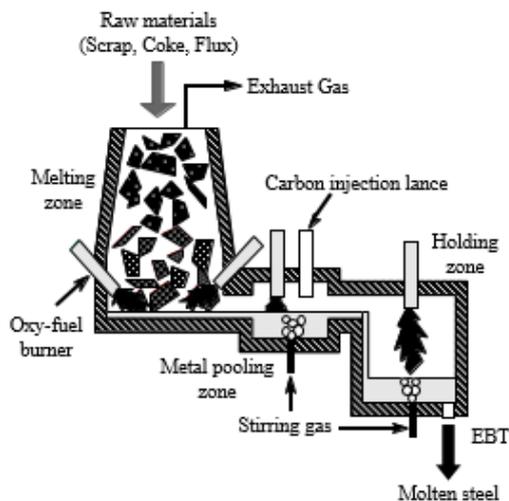


Fig.12 Schema of NSR process

熔融部炉頂より副資材とともに装入された鉄スクラップは、炉下部に設けられた複数の酸素バーナで連続的に熔融され、湯溜部、保持部へと流れ込む。保持部では一時的に溶鋼が保持され、製錬・昇温され 1870K 以上で間欠的に出鋼される。湯溜部と保持部より発生する全ての燃焼排ガスは熔融部の鉄スクラップ層を通過するため、熔融部の炉頂から出る排ガス温度は 500~600K と低く、熱効率の高いプロセスとなっている。パイロット規模の熔融能力 6t/h で、本プロセスの熱効率、炭素 (C)、リン (P) などの成分の制御性、ダスト排出特性などを調査した。その結果、一般的な EAF と比較すると約 40% の省エネルギーを達成したことが判った (Fig.13)。

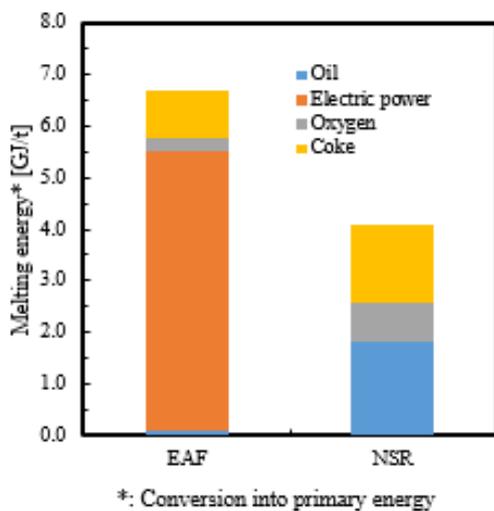


Fig.13 Comparison of melting energy

当社が考案した新プロセスは連続式であったため当時のニーズにマッチしなかったこと、耐火物の耐久性など開発要素が残っていたことから、実用化までは至らなかった。しかしながら、本開発から得られた知見は、その後の電炉分野への応用に生かすことができた。

4.3 高速酸素バーナランス : SCOPE-JET

当社は、金属熔融で培った技術を基に、鉄スクラップの熔融再生用電炉向けの省エネルギー技術として、超音速の酸素ジェットを形成するバーナランス SCOPE-JET を開発した³⁴⁻³⁷⁾。SCOPE-JET は、酸素燃焼バーナと、酸素を溶鋼に吹き込むランスの機能を併せ持つバーナランスである。

Fig.14 に超音速酸素噴流の概念図を示す。本ランスの特徴はシンプルなノズル構造にある。きわめて簡易なノズル構造で、超音速酸素ジェットとその周囲に安定した火炎を形成でき、さらに超音速酸素

ジェットの速度および酸素濃度の減衰を大幅に抑制することができる。

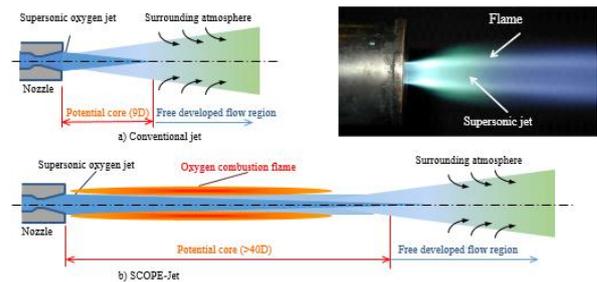


Fig.14 Schematic diagram of supersonic oxygen jet

SCOPE-JET は、2003 年より電炉の補助熔融技術として市場展開した。従来の助燃バーナと異なり、電炉の製鋼プロセスにおいて、Fig.15 に示すように鉄スクラップが投入された直後の「熔融期」では酸素バーナとして機能してスクラップ熔融を促進させ、スクラップが溶け落ちた「精錬期」では酸素ランスとして機能する。その結果、電炉製鋼プロセスの生産性向上と、エネルギー原単位削減に大きく寄与することができた。

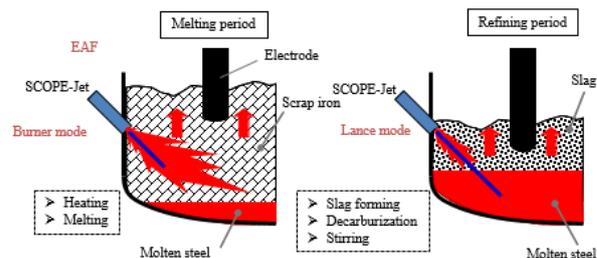


Fig.15 Schematic diagram of SCOPE-JET operation in electric arc furnace

SCOPE-JET は、燃料として都市ガス、LPG 等のガス燃料、灯油、重油等の液体燃料に加え、コークス炉ガス (COG: Cokes Oven Gas) 等の低圧・低カロリー燃料にも対応している。また、酸素ジェットの噴出速度も、開発当初はマッハ数 1.5 であったが、現在ではマッハ数 2.0 まで性能向上し、精錬期の酸素ランスとしての機能を強化した。

4.4 超低 NOx 酸素富化バーナ Innova-Jet

高温の加熱炉に酸素富化燃焼を適用する場合、炉内の温度上昇に伴い生成される窒素酸化物 (NOx) を抑制することが課題となる。この課題を解決したのが、酸素富化燃焼時において NOx を大幅に低減する酸素富化バーナ Innova-Jet である³⁸⁻⁴¹⁾。本バーナは、酸化剤中の酸素濃度と酸素比を周期的に変化さ

せるという当社独自の振動燃焼を用い、通常の酸素富化燃焼と比較して NOx の排出量を 1/20 まで低減した (Fig.16)。また、支燃性ガスの流量を周期的に大きく変動させることにより、炉内ガスの攪拌が行われ、伝熱効率も約 10% 向上した。本技術は取鍋予熱等に適用され、30~40% の燃料削減効果が得られた。

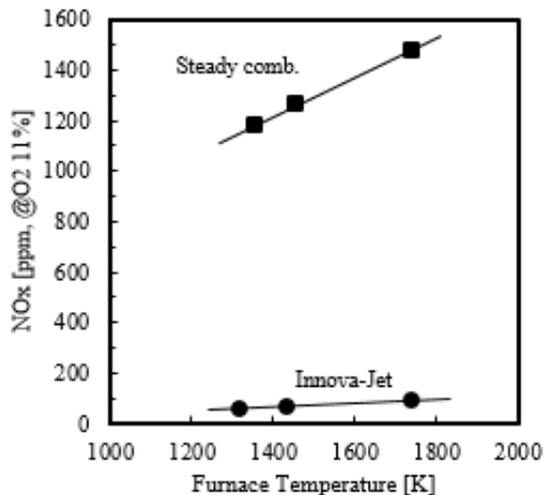


Fig.16 Comparison of NOx emission characteristics between conventional oxygen-enriched combustion and Innova-Jet

酸素燃焼や酸素富化燃焼は、排ガス量の低減で熱効率を向上できる。その一方で、高い火炎温度により局所的な高温が生じやすく、温度分布を均一に制御する技術が求められる。この課題を解決すべく、当社は自励振動現象を利用した Innova-Jet Swing を開発した⁴²⁻⁴⁵⁾。自励振動現象とは、流体が付近の壁にそって流れる「コアンダ効果」に、流体を壁から引きはがす力を励起する特殊なノズル構造を組みわせることで、外部からの操作なしに自発的に流体が振動する現象である (Fig.17)。この現象をバーナ火炎に応用することで火炎の向きを周期的に変化させることができ、加熱領域を拡大できる。一例として、火炎が左右に振動する様子を Fig.18 に示す。また、本バーナでは機械的な駆動部を必要としないためシンプルな構造となり、メンテナンス性にも優れている。

適用対象の一例として、タンディッシュ*予熱において、40%酸素富化の運転条件で空気燃焼と比較し、燃料使用量を 40% 削減できることを確認した。

*タンディッシュ：連続鋳造機で取鍋から鋳型に注がれる溶鋼を途中で一時受け止め、介在物を更に取り除く受け皿。

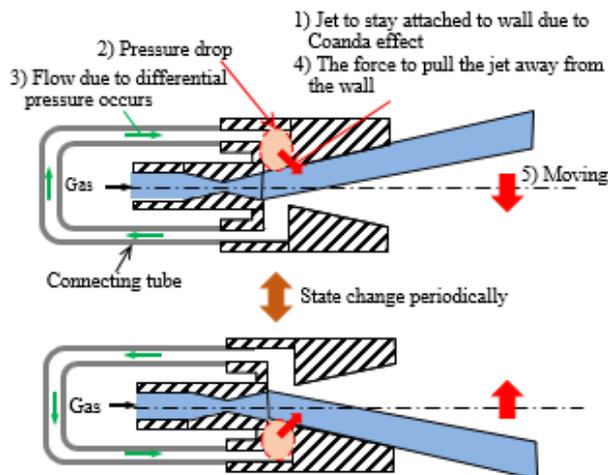


Fig.17 Schematic diagram of self-induced oscillation nozzle



Fig.18 Combustion state of self-induced oscillation burner

4.5 シリカ球状化技術 CERAMELT

本技術は、前述した火炎熔射補修技術を応用し、酸素燃焼火炎の中にセラミックスの粉碎品を投入し溶融処理する技術である¹⁵⁾。

半導体の小型化、高性能化などにより、半導体デバイスは高集積が進んでいる。これに伴い半導体封止方法も変遷してきた。半導体の封止は、外部環境からの保護、強度の付加の観点から行われ、従来、封止材として粉碎溶融シリカをフィラーとして配合したエポキシ樹脂が使用されていた。しかし、集積度の向上に伴い、高密度充填などの目的で、流動性を向上させた球状の非晶質シリカが多く利用されるようになった。

この球状化シリカを得る方法は、高温の酸素燃焼火炎中に高純度シリカ粉を投入し、火炎中で完全に溶融し、ガラス化して球状にするものである。高純度シリカの融点は 1923K と高く、溶融体の粘性が高く完全に溶融して球状化およびガラス化するためには、高温での十分な滞留時間が必要である。当社は、この球状化に適した火炎特性を形成するバーナとシ

システムを開発し、球状化技術を確立した。システムのフローを Fig.19 に示す。

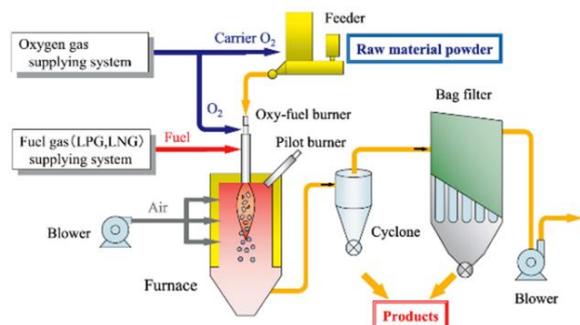
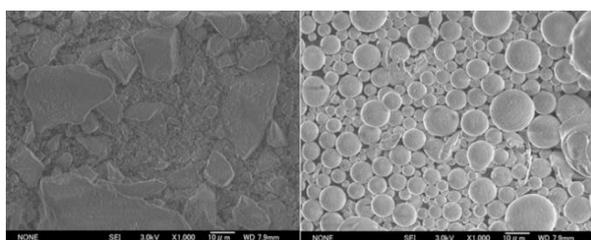


Fig.19 Schematic diagram of apparatus

原料シリカおよび球状化したシリカの形状を Fig.20 に示す。原料シリカは結晶質であり、処理後の球状化シリカのガラス化率は 97%以上と高品位な製品が得られる。



(a) Raw material

(b) products

Fig.20 Pictures of raw material and products

近年、半導体の高度化に伴い、球状化システムは粒径の異なる多種多様な材料への対応が求められており¹⁶⁻¹⁸⁾、開発のスピードアップのために効率的なアプローチが必要となってきた。そこで、当社は数値シミュレーションを利用して酸素火炎内での粉体挙動を予測する技術を開発した⁴⁶⁾。

シミュレーションの一例を Fig.21 に示す。粒径の異なる二種類の原料 (15 μm , 5 μm) について解析を行なうことで、粒子の運動量に起因する分散性の違いが小粒径に対する加熱性能に影響を及ぼす可能性を見出した。これらをバーナ設計にフィードバックした結果、実験との整合性が得られた。当社は数値シミュレーションを用いて酸素燃焼火炎中における粉体の流動および温度挙動を予測する技術を確立した。

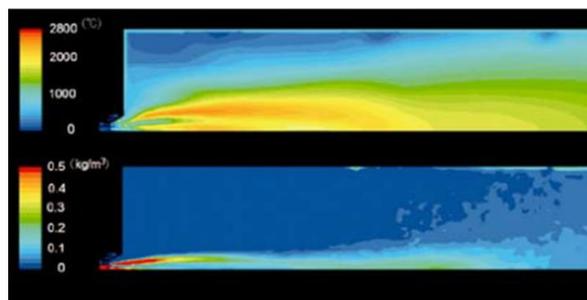


Fig.21 Contour of gas temperature and particle concentration

4.6 ガラス分野向け酸素バーナ

一般にガラス業界では、ガラス原料を大量の燃料を使用して空気燃焼で溶融している。この業界での環境面の主な課題は、省エネルギー、燃焼に起因する NOx 発生の抑制である。加えて空気燃焼は熱効率が低いため、大型の熱回収装置・蓄熱炉が必要とされる。その改築時には、ホウ素や鉛、着色剤や添加材に含まれる重金属で汚染された大量のレンガ・産業廃棄物が発生するので、これらの削減も課題となる。

欧米では、日本に先駆け、主に NOx 発生抑制を目的に空気燃焼から酸素燃焼への代替が行われてきた。欧米の燃料は主に天然ガスであり、液体燃料が中心の日本のガラス業界では、この欧米技術を直接導入することが困難であった。このため環境問題への取り組みに積極的な国内のガラスメーカーが欧米の酸素燃焼への代替技術に注目し、1990 年から当社と重油を燃料としたガラス溶融用酸素バーナの共同開発に取り組み、約 2 年後に実用化を果たした。

ガラス溶融の伝熱形態は主に燃焼火炎からガラス、炉壁への放射伝熱である。この火炎からの放射伝熱能を高めるために、重油の霧化粒径・噴霧方法および酸素の導入方法を詳細に検討し、当社の放射伝熱型酸素バーナ「スーパーOFB-LR」のベースを築き上げた¹⁴⁾。標準型「スーパーOFB-L」と本バーナの火炎状況の比較を Fig.22 に、火炎からの放射熱流束の比較を Fig. 23 に示す。放射型バーナは標準型の 5 倍以上の放射伝熱量を有している。

この放射伝熱型酸素バーナをガラス溶融炉に適用することにより、Table 1 に示す結果を得ることができた。本技術は従来の空気燃焼に比較して、重油の原単位を 40%以上削減し、NOx も 60%減少した。さらに、ガラス品位に大きく影響するガラス中の気泡量も 75%削減することができた。

このような大きな効果を得て、日本で初めての酸素燃焼によるガラス溶融窯が誕生したのである。その後ガラス業界では積極的な酸素燃焼技術の検討が進み、特に付加価値の高いガラス種に導入が進んだ。



Super OFB-L



Super OFB-LR

Fig.22 Comparison of oxy-fuel burner flame

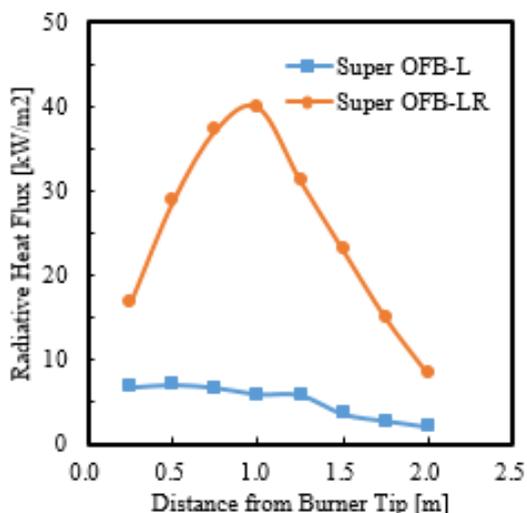


Fig.23 Comparison of radiative heat flux distribution of flames

Table 1 Example of effects of oxy-combustion in a glass melting furnace

	Oxy-combustion	Air combustion
Oil consumption [-]	59	100
Seeds [-]	25	100
NOx emissions [-]	40	100

4.7 合成ガス発生技術

エネルギー源として原油より可採年数が長く、産出国が一部の地域に限られない天然ガスやシェールガスを利用するため、これらのガスから液体燃料を製造する技術 (GTL: gas to liquids) が開発されている。このプロセスでは、天然ガスなどを合成ガス (H₂, CO) に変換する必要がある、その方法の一つに部分酸化法がある。

当社では、天然ガス、プロパンなどの気体燃料を部分酸化し、合成ガスを製造する技術を開発した^{28,47)}。ラボ試験装置のフローを Fig.24 に示す。

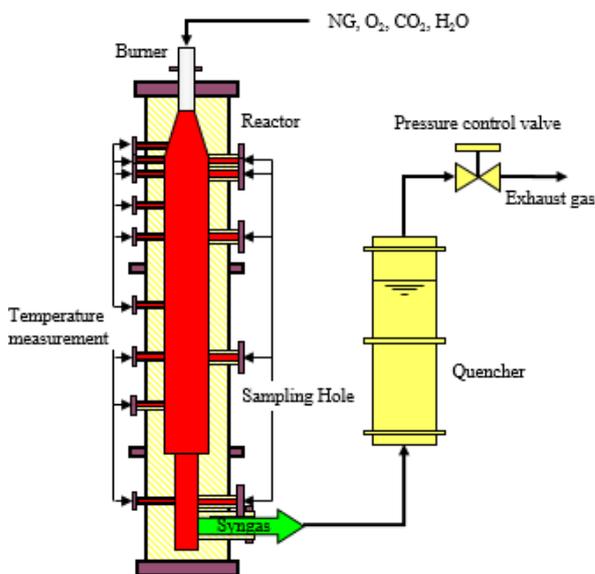


Fig.24 Schematic diagram of test equipment (lab scale)

本装置を用いて、炉内圧力が大気圧から 2.3MPa までの、反応効率、生成する合成ガスの H₂/CO 比の制御性、すすの発生特性、燃焼室負荷などを調査した。炉内の温度分布 (ガス温度、炉内壁温度) の一例を Fig.25 に示す。圧力が高くなるとバーナ近傍でガス温度が高温となり、高圧化により燃焼負荷を高めることが可能となる。得られた合成ガス組成の一例を平衡計算結果と共に Table 2 に示す。一部未反応のメタンが残留しているが、実験値は、この残留メタン量を考慮した平衡計算結果とよく一致しており、プロセス設計の基本データが得られた。この残留メタンは反応炉の下流に触媒を設置することで、分解できることを確認した。

ラボ試験結果を基に、経済産業省のジメチルエーテル (DME) の直接合成プロジェクト⁴⁸⁾において、本技術を合成ガス発生装置へ提供した。本プロジェクトは DME を 100ton/日製造する実証プラントである。このプラントでの合成ガス発生装置は、運転圧

力 2.3MPa において、合成ガス量 14,000Nm³/h (H₂/CO=1.0) の規模となった。当社はこのプロジェクトを通じ、スケールアップ技術と長期安定運転技術を確立した。

なお、本技術は、天然ガスなどの燃料、CO₂、H₂O を原料として合成ガスを発生するもので、回収された CO₂を用いることにより、CO₂リサイクルにも貢献できる。

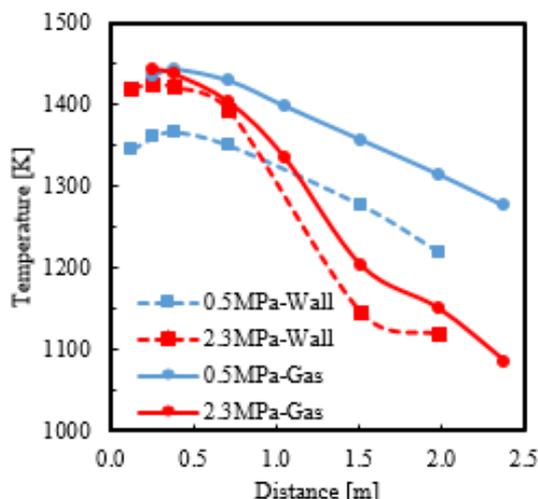


Fig.25 Temperature distribution in the furnace

Table 2 Syngas composition by laboratory test (2.3MPa)

	H ₂	CO	CO ₂	H ₂ O	CH ₄	Temp. [K]
Measured	22.2	28.1	16.2	22.5	6.2	1312
Equilibrium value	22.6	29.1	17.4	24.3	6.6	1310

4.8 アンモニア燃焼技術

酸素燃焼技術は、前述したように大幅な省エネルギーを達成できることから、二酸化炭素の排出量抑制に大きく貢献できる。更なる排出量の削減には、再生可能エネルギーの大規模利用やカーボンフリー燃料の普及が必要である。この代表的なものとして水素があげられるが、その貯蔵や輸送といった供給面において、エネルギー密度を上げるために、液化、高圧の技術が必要となる。このため、エネルギーを水素として含む化学物質（エネルギーキャリア）に変換し、これを消費地まで運搬して貯蔵し、必要な時に最適の形でエネルギーに戻すシステムの構築が考えられている。日本においてはこのエネルギーキャリアとしてアンモニアが注目されている。アンモニアは、従来から肥料原料や汎用化学品原料とし

て大量に使用され、その製造は Haber-Bosch 法として確立されている。沸点が 240K、常温では 0.857MPa で液化するので、水素と比較して液化が容易である。また、工業炉を所有する事業所には一定規模のアンモニア輸送、貯蔵インフラが既に存在するため、炭化水素系燃料代替として用いることで、カーボンフリーの工業炉を構築できる。

当社は、内閣府主導の戦略的イノベーションプログラム（SIP：Cross-ministerial Strategic Innovation Promotion Program）より、アンモニア燃焼炉の技術開発を受託した。アンモニアは構造に N を含有するので、そのまま燃焼すると NO_x を排出する。当社は自社で培った技術を基に、ノズル構造、燃焼方法を最適化することで、現行の環境規制をクリアしながら火炎伝熱強化を達成する技術の開発を行った。さらに、アンモニア混焼による工業炉分野への早期適用を目指し、亜鉛メッキ鋼板製造前処理プロセスにおける燃焼火炎による強制対流伝熱を利用した衝突噴流式脱脂炉及びバーナ装置の開発に取り組み（Fig.26, Fig.27）、実際の亜鉛メッキ鋼板製造工程での実証試験にて、その有用性を確認した^{49,50}。

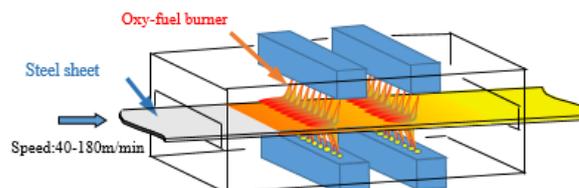


Fig.26 Evaluation test furnace with oxy-fuel burner



Fig.27 Combustion state of ammonia

5. 酸素燃焼の将来展望

酸素燃焼は時代と共に、まず増産技術として利用が始まり、省エネルギー・省コスト技術として、更には環境負荷低減技術として、その役割が変遷してきた。現在では、カーボンニュートラルに、酸素燃焼技術でいかに貢献するかがキーワードとなると考える。

それらは、革新的な省エネルギー技術、二酸化炭素回収およびカーボンフリーエネルギーへの対応である。

5.1 酸素燃焼による革新的な省エネルギー

前述したように、空気燃焼を酸素燃焼に変更することで、燃料の使用量を半分近くに低減できる。これは燃料に化石燃料を利用する場合、二酸化炭素の発生量が半分になることを意味している。また、酸素燃焼専用の炉への変更、廃熱回収とそれによる原料、酸素の予熱などにより、更なる省エネルギーが可能となる。

酸素燃焼では（前述したように）、空気燃焼と比較して 3000K 程度の非常に高温で高質な燃焼場が得られる。温度条件から考えると、例えば高温が必要なプロセス、中温で良いプロセスおよび廃熱回収などを組み合わせ、エネルギーをカスケードに利用することも有効であると考えられる。このためには、新たな要素技術、プロセスの提案、開発が不可欠である。

酸素燃焼技術を実際に利用する場合には、その経済性から酸素の製造に要するエネルギー、酸素の価格を合わせて考慮する必要がある。プロセスから排出される廃熱を酸素製造のエネルギーに利用することにより、省エネルギーおよびコスト低減を達成できるシステムを構築する必要がある^{51,52)}。

この様に、酸素燃焼と他の技術の組み合わせにより、工業プロセスにおいて、更なる省エネルギーが可能となる。

5.2 二酸化炭素回収

化石燃料を酸素燃焼した場合、利用するプロセスから発生する特有のガスを除けば、その燃料の成分によるが、燃料の燃焼後に排出されるガスはほとんどが水蒸気と二酸化炭素である。水蒸気は熱回収プロセスで水として容易に除去できるため、残りは高濃度の二酸化炭素である。これにより、二酸化炭素の回収、再利用、固定化 (CCUS) を行うことができる。また、その他のガスを含む場合は、当社の技術であるガスの分離⁵³⁾、精製技術を利用することにより、CCUS が容易となる。

今後、工業プロセスで使用されるカーボンフリーエネルギーは、水素、アンモニアなどのカーボンフリー燃料と電力が主体となると考える。しかし、多くのプロセスは、エネルギーを一度に変換することは難しく、種々のエネルギーを組み合わせながら (ハイブリッド) 進んでゆくと考える。このため、そのプロセスへのニーズ、課題を的確に捉えて、酸素燃焼技術を提案してゆく必要がある。

6. まとめ

酸素燃焼の基本的な特徴、当社の酸素燃焼技術開発、市場への取り組みを述べた。昨今のカーボンニュートラルへの取り組みにおいて、酸素燃焼技術は省エネルギーに貢献する重要な技術の一つである。前述したように、空気燃焼を酸素燃焼に変更することで、燃料原単位が約 1/2 になり、また、酸素製造時の二酸化炭素の発生を加味しても大幅な省エネルギーとなり、二酸化炭素発生量の削減に大きく寄与できると考える。短期的に考えれば、空気燃焼で実施されている現状のプロセスを酸素燃焼に置き換えるだけでも大幅な省エネが可能である。

同時に、酸素燃焼は水素、アンモニアなどのカーボンフリー燃料にも対応でき、両方を平行して進めてゆくことが、カーボンニュートラルに貢献できると考える。今後、更に技術レベルを向上して、市場ニーズに対応した利用技術開発を的確にかつ迅速に対応して行きたい。

※ **スーパ-OFB**, **SUPER OFB**, SCOPE-JET, Innova-Jet,

CERAMELT は大陽日酸の登録商標です。

参考文献

- 1) 関宏次. 日本酸素における酸素燃焼技術開発の歴史. 日本酸素技報,1996,15,p2-12.
- 2) 今吉照一, 西野正剛. 純酸素バーナ (スーパーOFB) の特性. 日本酸素技報,1983,2,p35-43.
- 3) 鈴木一路, 諏訪俊雄, 飯野公夫. 酸素燃焼において燃料の微粒化特性が燃焼状態に及ぼす影響. 微粒化シンポジウム講演論文集,1997,6,p47-52.
- 4) 飯野公夫, 村上真二, 赤松史光, 香月正司. 高圧下におけるメタン-酸素同軸乱流非予混合火炎の流動場特性に関する研究. 大陽日酸技報,2005,24,p34-40.
- 5) 飯野公夫, 近野直治, 讚井 宏. ガラス溶解用酸素バーナの開発. 日本酸素技報,1994,13,p17-21.
- 6) 岡森克高. ガラス熔融炉内酸素燃焼のシミュレーション. 日本酸素技報,2000,19,p22-29.
- 7) 平野 堯, 今吉照一, 桜井澄雄. ポリ塩化ビフェニールの酸素焼却処理. 日本酸素技報,1985,4,p13-21.
- 8) 諏訪俊雄, 小長谷義明. LD 転炉, コークス炉の溶射補修技術. 日本酸素技報,1984,3,p1-12.
- 9) 諏訪俊雄, 小林伸明, 平野 堯. 日本酸素. 特許第 1905216 号
- 10) 諏訪俊雄, 小林伸明, 平野 堯. 日本酸素. 特許第 1940269 号
- 11) 諏訪俊雄, 小林伸明, 近野直治. フェロニッケル製錬電気炉省電力酸素ランス技術. 日本酸素技報,1991,10,p61-67.
- 12) 三宅博之, 諏訪俊雄, 小長谷義明, 小林伸明, 讚井宏, 國井大藏. 酸素予熱装置を用いた微粉炭バーナーの実用化開発. 日本酸素技報, 1989,8,p33-40.
- 13) 小林伸明, 飯野公夫, 五十嵐弘, 山本康之. 酸素燃焼による金属熔融システム技術の開発 (第 1 報). 日本酸素技報,1995,14,p22-32.
- 14) 飯野公夫, 近野直治, 讚井 宏. ガラス溶解用酸素バーナの開発. 日本酸素技報,1994,13,p17-21.
- 15) 矢嶋尊, 村上伸吾, 三宅新一. 酸素燃焼による酸化物粒子の球状化技術. 日本酸素技報,1998,17,p43-53.
- 16) 村上真二, 鈴木一路, 萩原義之. 高融点材料用球状化システム. 大陽日酸技報, 2009,28,p34-35.
- 17) 三宅新一, 木野村暢一, 鈴木喬. 酸化物粒子の球状化技術と複合材料. 無期マテリアル,1998,5,p612-621.
- 18) MIYAKE,S.; KINOMURA,N.; SUZUKI,T.; SUWA, T.Fabrication of spherical magnetite particles by the flame fusion method.J.Mater.Sci.1999,34,p2921-2928
- 19) 山田進, 金藤鉦一郎, 三宅新一. 飛灰熔融炉に適用する酸素燃焼バーナの開発. 工業加熱,2003,40(2),p23-28.
- 20) 三輪守, 岡本徹夫, 坪倉淳一, 小泉維昭. 大同特殊鋼, 日本酸素. 特許第 3584434 号
- 21) 山本康之, 飯野公夫, 平 博司, グラスウール廃材再原料化装置の開発. 大陽日酸技報, 2004,23,p61-66
- 22) 酒本修, 伊勢田徹. ガラス熔融工程における省エネルギー技術. 伝熱,2010,49(207),p14-18.
- 23) 藤本隆之, 山本康之, 萩原義之, 飯野公夫. 高効率粉体直接熔融バーナの開発. 大陽日酸技報,2012,31,p1-6
- 24) 飯野公夫, 三宅新一, 矢嶋尊. 日本酸素. 特許第 3574967 号
- 25) 大陽日酸. 酸素燃焼による画期的な金属ナノ粒子合成技術を開発. 大陽日酸ニュースリリース. 2014-01-14.
- 26) 櫻本裕二, 五十嵐弘, 藤本隆之, 松村孝之. 酸素燃焼法による金属ナノ粒子製造技術.JETI,2014,62(7),p27-30.
- 27) 藤本隆之, 櫻本裕二, 松村孝之, 五十嵐弘. 酸素燃焼による複合ナノ粒子合成技術の開発. 大陽日酸技報,2014,33,p1-6
- 28) 飯野公夫, 三宅新一, 矢嶋尊, 村上伸吾. 大陽日酸. 特許第 4406495 号
- 29) 小林伸明, 鈴木喬, 諏訪俊雄. 微粉炭単粒子燃焼におよぼす酸素温度・酸素濃度の影響. 石膏と石灰,1994,(250),p13-19.
- 30) 小林伸明, 鈴木喬, 諏訪俊雄. 高酸素濃度中における微粉炭単粒子の燃焼機構. 無期マテリアル,1994,1(253),p33-39.
- 31) KOBAYASHI N.; SUZUKI T.; SUWA T.Combustion Behavior and Surface Characteristics of Pulverized Coal particle. Inorganic Materials,1995,2(255),p115-120.
- 32) 五十嵐弘, 諏訪俊雄, 有賀敬記, 小林伸明, 牧敏道ら. 酸素バーナによる金属連続溶解技術の開発. 日本酸素,NKK.1999,12(1),p135.
- 33) 五十嵐弘, 小林伸明, 中林宏行. 酸素燃焼による金属熔融技術の開発 (NSR Process). 日本酸素技報,2000,19,p30-37.
- 34) 諏訪俊雄, 小林伸明, 五十嵐弘. 日本酸素. 特許第 4077534 号
- 35) 鷺見郁宏, 川畑涼, 菊地良輝, 五十嵐弘, 中林宏行, 小林伸明. 超音速酸素ジェット挙動に及ぼす高温場の影響. 材料とプロセス,2001,14 (4) ,p876.
- 36) 五十嵐弘, 阿部智信, 三宅新一, 鷺見郁宏, 菊地良輝. 高速酸素バーナランス (SCOPE-JET) の開発. 日本酸素技報,2003,22,p7-12.
- 37) 山口雅志, 山本康之, 萩原義之. 高温酸素を利用した超音速酸素バーナランスの開発. 大陽日酸技報, 2019,38,p28-33

- 38) 羽路智之, 飯野公夫, 萩原義之, 山本康之. 超低 NOx 酸素富化燃焼システム「Innova-Jet」. 大陽日酸技報,2011,30,p1-6
- 39) 羽路智之, 飯野公夫, 萩原義之, 山本康之. 超低 NOx 酸素富化燃焼法の開発. 第 48 回 燃焼シンポジウム前刷集, 2010,p566.
- 40) 羽路智之, 飯野公夫, 萩原義之, 山本康之. 超低 NOx 酸素富化燃焼技術の開発. 第 49 回 燃焼シンポジウム前刷集,2011,p396.
- 41) Y.Hagihara,Y.Haneji,Y.Yamamoto and K.Iino.Ultra-Low NOx Oxygen-enriched Combustion System using Oscillation Combustion Method.Energy Procedia,2017,(120),p189.
- 42) 齊藤岳志, 清野尚樹, 山本康之, 萩原義之. 自励振動を利用した対流伝熱型酸素富化バーナの開発. 大陽日酸技報,2016,35,p1-7
- 43) 齊藤岳志, 山口雅志, 山本康之, 萩原義之. 自励振動現象の燃焼機器への適用-自励振動を利用した放射伝熱型酸素富化燃焼バーナ. 第 55 回 燃焼シンポジウム前刷集,2017,p492.
- 44) 山口雅志, 齊藤岳志, 山本康之, 萩原義之. 自励振動現象の燃焼機器への適用-振動周期の影響とその制御. 第 55 回 燃焼シンポジウム前刷集,2017,p494.
- 45) M.Yamaguchi,T.Saito,Y.Yamamoto and Y.Hagihara. Development of the Oxygen-enriched Burner using Self-induced Oscillation. J.Thermal Sci.Eng. Appl.,2019,11,051022-1
- 46) 山本康之, 萩原義之, 北村祐一郎. シミュレーションを用いた酸素燃焼火炎内での粉体挙動の予測. 大陽日酸技報,2008,27,p6-11
- 47) 鈴木 一路, 小林伸明, 山本康之. 大陽日酸. 特許第 4936817 号
- 48) 大野陽太郎, 吉田雅裕, 鹿田勉, 猪越治, 小川高志, 井上紀夫. DME (ジメチルエーテル) の新直接合成技術と利用技術. JFE 技報,(6),2004,p70-75.
- 49)Murai,R.Omori,R.Kano,Y.Tada,H.Higashino,N.Nakatsuka,J.Hayashi,F.Akamatsu,K.Iino and Y.Yamamoto.The radiative characteristics of NH3/N2/O2 non-premixed flame on a 10kW test furnace.Energy Procedia,2017,(120),p325.
- 50) 沼田真明, 松田泰三, 萩原義之, 山本康之. 『アンモニア燃焼炉の技術開発』 衝突噴流式アンモニア混焼脱脂バーナの技術開発. 日本燃焼学会誌,2019,61(198),p326-330.
- 51) 諏訪俊雄, 小林伸明, 三宅新一. 酸素燃焼とその展望. 工業加熱,2002,39(3),p3-12.
- 52) 森 章, 中山広之. スチームタービン駆動 PSA 式酸素製造装置. 日本酸素技報,2001,20,p62-63.
- 53) 足立貴義, 富岡孝文, 長谷川卓也. 二酸化炭素回収型バイオガス PSA 技術. 大陽日酸技報,2013,32,p22-23.



量産型 HVPE 成膜装置向け GaCl₃ 供給技術の開発

Development of GaCl₃ Supply Technology for Mass-Production Halide Vapor-Phase Epitaxy System

内藤 一樹*

NAITO Kazuki

山口 晃*

YAMAGUCHI Akira

清水 裕大*

SHIMIZU Yudai

有村 忠信*

ARIMURA Tadanobu

渡邊 幸喜***

WATANABE Koki

小関 修一**

KOSEKI Shuichi

低炭素化社会実現に不可欠のパワーデバイスでは、電力ロス低減のために電力変換効率の向上が図られており、シリコン (Si) よりバンドギャップやバリガ指数等の材料物性面で優れた炭化ケイ素 (SiC)、窒化ガリウム (GaN) および酸化ガリウム (Ga₂O₃) といった次世代半導体材料の実用化が期待されている。特に Ga₂O₃ は基板を安価に製造可能であり、市場競争力の高いデバイスになると見込まれている。しかし高性能で低価格な Ga₂O₃ デバイスを実現するには成膜コスト低減が課題であり、この解決には高速成長かつ高純度成膜が可能な金属塩化物を原料とする HVPE (Halide Vapor-Phase Epitaxy) 法を用いた量産型 HVPE 成膜装置の実現が必要である。

本稿では、量産型 Ga₂O₃-HVPE 成膜装置の実現に向けて、原料となる三塩化ガリウム (GaCl₃) を供給する GaCl₃ ジェネレータの試作・評価を実施したので報告する。具体的には金属 Ga と塩素ガスによる 2 段階反応を用いて GaCl₃ を生成した結果、GaCl₃ 生成量は量産型 HVPE 成膜装置 (6 inch×7 枚炉) に必要と想定される供給量 (Ga₂O₃ 成膜時においては 7000 μmol/min 以上) を達成したことである。また金属 Ga 充填容器の構造やガス条件の最適化により、金属 Ga と塩素ガスの反応効率を 99%以上に高めることに成功した。

Silicon carbide (SiC), gallium nitride (GaN), and gallium oxide (Ga₂O₃), which have wide band-gap and big Baliga's Figure of Merit compared with silicon (Si), are required to improve the power conversion efficiency of power devices for the low carbon society. Especially, Ga₂O₃ is good material because of low cost substrate can be manufactured. Reduction of the growth cost is a major issue for the spread of Ga₂O₃ devices, and we think that development of a mass-production system using HVPE method with capability of high-speed and high-purity growth is necessary for reduction of the growth cost of Ga₂O₃.

In this paper, we report on the trial production and evaluation of the GaCl₃ generator that supplies metal chloride (GaCl₃) as source material for mass-production HVPE system. As a result of generating GaCl₃ using two-step reaction with Ga metal and chlorine gas, it was confirmed that the amount of GaCl₃ reaches more than 7000 μmol/min required for Ga₂O₃ growth in the HVPE system (6 inches x 7). By optimizing the structure of the container filled with Ga metal and gas flow conditions, we succeeded in increasing the reaction efficiency between Ga metal and chlorine gas to 99% or more.

1. はじめに

我が国の電力消費量は年間 1 兆 kWh に上るが、このうち大きな割合を占めるのは動力、照明、通信機器等で

ある。これらの省エネルギー化を推進するためには、パワーエレクトロニクス技術の発達が必要であり、現在主流の Si 系デバイスに加え、SiC や GaN, Ga₂O₃ 等のワイドギャップ半導体デバイスが注目されている¹⁻⁸⁾。

* R&D ユニット つくば研究所 電子機材技術部 装置開発課

** R&D ユニット つくば研究所 電子機材技術部

*** 大陽日酸 CSE 株式会社 エンジ統括部 設計部

これら次世代の半導体材料の成膜方法としては分子線エピタキシ (MBE) 法, 昇華法, パルスレーザー堆積 (PLD) 法, 有機金属気相成長 (MOCVD) 法, ハライドあるいはハイドライド気相成長 (HVPE) 法などがある。現在, 発光ダイオード (LED) や半導体レーザー (LD) 等の光デバイス, 携帯電話基地局の増幅器向けの電子デバイス製造には主に MOCVD 法が用いられている。近年の IT 社会の急速な普及や省エネルギー化促進のため, 半導体デバイスの高性能化, 低コスト化, 高効率化の需要が高まっており, 成膜方法として Figure 1 に示す GaN 基板製造装置に採用されている成長速度の速い HVPE 法が注目されている^{9),10)}。

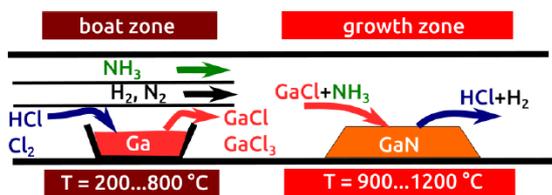


Figure 1 Schematic diagram of conventional HVPE reactor.

HVPE 法は金属塩化物 (GaCl, GaCl₃, AlCl₃, InCl₃ 等) を用いた成膜方法であり, 他の成膜法と比べて原料コストが低い, 高純度成膜が可能, GaN やガリウム砒素 (GaAs) の成膜においては成長速度が速い (100 μm/hr 以上) といった利点がある。一方で, 小口径 (2 inch または 4 inch) 単枚相当のものしか実用化されておらず, 成膜コスト低減のためには大口径 (6 inch または 8 inch) 複数枚対応の量産型 HVPE 成膜装置の実現が不可欠である。

装置の大型化を阻害する要因は, 金属塩化物生成部と成膜部が同じ反応炉内部に共存した原料内部供給方式であることに起因している¹⁰⁾。従来の HVPE 装置において基板の大口径複数枚化に対応させるためには, 石英部材で構成された複雑な金属塩化物生成部やガスノズルも大型化が必要となる。しかし石英部材は加工の観点から大型化は困難であり現実的ではない。そこで金属塩化物生成部と成膜部を独立分離させ, 外部から金属塩化物を供給する外部供給方式が考案されている¹¹⁾。実際, GaCl₃ の固体を外部供給方式で気化供給する HVPE 法により, GaN 成膜の報告がなされている¹²⁾。しかし固体 GaCl₃ は金属 Ga に比べ高価で, 吸湿性が高く原料充填時の水分混入が問題となることから, 量産成膜装置へは展開されていない。また金属 Ga と塩素系ガスの 2 段階反応により GaCl₃ を生成させる従来の GaCl₃ ジェネレータは, 金属 Ga と塩素系ガスの反応が十分ではなく所望の供給量が得られないこと, 横型フ

ローのため反応領域を拡大するとフットプリントが大きくなり装置全体のサイズが大型化してしまうことが課題となっている。量産型 HVPE 成膜装置の GaCl₃ ジェネレータとしては, GaCl₃ の大量供給を可能とする反応の高効率化と, ジェネレータの小型化が求められる。

一方で, HVPE 法による 2 inch または 4 inch 基板上の Ga₂O₃ 成膜および単層構造のデバイスであるショットキーバリアダイオードはノベルクリスタルテクノロジー社にて実証, 製品化されており¹³⁾, 量産化による成膜コスト低減が課題となっている。

そこで Ga₂O₃ の量産型 HVPE 成膜装置の実用化に向けて, GaCl₃ の大量供給および小型化を目的とした GaCl₃ ジェネレータの開発を行った。本稿では, 金属 Ga と塩素系ガスの反応により GaCl₃ を生成する商業用途の GaCl₃ ジェネレータを試作し, GaCl₃ の生成量や反応効率を調査したので報告する。

2. GaCl₃ ジェネレータの開発

GaCl₃ ジェネレータは金属 Ga と塩素系ガス (Cl₂ や HCl) を 800°C 以上で反応させることで GaCl₃ を生成する 2 段階反応方式を採用した¹⁴⁾。1 段階目の反応 (Zone 1) で GaCl を生成し, 2 段階目の反応 (Zone 2) で GaCl₃ を高純度で生成する反応である。

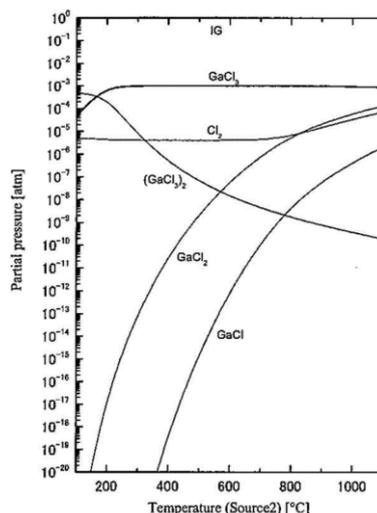


Figure 2 Equilibrium partial pressures of gaseous species in (Ga-Cl₂)-Cl₂ reaction.

Figure 2 に (Ga-Cl₂)-Cl₂ 反応系における反応温度と平衡分圧の関係を示す¹⁴⁾。(Ga-Cl₂)-Cl₂ 反応系では, 広い温度範囲にわたって高純度な GaCl₃ を生成することが可能である。これは Zone 2 に金属 Ga が存在せず, Zone 1 で生成された GaCl が Zone 2 で供

給した Cl₂ と選択的に反応することによる。また GaCl₃ は 200℃程度で安定して存在するため、比較的低温で成膜反応炉に配管で輸送できることが GaCl₃ を使う利点である。

前述した(Ga-Cl₂)-Cl₂ 反応系を用いて開発した GaCl₃ ジェネレータの外観写真と構造を Figure 3 に示す。GaCl₃ ジェネレータの主な仕様を Table 1 に示す。石英管の内部に金属 Ga が充填された容器

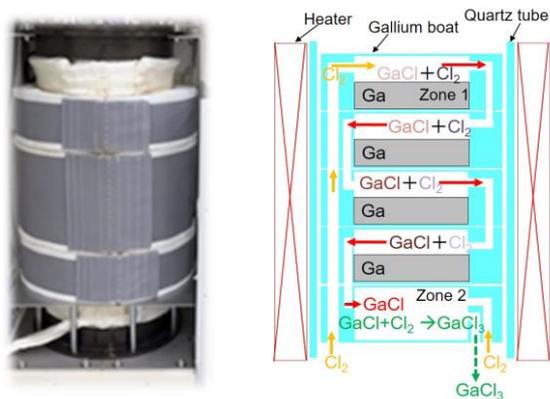


Figure 3 Photo and cross sectional view of the GaCl₃ generator.

(ボートと呼ぶ) を 1~4 段積載可能とした構造である。石英管の外側には加熱用のマントルヒーターを設置している。導入ガスが上段のボートから下段のボートへ流れていく直列多段式ボートを採用した。まず金属 Ga を充填した Zone 1 で金属 Ga-Cl₂ ガスの反応により GaCl が生成され、Zone 2 に GaCl が輸送される。Zone 2 のボートに Cl₂ を再度添加することで、GaCl-Cl₂ ガスの反応が起こり、GaCl₃ が生成される。生成された GaCl₃ ガスは接続された配管を通り成膜反応炉へ供給される。

直列多段式ボートを採用しているため GaCl₃ ジェネレータのフットプリントは 500×500 mm と、実験用途で採用されている 2 段階反応方式を用いた横型フローの GaCl₃ ジェネレータと比べ約半分の小型化を実現した。GaCl₃ ジェネレータの小型化により、成膜装置におけるガス供給ユニット内に複数台搭載することも可能となった。また金属 Ga と Cl₂

Table 1 Specifications of the GaCl₃ generator.

	Specification
Reaction	Ga + 1/2Cl ₂ → GaCl (Zone 1) GaCl + Cl ₂ → GaCl ₃ (Zone 2)
Source zone	Multi series graphite boat
Reactor	Vertical quartz reactor
Heater	3-zone electric furnace
Amount of Ga metal	3 kg/boat
Size	500×500×1300(H) mm

ガスの接触時間を稼ぐため、ボート内部には複数の拡散板を配置させた。なお開発した GaCl₃ ジェネレータについては、現在特許出願中である。

3. 実験

開発した GaCl₃ ジェネレータを使用した実験内容の概要を説明する。Figure 4 に GaCl₃ ジェネレータの全体フロー図を示す。ガス供給系は GaCl 生成用 Cl₂ ライン、GaCl₃ 生成用 Cl₂ ライン、石英管パーズライン、および Ga クリーニング用 H₂ ラインを設けている。各種ガスの流量はマスフローコントローラにより制御され、ボート内部に供給される。

まず開発した GaCl₃ ジェネレータの反応炉内温度分布測定を実施した。上部フランジから K 熱電対を挿入し、熱電対位置を変えることで、石英反応管内の上下方向の温度分布を確認した。次に金属 Ga を充填した GaCl 生成用ボート 1 段、GaCl₃ 生成用ボート 1 段をそれぞれ用いて、GaCl₃ の生成を実施した。GaCl₃ 生成には金属 Ga (純度 7N, DOWA エレクトロニクス製) および Cl₂ ガス (99.999%, JFP 製) を使用した。生成条件を Table 2 に示す。GaCl₃ 生成用の Cl₂ 流量は、GaCl 生成用 Cl₂ 流量の 2 倍 (理論最適値) とした。GaCl₃ 生成用 Cl₂ を流し始めた後に GaCl 生成用 Cl₂ を流し、排気配管内部で初期に生成された GaCl が不均化反応 (3 GaCl → GaCl₃ + 2 Ga) で分解することを防止した。生成された GaCl₃ は 200℃に加熱された配管内部を通過し、室温以下に冷却されたトラップで捕集した。また GaCl₃ ジェネレータを大気開放する前に、窒素真空置換を行う目的でロータリーポンプを設置した。

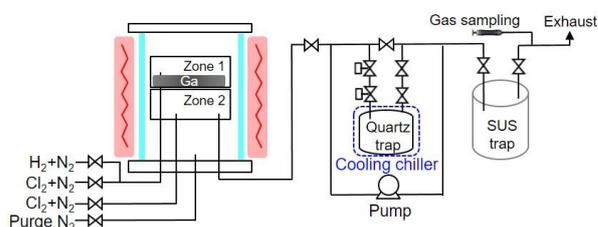


Figure 4 Experimental system diagram of the GaCl₃ generator.

金属 Ga の重量変化量および投入した Cl₂ 流量から、GaCl₃ の生成量を見積った。見積もられた生成量と理論生成量から金属 Ga と Cl₂ ガスの反応効率を算出した。金属 Ga 上のガス総流量 (N₂+Cl₂) や投入する Cl₂ 流量に対する GaCl₃ 生成量の確認を行った。

GaCl₃ ガスが生成されることを目視で確認するため、冷却された石英トラップ内部に、生成した GaCl₃ ガスを流通させた。石英トラップで固化回収した粉末の XRD 測定を実施し、物質同定を行った。GaCl₃ 生成中に排気配管内のガスを検知管(ガステック製、測定範囲 0.5~8 ppm)により直接サンプリングし、未反応 Cl₂ 濃度を確認した。また金属 Ga 充填用ボート内のガス流れをシミュレーションにて可視化し、ボート内部に設置された拡散板の有効性を検証した。

Table 2 Process condition of the GaCl₃ generator.

Parameter	Setting Value
Reaction Pressure	Atmospheric Pressure
Reaction Temperature	850°C/boat temp.
Reaction Time	60 min.
Total Gas flow	Cl ₂ : 25 – 200 sccm
Purge Gas in quartz tube	N ₂ : 950 – 2975 sccm
	N ₂ : 2000 sccm

4. 結果および考察

4.1 GaCl₃ ジェネレータの温度特性

GaCl₃ 生成実験を行う前に、GaCl₃ ジェネレータ内部の温度分布測定を行った (Figure 5 参照)。GaCl₃ ジェネレータ内部に熱電対を挿入し上下方向の温度分布を測定した。ボート内部温度が 850°Cにおいて、金属 Ga ボートが載置されている領域 (反応領域) の温度分布は Δ5°C程度であり、良好な温度分布となっている。この結果から、断熱材が設計通りに機能しており、反応領域は十分に広い温度安定領域内にあるため、金属 Ga を充填したボートの段数を増やし生成量をさらに増やすことが可能となる。直列多段式ボートにすることで、設置面積を増やさずに金属 Ga の表面積を増やせる点が、この GaCl₃ ジェネレータの利点である。

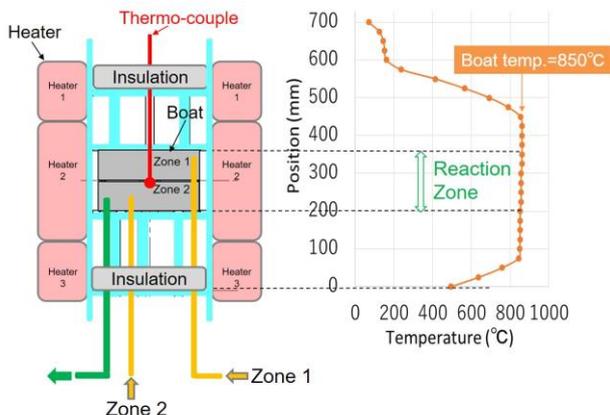


Figure 5 Temperature distribution of the GaCl₃ generator.

4.2 GaCl₃の生成確認

石英トラップ内部で捕集された GaCl₃の様子を Figure 6 に示す。石英トラップ下部に白色粉末化した GaCl₃ が堆積していることを目視で確認した。GaCl₃ ジェネレータを出た直後の配管内部、および石英トラップ内部に堆積した粉末中には金属光沢を有する金属 Ga は目視確認されなかったことから、生成された塩化ガリウムは全て GaCl₃ だと考えられる。得られた粉末について、粉末 XRD 測定を実施した結果 (Figure 7 参照)、結晶構造から計算された回折パターンと良い一致を示し、粉末が GaCl₃ であることを同定した。



Figure 6 Photos of GaCl₃ solidified in a quartz trap.

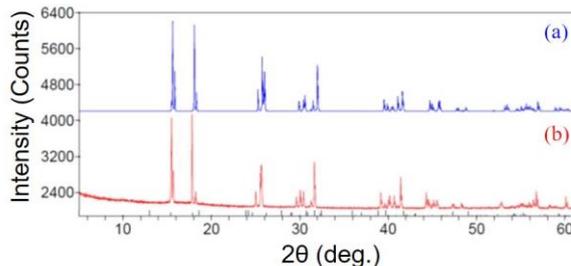


Figure 7 XRD data of solidified powder in a quartz trap.

(a) Calculated GaCl₃ data from crystal structure.

(b) Measurement result of powder trapped in quartz trap.

4.3 GaCl₃ ジェネレータの生成特性

Zone1 に流す Cl₂ および N₂ の総流量と金属 Ga-Cl₂ ガスの反応効率の関係を調査した (Figure 8)。この時 GaCl₃ 生成用の Cl₂ 流量を 25 sccm に固定し、GaCl₃ 生成用の Cl₂ 流量はその 2 倍 (理論最適値) に設定した。なお GaCl₃ 生成用ボートは 1 段のみ使用した。総流量が 3000 sccm の場合は金属 Ga-Cl₂ ガスの反応効率は約 80%だが、総流量を 1000 sccm に低減することで反応効率を 99%以上に改善することができた。実際総流量が 1000 sccm の場合、GaCl₃ 生成中に GaCl₃ ジェネレータの出口ガスをガス検知管で直接サンプリングした結果、未反応 Cl₂ 濃度は 1 ppm 以下と極微量であった。従来の横型フローの GaCl₃ ジェネレータにおける反応効率の実績が 80~90%前後であることを考慮すると¹⁵⁾、開発した GaCl₃ ジェネレータは高効率であることが分かる。

Zone1 の総流量を 1000 sccm, 1500 sccm, 3000 sccm に固定し, Cl₂ 流量と GaCl₃ 生成量の関係を調査した結果を Figure 9 に示す。Cl₂ 流量と GaCl₃ 生成量には比例関係があり, Cl₂ 流量増加に対する良好な制御性が得られた。Cl₂ 流量を増加させることで量産型 HVPE 成膜装置に必要な GaCl₃ 供給量 (Ga₂O₃ 成膜装置 6 inch×7 枚炉において必要と想定される供給量である 7000 μmol/min 以上) を確保できる見込みを得た。特に金属 Ga 上を流れる総流量が小さいほど, 生成される GaCl₃ の量が多いことが分かる。金属 Ga 液面上の総流量を少なくすることで流速が低下し, Cl₂ の滞留時間が長くなったことが要因と考えられる。金属 Ga と Cl₂ ガスの反応効率を高めることで GaCl₃ 生成量を増やし, かつ未反応 Cl₂ ガスが成膜反応炉へ供給され成膜が阻害されることを予防することができる。

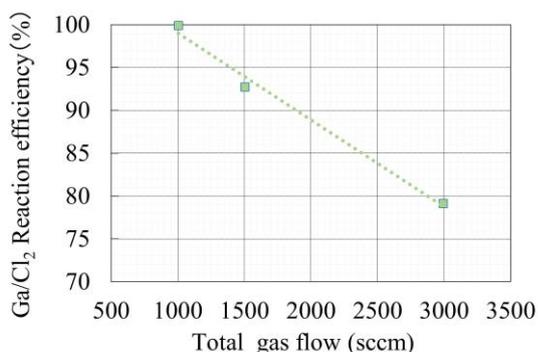


Figure 8 Reaction efficiency of Ga metal and Cl₂ gas.

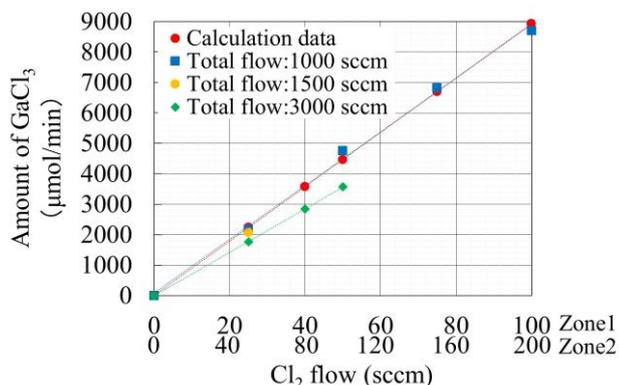


Figure 9 Relationship between Cl₂ flow rate and amount of GaCl₃ generation.

今回開発した GaCl₃ ジェネレータのポート内部には複数の拡散板を設けて, 金属 Ga-Cl₂ ガスの反応効率を高める工夫を行っている。Figure 10 に拡散板を設けた場合のガス流れのシミュレーション結果を示す。先端に屈曲部を有する拡散板をポート内部に挿入することで, 上下方向にガスの循環流が形成されていることが分かる。循環流形成により生成された GaCl

が金属 Ga 液面上に滞留することを防ぎ, 金属 Ga と Cl₂ ガスの反応効率を高めている¹⁶⁾。

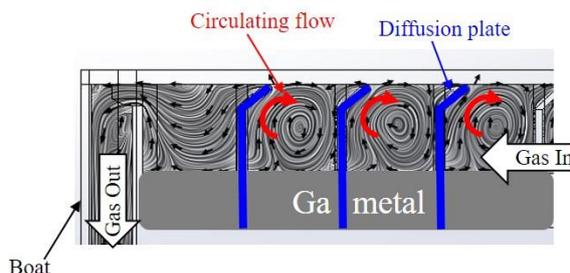


Figure 10 Structure of diffusion plate and simulation result of circulating flow in Ga boat.

5. まとめ

本開発では高純度な GaCl₃ を安価に供給可能と考えられる「金属 Ga と Cl₂ ガスの 2 段階反応」による生成方式を採用した量産成膜装置向け外部供給型 GaCl₃ ジェネレータの試作・評価を行った。

GaCl₃ ジェネレータを用いた GaCl₃ 生成量調査においては, Ga₂O₃-6 inch 単枚の成膜に必要なとされる 1000 μmol/min を大きく上回り, 6 inch 複数枚の量産型 HVPE 成膜装置に必要な供給量を得られることが分かった。また Ga 重量減少量やガス検知管を用いた未反応 Cl₂ 濃度測定より, 金属 Ga と Cl₂ ガスの反応効率は 99% 以上と高い効率であることが分かった。直列多段式ポートを採用した縦型 GaCl₃ ジェネレータのフットプリントは実験用途で採用されている横型のジェネレータに比べ省スペース化ができ, 量産型 Ga₂O₃-HVPE 成膜装置のガス供給系に組み込むことが可能となった。今後は量産型 HVPE 成膜装置の反応炉へ供給するための GaCl₃ 供給技術の確立, および GaCl₃ ジェネレータの更なる小型化を図る。また HVPE 法における成膜原料となる AlCl₃ 等の生成にも適用できるようジェネレータの汎用性向上・標準化を実施していく。今後は Figure 11 のように大口径複数枚対応の成膜炉とジェネレータを接続した, 外部供給方式の量産型 HVPE 成膜装置を設計製作し, 上市する予定である。

当社は低損失で省エネルギー化に有望な材料である Ga₂O₃-MOCVD 装置の開発にも着手した¹⁷⁾。パワーデバイスにはトランジスタ等の複雑な構造形成が必要なものがあり, これらの製造には薄膜界面での急峻性が得やすい MOCVD 法が適している。当社は HVPE 法および MOCVD 法を用いた Ga₂O₃ の量産型成膜装置を実現し, Ga₂O₃ パワーデバイス普

及による省エネルギー化促進に貢献できると考えている。

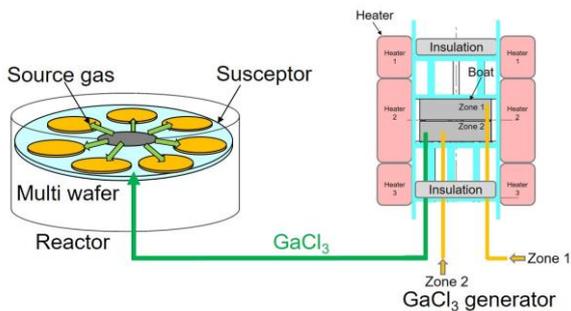


Figure 11 System of mass-production HVPE using external source supply.

6. 謝辞

本研究は国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の戦略的省エネルギー技術革新プログラムの支援を受けて行われたものである。

参考文献

- 1) S. P. DenBaars, D. Feezell, K. Kelchner, S. Pimputkar, C. C. Pan, C. C. Yen, S. Tanaka, Y. Zhao, N. Pfaff, R. Farrell, M. Iza, S. Keller, U. Mishra, J. S. Speck, S. Nakamura, *Acta Mater.*, 61, 945. (2013).
- 2) A. M. Armstrong, A. A. Allerman, A. J. Fischer, M. P. King, M. S. van Heukelom, M. W. Moseley, R. J. Kaplar, J. J. Wierer, M. H. Crawford, J. R. Dickerson, *Electronics Lett.*, 52 (13), 1170. (2016).
- 3) I. C. Kizilyalli, A. P. Edwards, O. Aktas, T. Prunty, D. Bour, *IEEE Trans. Electron Dev.*, 62 (2), 414. (2015).
- 4) P. Kruszewski, P. Prystawko, I. Kasalynas, A. Nowakowska-Siwinska, M. Krysko, J. Plesiewicz, J. Smalc-Koziorowska, R. Dwilinski, M. Zajac, R. Kucharski, M. Leszczynski, *Semicond. Sci. Technol.*, 29 (7), 075004. (2014).
- 5) J. Freedman, T. Egawa, Y. Yamaoka, A. Ubuakata et al., "Normally-off Al₂O₃/AlGaN/GaN MOS-FET on 8"-Si with low leakage and high break down", *Appl. Phys. Express* 7 041003. (2014).
- 6) K. Hamada, et al., *IEEE Trans. ED*, Vol. 62, No. 2, pp.278. (2015).
- 7) T. Onuma, K. Sasaki, T. Yamaguchi, T. Honda, A. Kuramata, S. Yamakoshi, and M. Higashiwaki, "Selective observation of transverse optical phonons of Au modes to evaluate free charge carrier parameters in β-Ga₂O₃ substrate and homoepitaxial film" *Appl. Phys. Lett.*, in press (2021).
- 8) M. H. Wong, H. Murakami, Y. Kumagai, and M. Higashiwaki, "Enhancement-mode β-Ga₂O₃ current aperture vertical MOSFETs with N-ion-implanted blocker," *IEEE Electron Device Lett.* vol. 41, no. 2, pp. 296-299 (2020).
- 9) J. A. Freitas Jr., J. C. Culbertson, N. A. Mahadik, T. Sochacki, M. Iwinska, M. S. Bockowski, *J. Cryst. Growth*, 456, 113. (2016).
- 10) Vladislav Voronenkov, Natalia Bochkareva, Andrey Zubrilov, Andrey Leonidov, Yuri Shreter, *J. Phys., Conf. Ser.* 1410 012004, (2019).
- 11) 特許第 5656184 号「三塩化ガリウムの噴射方式」
- 12) Nao Takekawa, Machi Takahashi, Mayuko Kobayashi, Ichiro Kanosue, Hiroyuki Uno, Kikuro Takemoto, and Hisashi Murakami, *Jpn. J. Appl. Phys.* 58 SC1022 (2019).
- 13) M.J.Tadger, N.A.Mahadik, J.A.Freitas, E.R.Glaser, A.D.Koehler, L.E. Luna, B.N. Feigelson, K.D. Hobart, F.J. Kub, A.Kuramata, *Gallium Nitride Materials and Devices XIII* 10532, 1053212.
- 14) 特許第 5787324 号「三塩化ガリウムガスの製造方法及び窒化物半導体結晶の製造方法」
- 15) 公開特許公報 平 2-196093 「化合物半導体気相成長用反応器」
- 16) 国際公開番号 WO2018/212303「気液反応装置, 反応管, 及び成膜装置」
- 17) Ken Goto, Kazutada Ikenaga, Nami Tanaka, Masato Ishikawa, Hideaki Machida, and Yoshinao Kumagai, *Jpn. J. Appl. Phys.* 60, 045505 (2021).



ミキシングカラムのシミュレーション技術

Simulation of Mixing Column for Cryogenic Air Separation Unit

江越 信明*

EGOSHI Nobuaki

橋 博志**

TACHIBANA Hiroshi

木原 均*

KIHARA Hitoshi

1. はじめに

酸素は、鉄鋼をはじめ、化学、食品など多岐にわたる産業分野で用いられており、国内の年間生産量は約 100 億 m³ で、その大半が、大気を原料とし極低温で蒸留分離する深冷空気分離装置により生産されている。

近年、省エネルギー化の観点から一般的な高純度酸素（99.5%以上）に比べて製造動力の低い低純度酸素（97%程度以下）が注目されている。低純度酸素を製造する深冷空気分離プロセスはいくつか提案されているが、それらの中で設備コストを抑制しつつ、省エネルギー化が可能なミキシングカラムを用いたプロセス（図 1）が適用されることは少なくない。ミキシングカラムは一般的な規則充填物を用いた充填塔で、塔内では塔頂から供給される液体酸素と塔底からの空気ガスとが気液接触するが、塔頂において高沸点成分である酸素濃度が高く、その分離挙動は通常の蒸留操作とは異なる。

本稿では、低純度酸素製造プロセスに用いられるミキシングカラムの分離挙動を予測し、設計を行うためのシミュレーション技術を紹介する。

2. シミュレーション

2.1 モデル

図 2 は、ミキシングカラムでの気液接触を気液界面を通した熱と物質の移動現象としてモデル化したものである。液相は充填物に沿って流下し、蒸気相がそれと向流接触しながら上昇する。これに伴い、気液界面近傍に濃度、温度差が生じ、それらを推進力として拡散 J 、顕熱移動 q が起こる。図の通り、高沸点成分である酸素は、蒸気相よりも液相中に多く含まれ、界面を通して液相から蒸気相に拡散により移動する。一方、蒸留を熱と物質の移動現象としてモデル化した場合、高沸点成分の酸素は蒸気相に多く含まれ、界面を通して蒸気相から液相に移動する。このように、ミキシングカラムで

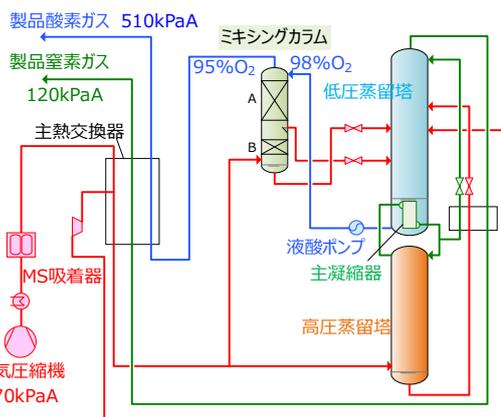


図 1 ミキシングカラムを用いた深冷空気分離プロセス

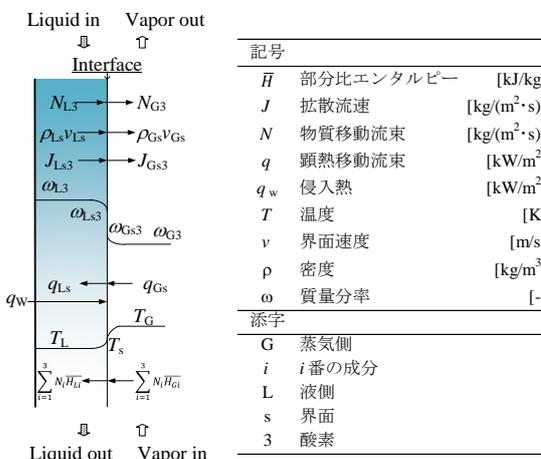


図 2 ミキシングカラムにおける熱と物質の移動現象

の現象を熱と物質の移動としてみると、蒸留とは熱と物質の移動の方向が異なるに過ぎない。当社は熱と物質の移動現象に立脚した蒸留塔のシミュレーション技術^{2,3)}を保有しており、本シミュレーション技術がミキシングカラムにも適用できると考えられる。

2.2 計算方法

上記モデルによる基礎式を gPROMS ModelBuilder®

* R&D ユニット つくば研究所 深冷分離技術部

** プラントエンジニアリングセンター エンジニアリング部

(英国 PSE 社) の MODEL に記述し、シミュレーションを行った。gPROMS ModelBuilder®は、モデル化された各機器 (MODEL) をポートにより接続し、プロセス全体を計算するプロセスシミュレーターであり、MODEL はユーザー自身が作成できる。

ミキシングカラムの設計では深冷空気分離装置の製品仕様に応じて供給液体酸素等の入出量が計算され、同時にそれらが満足するように塔径や充填高さ等が決定される。

3. パイロットスケール装置による実測値とシミュレーションの比較

3.1 パイロットスケール装置

図 3 は、パイロットスケール装置の概略を示したものである。装置は、主にミキシングカラム R17 (塔径 400mm, 充填高さ 1456mm, 規則充填物 750Y: t=0.1mm) と、ミキシングカラムに供給する液体の酸素濃度を高めるための酸素濃縮蒸留塔 R18 からなる。

実験では、ミキシングカラム塔頂に酸素濃縮蒸留塔塔底の液体をポンプにより供給し、また塔底には酸素濃縮蒸留塔塔頂からの酸素濃度の低いガスを供給し、塔内でこれら気液を接触させた。定常状態を確認した後、ミキシングカラム塔頂、塔底の気液の流量、酸素濃度、圧力等を測定した。

3.2 実測値との比較

図 4 は、図 1 のミキシングカラム上部の A セクション頂部付近を模擬した条件 (塔頂液体酸素濃度 97%, 塔底ガス酸素濃度 78%, 気液比 L/V 2.0, 圧力 500kPa) でのミキシングカラム R17 における酸素濃度分布の実測値とシミュレーションによる計算値を比較したものである。

図 4(a)は、縦軸が蒸気相酸素濃度で、横軸が液相酸素濃度であり、酸素-酸素系の平衡線 (破線) とともにシミュレーションで得られた操作線 (実線) と実測値 (点) をプロットしたものである。ミキシングカラム特有なものとして操作線が平衡線に対して外側に位置し、塔底から塔頂まで操作線が平衡線とほぼ平行な条件となっている。

図 4(b)は、縦軸が蒸気相酸素濃度で、横軸が塔頂からの充填高さであり、シミュレーションで得られた酸素濃度分布 (実線) と実測値 (点) をプロットしたものである。

これらの図からシミュレーションによる計算値と実測値は良好に一致していることがわかる。

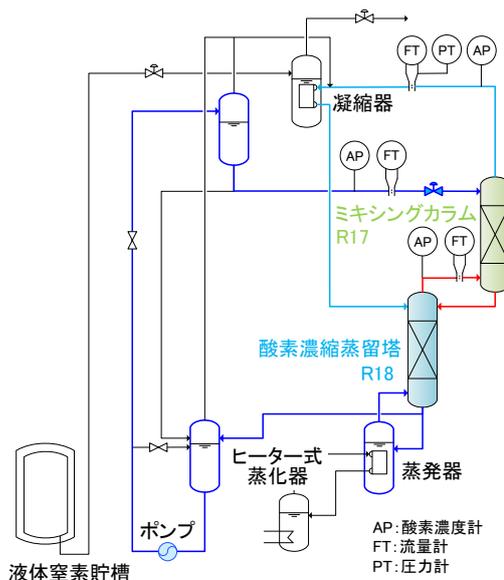
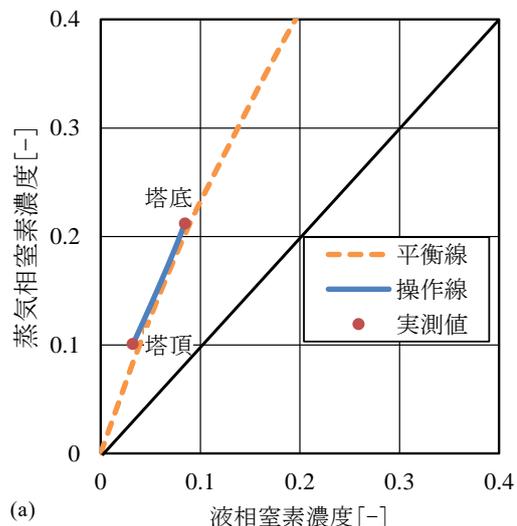
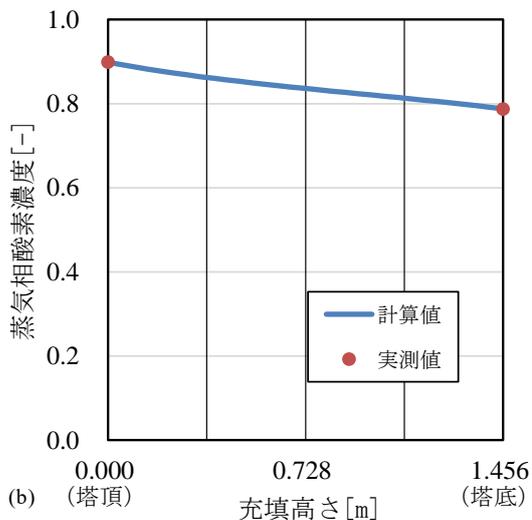


図 3 パイロットスケール装置の概略



(a)



(b)

図 4 ミキシングカラムにおける酸素濃度分布の計算値と実測値の比較 (A セクション条件)

図5は、図1のミキシングカラム下部のBセクション頂部付近を模擬した条件（塔頂液体酸素濃度 85%、塔底ガス酸素濃度 26%、気液比 L/V 0.6、圧力 500kPaA）でのミキシングカラム R17 における酸素濃度分布の実測値とシミュレーションによる計算値を比較したものである。

図5(a)は、図4(a)と同様に、平衡線（破線）とともにシミュレーションで得られた操作線（実線）と実測値（点）をプロットしたものである。塔底において、操作線が平衡線に接近している条件であることがわかる。

図5(b)は、図4(b)と同様に、シミュレーションで得られた酸素濃度分布（実線）と実測値（点）を充填高さに対してプロットしたものである。

図4と同様に、図5においてもシミュレーションによる計算値と実測値は良好に一致しており、当社保有の蒸留塔のシミュレーションがミキシングカラムにも適用できることを確認できた。

4. シミュレーションによる設計例

表1は、図1のプロセスで製品量 35000Nm³/h、酸素濃度 95.5%の低純度酸素を製造するためのミキシングカラムをシミュレーションを用いて設計したものである。

Case1 と Case2 は使用する充填物の比表面積が異なる。Case1 では比表面積が大きい充填物（750m²/m³）を使用しており、気液接触面積が大きいために充填高さは低い。しかし、充填物の空隙が小さく、圧力損失が大きいため塔径は大きい。各ケースの選択は、深冷空気分離装置として構成される蒸留塔、熱交換器などの各機器の配置を考慮して、これらを格納するコールドボックスがコンパクトになるように行われる。

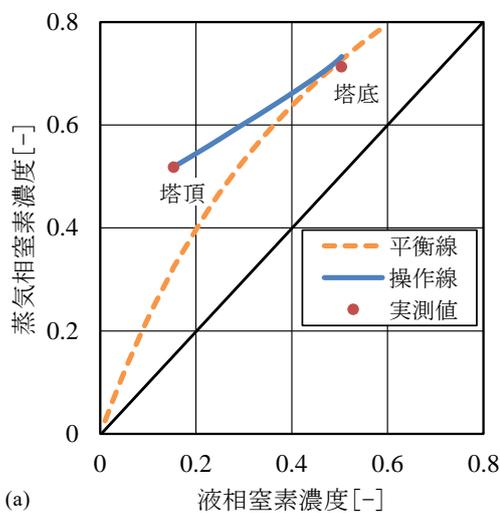
このように、ここで紹介したシミュレーションは蒸留塔で蓄積された知見を利用できるので適用範囲は広い。また、充填物の板厚、流路角度などの影響が理論的に考慮できるようになっており、空気分離装置全体の最適設計が可能である。

5. おわりに

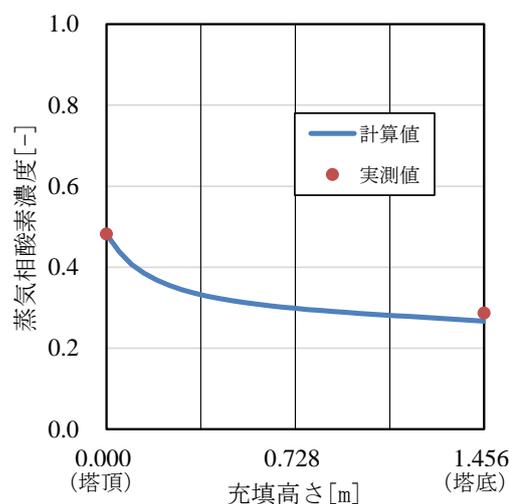
酸素を製造する深冷空気分離装置の蒸留塔を設計するための当社保有のシミュレーション技術は、熱と物質の同時移動現象に基づくものであり、ミキシングカラムのような通常の蒸留操作とは異なる特殊なプロセスにも適用できる。

当社は、その他、熱交換器等の機器シミュレーション技術とともにプロセス設計技術を駆使し、ユーザー

のニーズに応じて、コンパクトで省エネルギーな深冷空気分離装置を提案可能である。



(a)



(b)

図5 ミキシングカラムにおける酸素濃度分布の計算値と実測値の比較 (Bセクション条件)

表1 ミキシングカラム*の設計

	Case1	Case2
充填物比表面積	[m ² /m ³] 750	350
塔径	[mm] 2050	1700
Aセクション 充填高さ	[mm] 3120	4576
Bセクション 充填高さ	[mm] 1872	2704

*製品酸素ガス 35000Nm³/h, 95.5%, プロセスは図1。

参考文献

- 1) 橘博志. 最新深冷分離法による酸素製造技術. 日本エネルギー学会誌, 2010, 89(9), p862-867.
- 2) Egoshi, N., et. al.. Heat and Mass Transfer Model Approach to Prediction of Separation Performance of Cryogenic Air Separation Plant by Packed Columns with Structured Packing. *J. Chem. Eng. Japan*, 2001, 34(1), p 22-29.
- 3) 江越信明. シミュレーションによる充填蒸留塔の設計. 分離プロセスの最適化とスケールアップの進め方. 技術情報協会, 2019, p74-83.



多重周回飛行時間型質量分析計を用いた酸素同位体分析

Analysis of Oxygen Isotope Ratio with Multi-Turn Time-of-Flight Mass Spectrometer

金島 奎太*

KANESHIMA Keita

五十嵐 健大*

IGARASHI Takehiro

1. はじめに

当社では世界初の酸素蒸留による酸素安定同位体 (^{17}O , ^{18}O) 濃縮技術を開発し、水や酸素ガス、それらを使用した同位体標識化合物を製造・販売している。 ^{17}O , ^{18}O 濃度の正確な把握は、品質保証ならびに製造装置の性能評価において重要な要素であり、主に四重極型質量分析計を用いて $m/z=32\sim 36$ (統一原子質量単位あたりのイオンの質量をイオンの電荷数で割って得られる無次元量) のマススペクトルを取得し濃度を算出している。しかし、 $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ と $^{17}\text{O}_2$ (酸素同位体分子) の質量差が 0.004 Da と極めて小さく直接分離検出することができない。そこで、これらの濃度をより正確に知る必要がある場合は、水の電気分解により発生した酸素分子から確率論的に同位体組成を算出する方法 (以下、既存法) を用いている²⁾。この方法は原理的に正確であるが、蒸留により製造した酸素同位体ガスを分析する場合も一度水に変換する過程が必要となる。これは操作を煩雑とし、かつ分析装置も大型となる。そこで、酸素ガス中の $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{17}\text{O}_2$ を直接分離検出し同位体濃度を測定する方法を検討した。

2. 分析装置

質量差が極めて小さい物質の分離分析に適した装置として TOF-MS (time of flight mass spectrometer) を選定した。TOF-MS の測定原理は次の通りである。まず一定の電場でイオン分子を加速し、検出部まで一定の距離を飛行させる。この際 m/z 毎にイオン分子の速さが異なるために検出部へ到達するまでの時間差が生じる。この時間差により各イオン分子種を分離検出することができる。

TOF-MS の中でも、検出部までの飛行経路が直線ではなく周回軌道となる TOF-MS (日本電子製 型式 JMS-MT3010HRGA (図 1)) を選定した。周回型は、周回数を重ねることで飛行距離を大きく稼ぐことができ、

検出部へ到達する時間差を大きくできるので、ミリマスレベルの質量差が分離可能である。また、周回型であるため、デスクトップ PC 並の小型装置サイズを実現でき工場内への設置も容易である。

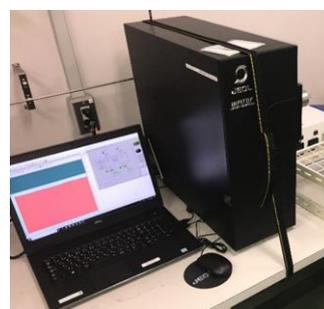


図 1 多重周回飛行時間型質量分析計

3. 分析性能評価

TOF-MS を使用した酸素同位体濃度の定量評価に当たり、まず $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ と $^{17}\text{O}_2$ の各ピーク検出の確認を行った。試料ガスは、当社が製造・販売している「酸素-17 安定同位体標識水 (Water- ^{17}O)」を電気分解し、発生した酸素ガスを使用した。

3.1 $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{17}\text{O}_2$ の質量分離

TOF-MS によるピークの分離検出を試みた結果、 $m/z=32\sim 36$ の 5 成分のピークに加えて $m/z=34$ の $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{17}\text{O}_2$ も分離検出でき (図 2)、酸素同位体 6 成分濃度を定量可能であることが分かった。

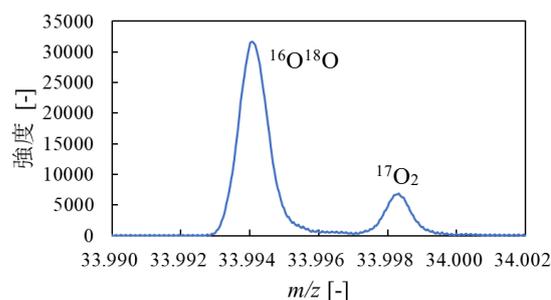


図 2 $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{17}\text{O}_2$ のマススペクトル

* R&D ユニット つくば研究所 同位体プロジェクト

3.2 分析正確度

分析正確度は、一般的には既知濃度の標準試料を使用した検量線法により評価される。しかし、天然存在比の酸素 (^{16}O 濃度: 99.757, ^{17}O : 0.038, ^{18}O : 0.205 atom%)³⁾ は ^{17}O 及び ^{18}O が濃縮した酸素同位体試料の濃度と大きく乖離している。また、高同位体濃度の標準試料は存在しないため検量線法による評価を行うことができない。そこで、既存法²⁾により定量した Water- ^{17}O を電気分解した試料と、他社製酸素同位体試料を用意し、同位体濃度の異なる 2 試料について TOF-MS 分析値との相互比較を実施することで正確度を評価した。

3.2.1 Water- ^{17}O における比較

まず、Water- ^{17}O を電気分解した酸素ガスを TOF-MS で分析した。 $m/z=32\sim 36$ の 5 成分濃度を既存法の測定値と比較したところ結果は一致した (表 2)。続いて $m/z=32\sim 36$ の 5 成分に加えて $m/z=34$ の $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{17}\text{O}_2$ の分離分析により得られた酸素同位体分子 6 成分濃度から原子濃度を算出した。既存法と比較すると各原子濃度の偏差が ± 0.21 atom% 以内に収まり良好に一致することがわかった (表 3)。電気分解により得られた酸素分子は確率論的に同位体組成が決定されるので、TOF-MS と既存法の原子濃度測定結果が一致したことは、TOF-MS が酸素同位体分子 6 成分濃度を正確に分析できていることを示している。

表 2 Water- ^{17}O における酸素同位体分子濃度比較

m/z	成分	酸素同位体濃度 (%)		
		TOF-MS 値	既存法	偏差
32	$^{16}\text{O}_2$	1.87	1.84	0.03
33	$^{16}\text{O}^{17}\text{O}$	3.93	3.91	0.02
34	$^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	18.78	21.08	-0.43
	$^{17}\text{O}_2$	1.87		
35	$^{17}\text{O}^{18}\text{O}$	20.76	20.85	-0.09
36	$^{18}\text{O}_2$	52.79	52.32	0.47

表 3 Water- ^{17}O における酸素同位体原子濃度比較

成分	酸素同位体濃度 (atom%)		
	TOF-MS 値	既存法	偏差
^{16}O	13.22	13.16	0.06
^{17}O	14.22	14.43	-0.21
^{18}O	72.56	72.41	0.15

3.2.2 他社製酸素同位体試料における比較

他社製の酸素同位体試料についても同様に TOF-MS で分析を実施した。酸素同位体分子 6 成分濃度から原子濃度を算出し、他社分析値 (分析方法不明) と比較した結果を表 4 に示す。各原子濃度の偏差は ± 0.58 atom% 以内に収まった。

表 4 他社製試料における酸素同位体原子濃度比較

成分	酸素同位体濃度 (atom%)		
	TOF-MS 値	他社分析値	偏差
^{16}O	23.57	23.56	0.01
^{17}O	70.98	70.52	0.46
^{18}O	5.44	6.02	-0.58

3.3 分析精度

分析精度を評価するため、短期的な繰り返し精度と 3 日分の長期的な再現精度として標準偏差を算出した結果を表 5 に示す (1 日当たり 5 データ取得)。試料には Water- ^{17}O を用いた。繰り返し精度は 0.09~0.56 atom%, 再現精度は 0.28~0.41 atom% となり、両者ともに同位体濃度を評価するのに十分な分析精度が得られた。

表 5 繰り返し精度及び再現精度

		酸素同位体濃度 (atom%)		
		^{16}O	^{17}O	^{18}O
Day1	平均値	13.14	14.43	72.44
	標準偏差	0.21	0.09	0.23
Day2	平均値	13.15	14.06	72.8
	標準偏差	0.31	0.36	0.56
Day3	平均値	13.39	14.17	72.44
	標準偏差	0.30	0.42	0.33
Total	平均値	13.22	14.22	72.56
	標準偏差	0.28	0.34	0.41

4. まとめ

TOF-MS を用いて $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{17}\text{O}_2$ の各ピークを分離検出し、酸素ガスの同位体 6 成分濃度を測定した。分析の正確度と精度を評価したところ良好な結果が得られ、TOF-MS が酸素同位体分析を正確に行える能力を有することが確認できた。

参考文献

- 1) 櫻井勇斗, 木原均, 神邊貴史. 酸素安定同位体 ^{17}O 蒸留分離技術の開発. 大陽日酸技報. 2019, No.38, p.1-5.
- 2) 吉田秀俊. Water- ^{17}O の高精度酸素同位体分析. 大陽日酸技報. 2019, No.38, p.6-7.
- 3) M. Berglund, M. E. Wieser. Isotopic Compositions of the Elements 2009. Pure Appl. Chem. 2011, 83, p.397-410.



電気炉製鋼向け高効率酸素制御システム 「SCOPE-JET® SCAN」

Advanced Oxygen Control System for Post-combustion in EAF

清野 尚樹*
SEINO Naoki

羽路 智之*
HANEJI Tomoyuki

1. 背景

当社では高速酸素パーナ・ランス「SCOPE-JET」を2001年より電気炉製鋼プロセスに展開しており、2017年にはさらにSCOPE-JETの性能を向上させるとともに、低圧・低カロリーの燃料にも対応した新型「SCOPE-JET」を開発した。また、電気炉の未燃排ガスを炉内で二次燃焼させる「SCOPE-JET Post Combustion」も展開している。これまで培った電気炉製鋼プロセスにおけるノウハウと、カーボンニュートラル社会の実現に向けた省エネルギー性能の向上に対する要求を受けて、酸素ガスの利用効率を更に向上させるため、酸素制御システムとレーザー式ガス分析装置を連動させた高効率酸素制御システム「SCOPE-JET SCAN」を開発した。電気炉製鋼プロセスにおいて従来操業と比較して、酸素原単位を20%削減することに成功した¹⁾。

2. 技術内容

二次燃焼とは、電気炉製鋼プロセスの溶解期において、電気炉内の原料スクラップ、炭材、燃料から発生する未燃ガス(CO, H₂など)に対して、炉壁に設置した酸素ランスから純酸素を吹込むことで未燃ガスを燃焼させ、その燃焼熱で充填したスクラップ層を加熱し、電力原単位の削減や生産性の向上を図る技術である。SCOPE-JET SCANのシステム構成を図1に示す。本システムは電気炉に設置されるもので、レーザー式ガス分析装置(Zolo Scanプローブ, 評価システム)、酸素制御システム、酸素ランスから構成される。

発生する未燃ガスの組成は製鋼プロセスにおいて刻一刻と数値が大きく変化するため、排ガス性状を正確に把握することが二次燃焼の効率向上にとって重要である。電気炉製鋼プロセスの溶解期において発生する排ガスの性状を正確に把握するため、ガス分析装置として半導体レーザー分光方式であるOn Point Solutions社

製 Zolo Scan を採用した²⁾。レーザー式ガス分析装置では排ガス中のCO, CO₂, H₂Oの各ガス濃度とガス温度を1本のレーザーで瞬時(応答速度:2秒以内)かつ連続に測定できるという特徴がある。仕様を表1に示す。本装置はガス濃度の測定範囲が非常に広く、また排ガス性状を把握するのに十分な精度を持っている。排ガスダクトに図2のZolo Scanプローブを設置するが、排ガスダクト内のガス流れについて数値流体解析(CFD)を行い、ダクト内のガス濃度分布とガス温度分布を計算・評価し、最適な位置にZolo Scanプローブを設置する。Zolo Scan評価システムはZolo Scanプローブからの測定データを分析・表示させる機能を持つとともに、得られたデータを酸素制御システムに伝送する。

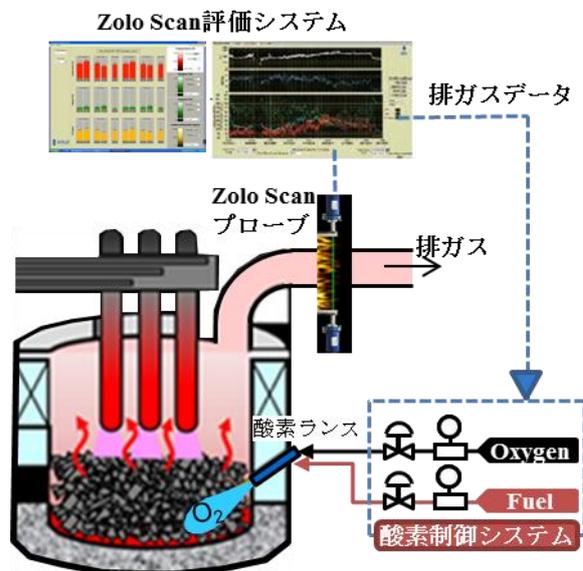


図1 SCOPE-JET SCAN 構成

* R&Dユニット 山梨研究所 燃焼技術部 技術課



図2 Zolo Scan プローブ

表1 分析計仕様

		測定範囲	測定精度
ガス 濃度	CO (%)	2 ~ 80	±2%abs
	CO ₂ (%)	2 ~ 80	±1%abs
	H ₂ O (%)	1 ~ 50	±1%abs
ガス温度 (°C)		260~1700	±1.5%FS

酸素制御システムは、伝送された排ガスデータと過去の知見から適切な酸素供給量を計算し酸素ランスからの酸素量を制御する。制御画面の一例を図3に示す。ガス濃度の変動に対する酸素量の応答性を高める制御を行なうとともに、安定的でかつ信頼性の高いシステムを構築した。本制御画面は顧客要求によりカスタマイズして提供する。

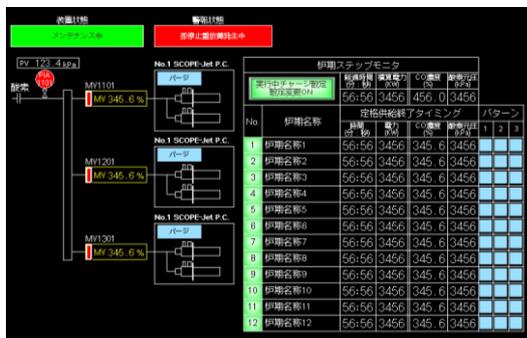


図3 酸素制御システム制御画面

図4に排ガス中のCO濃度挙動、図5に酸素ランスから電気炉へ噴出される酸素供給量の挙動を例示する。図5では従来操業とSCOPE-JET SCAN導入時の酸素量挙動を比較した。図4の通りCO濃度の変動は非常に大きい。従来の操業では酸素量をステップ上に制御していたが、本システムではCO濃度に合わせて図5の通り酸素量を変動させた。本システムを顧客電気炉へ導入した結果、二次燃焼熱を有効に原料スクラップへ着熱させ、電力原単位を従来より7 kWh/T削減できた。さらに酸素量を20%削減することにも成功した。

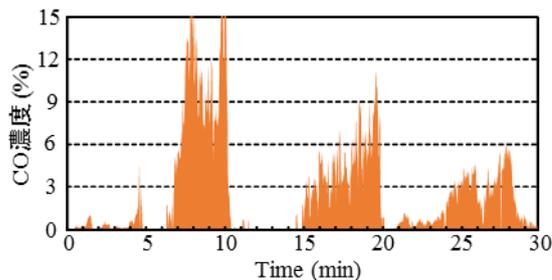


図4 CO濃度挙動

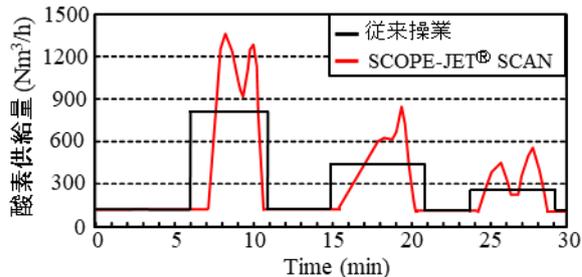


図5 酸素供給量挙動

本技術は、電気炉製鋼プロセスで使用される他のアプリケーション(酸素バーナ、炉前ランス、カーボンインジェクションなど)とも連動が可能であり、排ガス性状をもとに次の制御が可能である。

- 酸素、燃料、カーボンの吹き込み量の制御によるコスト低減
- 排気ファンの風量制御による電力削減
- 水漏れ異常などの早期検出による事故の未然防止

3. まとめ

大陽日酸ではこれまでに、電気炉製鋼プロセス向けに「SCOPE-JET」及び「Innova-Jet」シリーズを展開し、生産性向上や省エネルギー性能向上に貢献してきた。今後は酸素の利用効率を高めるために、レーザー式分析装置とバーナ・ランス、カーボンインジェクション等を組み合わせる事で、高炉と比較してCO₂排出量が少ない電気炉製鋼プロセスで更なる操業改善を提案する。さらに、レーザー式分析装置との組み合わせを、加熱炉や転炉向けに展開し、鉄鋼分野を中心とした応用展開を図る計画である。

※SCOPE-JETとInnova-Jetは大陽日酸の登録商標です。

参考文献

- 1) 大陽日酸. “Zolo SCAN”. 大陽日酸ガス関連機器サイト. <https://gasequip.tn-sanso.co.jp/products/zoloscan>.
- 2) “ニュースリリース レーザー式ガス分析装置と連動した電気炉製鋼向け高効率酸素利用システム開発のお知らせ”. 大陽日酸. 2021-03-08. https://www.tn-sanso.co.jp/file_download.php?id=CgW%2FdqYzvNI%3D&fileid=5m3MbmO9lZVqlllyu4WENCuo6ln77N5Cy&link.pdf.



レーザー溶接による真空封止製法

Vacuum sealing method by laser welding

伊石翼*
ISEKI Tsubasa

1. はじめに

金属製魔法瓶は内筒と外筒から成る二重構造の容器になっており、内筒と外筒の間は真空状態に保たれている。この構造により、金属製魔法瓶は高い断熱効果を有している。

魔法瓶の最も重要な製造工程の一つに、容器の内筒と外筒の間を真空状態にする真空封止がある。現行の真空封止製法は、大型の真空チャンバ（図1）の中で多数の製品をまとめて真空処理することから、インライン化・自動化が難しいという課題があった。

本稿では、現行の真空封止製法を一新し、インライン化・自動化が可能な新規な真空封止製法を開発したので報告する。

て真空封止工程が完了する。



図1 大型真空チャンバ

2. レーザ溶接による真空封止製法

2.1 現行の真空封止製法

現行の真空封止製法は以下のフローで行われている。また、図2にフロー図を示す。

- 1) 封止穴の開いた二重容器を作製し、封止穴の上に封止材をのせる。
二重容器の内筒と外筒の間の空間にはゲッターを設置しておく（ゲッターは加熱することで活性化し、残存ガスや放出ガスを吸着し、魔法瓶の真空状態を維持する）。
- 2) 大型真空チャンバ内に多数の製品をまとめて入れ、真空引きする。
内筒と外筒の間の空間も封止穴を通して、真空状態となる。
- 3) 加熱して封止材を熔融させ封止穴を塞ぐ。さらに、ゲッターも同時に加熱して活性化させる。
- 4) 真空チャンバ内で冷却し封止材を固化することで、内筒と外筒の間の空間を真空状態のまま維持させる。その後、真空チャンバから製品を取り出し

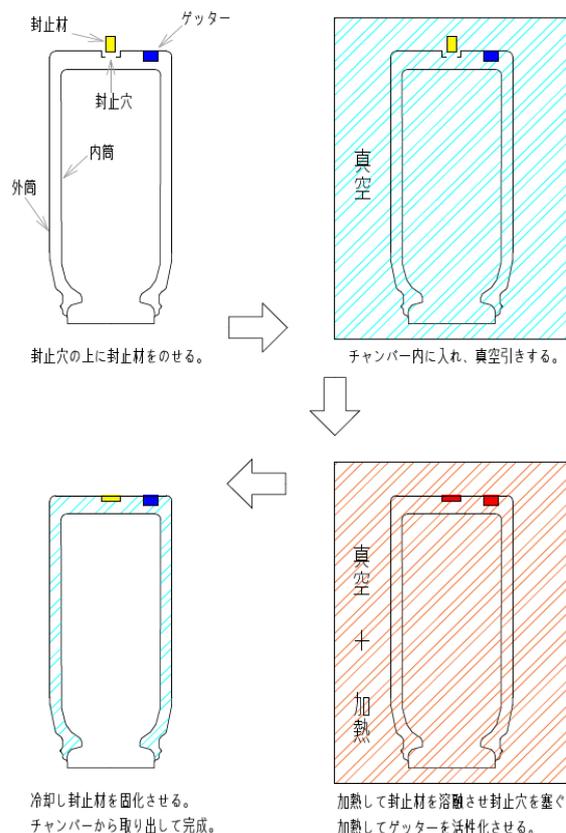


図2 現行の真空封止製法

* サーマス株式会社 技術部 技術開発課

現行の真空封止製法は、多数の製品を真空中で加熱する製法のため、加工時間が長くなり、設備の大型化が避けられず、インライン化・自動化が難しい製法である。

2.2 新規真空封止製法

新規真空封止製法は以下のフローで行われている。また、図3にフロー図を示す。

- 1) 封止穴の開いた二重容器を作製する。封止穴は後工程でレーザー溶接で塞ぐことが可能な形状とする。
- 2) 小型真空チャンバ内に製品を1個ずつ入れて、個別に真空引きする。
内筒と外筒の間の空間も封止穴を通して、真空状態となる。
- 3) レーザ光を封止穴に照射し、レーザー溶接することで封止穴を塞ぎ、内筒と外筒の間の空間を真空状態のまま維持させる。
- 4) 真空チャンバから製品を取り出し、別工程でゲッタのみを局所加熱することで、ゲッタを活性化させる。これで真空封止工程が完了する。

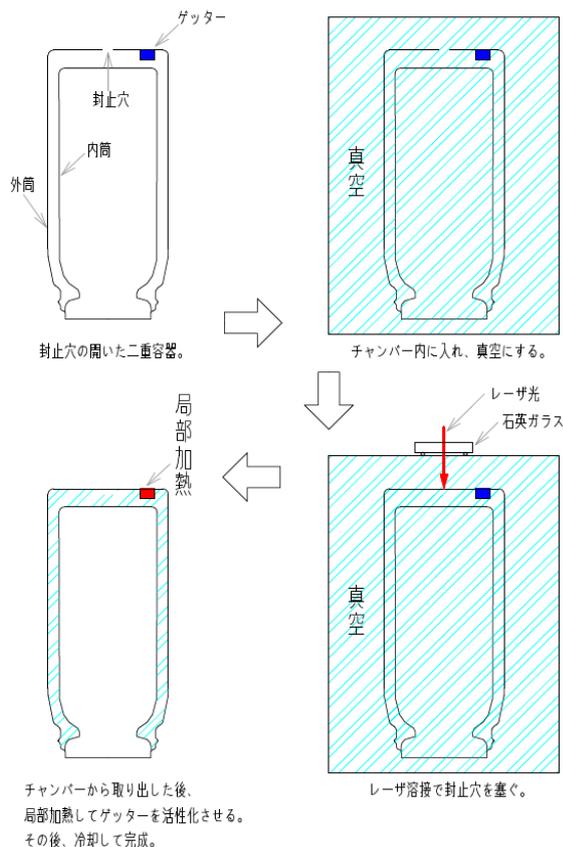


図3 新規真空封止製法

新規真空封止製法は、封止材を使用せずに封止穴をレーザー溶接で塞ぐ製法である。封止材を溶融するため

の加熱、それに付随する冷却を真空チャンバ内で行う必要がないため、加工時間を大幅に短縮することが可能となった。これにより、現行製法のような多数の製品をまとめて真空処理する必要がなくなり、1個流しによる製造が可能となった。また、設備がコンパクトになり、設備の専有面積が減少したため、工程のインライン化・自動化を進めやすくなった。

3. 新製法による副次効果

新規真空封止製法は、多くの副次効果を持つ製法である。その副次効果について下記に記す。

3.1 コストダウン

封止材を使用しないことで、材料削減、および工数削減などの製造コストを下げる事が可能となった。

3.2 使用材料に合わせた封止材開発が不要

外筒の使用材料に合わせて、熔融温度・熱膨張係数・ぬれ性等の特性が最適な封止材を使用する必要がある。そのため、新規材料を使用した魔法瓶を開発する際には、封止材も並行して開発する必要がある。また、封止材によってはコストが高くなることや、特殊な加工方法で封止しなければならないことがある。封止材を使用しないことで、これらの問題が解消される。

3.3 製品の軽量化 (Ti の場合)

当社では、Ti 材料を使用した魔法瓶も製造している。現行の真空封止製法では、800°Cで溶融する封止材を使用する必要があるが、一方で Ti 材料は 600°Cで焼き鈍しされ、材料が軟らかくなる。したがって、強度を確保するために一般的なステンレス魔法瓶よりも板厚を厚くする必要があるが、Ti 本来の軽さというメリットを十分に活かさないという課題があった。

新規真空封止製法では、製品へ熱負荷がかかるのはゲッタ活性化工程のみであり、製品胴部は高温に晒されずに加工が完了する。そのため、Ti 材料の焼き鈍しを最小限に抑えることが可能となり、板厚の薄い軽量の Ti 製品の製造が可能となった。

4. おわりに

本製法を採用した新商品を 2021 年 10 月に発売したので紹介する。真空断熱チタンボトル FJN-500T という商品で、軽量・コンパクト設計の高耐食性魔法瓶である (図4参照)。

魔法瓶は、プレス加工・絞り加工・溶接・真空封止・塗装など様々な加工工程を経て製品が完成している。製法を恒常化することなく、より最適な製法開発を今後も進めていく。



図4 新商品 FJN-500T

参考文献

- 1) ステンレス魔法瓶の開発. 宮地賢一, 1989年32巻12号 p.869-874



Removal of Ultratrace Total Organic Contamination (TOC) in Inert Purge Gas Using NANOCHEM[®] INX-Plus Purifier: Low ppt Quantification of TOC by Preconcentration-GC/MS Technique

Gaku TSUCHIBUCHI* Robert TORRES** Mark RAYNOR*

Ultra high purity purge gases are required for advanced lithography processes such as Extreme Ultraviolet Lithography (EUVL) in order to prevent contamination of the imaging optics. In this work, a NANOCHEM[®] INX-Plus purifier designed for removing Total Organic Contamination (TOC) is evaluated with the aim of removing TOC in argon gas to low ppt levels. To achieve this, an ultratrace analytical method using a preconcentration-GC/MS technique has been developed with a lower detection limit of <1ppt for TOC (amu >100). Removal of 500 ppt TOC (amu >100) in argon gas to less than 1 ppt is demonstrated with the NANOCHEM[®] INX-Plus purifier by monitoring the outlet of the purifier with the preconcentration-GC/MS unit.

1. Introduction

EUVL technology is the front runner for next generation critical dimension imaging to pursue Moore's law. The leading semiconductor foundries have ramped up the use of EUVL tools rapidly in the last few years and the demand for tools will keep growing.

Organic and/or particulate contamination can not only negatively impact the lifetime of the imaging optics, but also result in defects in the transferred image¹⁻²⁾. For these reasons, ultra high purity inert purge gases are required to prevent contamination of the imaging optics in EUVL tools. Specifically, to ensure gas purity, point-of-use purifiers are typically installed in the gas supply system upstream of the optics compartment. Thus, a point-of-use purifier with the capability of removing TOC in purge gases to low ppt levels is necessary.

In this work, we discuss and present results on an ultratrace analytical method using a preconcentration-GC/MS technique and the performance of a NANOCHEM[®] INX-Plus purifier for removal of TOC in argon gas.

2. NANOCHEM[®] Purifier³⁾

NANOCHEM[®] purifiers have led the semiconductor industry in state-of-the-art gas purification technology since the early 1980's. NANOCHEM[®] purifiers have proven to remove impurities to the lowest levels in the industry, typically below the lower detection limits of the most sophisticated instrumentation. For many gases, ppt levels of H₂O, O₂, CO₂, and CO are achieved. Purifier end point detection is also available for many applications. For point-of-use requirements, NANOCHEM[®] purifiers are suitable for ensuring gas purity at the process tool if installed on the gas stick immediately before the MFC or the chamber.



Fig. 1 NANOCHEM[®] point-of-use purifier

* Advanced Technology Center, Matheson Tri-Gas Inc.

**Frontier Purification Technology, Matheson Tri-Gas Inc.

3. Ultratrace TOC Analysis

3.1 Experimental

The experiment was performed using a BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene, o-xylene, m-xylene, p-xylene) gas standard as a benchmark for TOC. The experimental equipment used to analyze BTEX in argon gas is shown in Fig. 2. The BTEX standard was diluted to 12.5, 18.75 and 25.0 ppt (vol.) for the method evaluation. After the dilution, BTEX was trapped in the preconcentration unit. Finally, the trapped BTEX components were transferred to the cryo-focusing trap at the front of the GC column, and then injected into the GC/MS. The detection limit, repeatability and linearity for BTEX injections were evaluated.

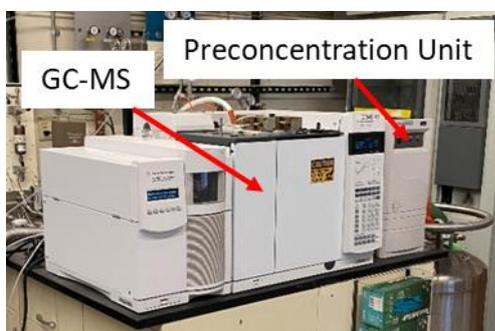


Fig. 2 Preconcentration-GC/MS system

3.2 Results

The Total Ion Current (TIC) chromatogram resulting from a 25.0 ppt BTEX sample is shown in Fig. 3. It shows that all BTEX components are detected with sufficient signal-to-noise. The detection limit of toluene ($amu = 92.14$) calculated using peak height and the baseline noise level, is less than 2 ppt. The detection limit of ethylbenzene ($amu = 106.17$) also calculated using peak height and the baseline noise level, is less than 1 ppt. Good linearity of $R^2 > 0.99$ and good reproducibility of $< 5\%$ relative standard deviation are achieved for all BTEX components. In summary, the detection capability of 2 ppt for TOC ($amu < 100$) and 1 ppt for TOC ($amu > 100$) were demonstrated with the preconcentration-GC/MS technique.

In our previous work⁴⁾, the existing hydrocarbon purifier only evaluated challenge concentrations down to the detection limit of the APIMS analyzer. However this preconcentration-GC/MS technique enables expanded analytical capability to low ppt levels to prove the performance of purifier products.

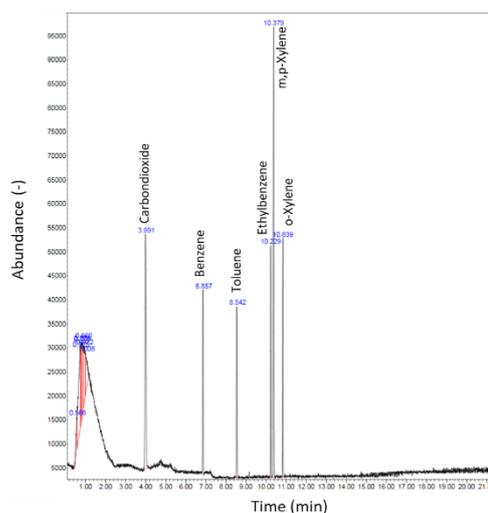


Fig. 3 Chromatogram resulting from 25.0 ppt of BTEX

4. Purifier Material Testing

4.1 Experimental

The NANOCHEM[®] INX-Plus purifier (WK-75F) was prepared and installed in the system shown in Fig. 4. BTEX as a benchmark of TOC can be flowed via either the bypass or the purifier lines. The purifier material was tested according to the following procedure at room temperature. To make the calibration curve for low ppt levels and verify the challenge concentration, the BTEX standard was diluted with the manifold and flowed via the bypass. The actual challenge concentration in argon gas was analyzed by the preconcentration-GC/MS system. For the purifier testing, the challenge stream was switched from the bypass to the purifier. The purifier material was tested over a period of 24 hours at 100 sccm to determine the efficiency of removing TOC in argon gas. Once the testing was completed, the challenge stream was switched from the purifier to the bypass to verify the challenge concentration again.

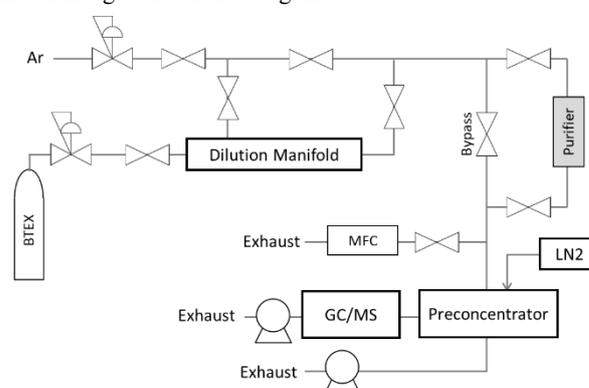


Fig. 4 Schematic of the manifold used to test purifier material performance for removing TOC

4.2 Results

The four calibration points including the blank (purified argon gas) and the concentration of ethylbenzene as an example of BTEX during the efficiency testing, is shown in Fig. 5. The calibration points show good detection and reproducibility at low ppt levels. The initial concentration of ethylbenzene in argon gas prior to the purification was about 505 ppt. After switching the challenge stream through the purifier, the outlet concentration of ethylbenzene and the other BTEX components were less than the detection limit and maintained the efficiency for 6 hours of testing on this day. The outlet concentration remained below the detection limit on the following day while the challenge concentration was held constant. After that, the challenge stream was switched from the purifier to the bypass, and the challenge concentration of ethylbenzene was verified to be about 506 ppt. From these data, the purifier material tested shows the removal efficiency of <2 ppt for TOC (amu <100) and <1 ppt for TOC (amu >100).

Reference

- 1) Vivek Bakshi, *EUV Lithography*, SPIE, 301-305, 2009
- 2) Tyler R. Mowll, et al., *Extreme Ultraviolet (EUV) Lithography IV Volume 8679*, SPIE, 86792D1-86792D6, 2013
- 3) Matheson Tri-Gas Gas and Equipment Catalog, 345
- 4) Hans Funke, Mark Raynor, et al., *SEMI Technical Symposium Innovation in Semiconductor Manufacturing*, SEMICON West, 733-739, 2001

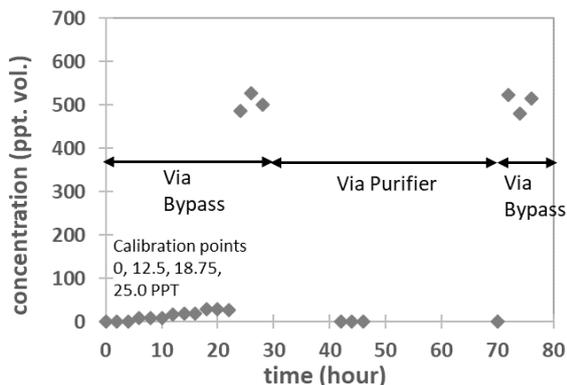


Fig. 5 Ethylbenzene concentration in argon gas during the purifier material efficiency testing

5. Conclusions

An ultratrace analytical method using a preconcentration-GC/MS technique has been developed. This state-of-the-art method shows a detection limit of less than 1 ppt for TOC (amu >100) and sufficient accuracy. In addition, it has been used to show that the NANOCHEM® INX-Plus purifier is capable of removing TOC (amu >100) in argon gas to less than 1 ppt, which is a very positive outcome. The results meet the chemical cleanliness requirement for purge gas purity used in EUVL tools. Therefore the NANOCHEM® INX-Plus purifier can be proposed as an ultra high purity point-of-use purifier for EUVL technology.

クラウド HPC システムの利用

Effective utilization of Cloud HPC System

1. はじめに

流体解析を行う上では、解析時間の短縮を図ることを目的として、流体解析にかかる計算時間やコンピュータのメモリ容量を考慮し、可能な範囲で解析規模を調整する。解析規模の調整としては、例えば、以下があげられる。

- 形状や境界条件の対称性を考慮する
- 物理現象の特徴・本質を掴んだ数理モデルを作成する

しかし、複雑な形状や物理現象を考慮しなければ適切な解析結果を得られない場合は、解析規模の調整が困難となる。形状の複雑さを表現するためには空間分解能を上げる必要があり、計算格子数が多くなる。一般的に、計算格子数が数千万セルである流体解析は、大規模な流体解析と言われる。また、複雑な物理現象の特徴・本質を掴むために作成した数理モデルは複雑となり、さらに計算量は多くなる。このような大規模な流体解析を行うには、計算処理能力の高いコンピュータを使用した方がよいことは明白であり、計算処理能力の低いコンピュータでは、短時間で流体解析を行うことは極めて困難である。

当部署では流体解析用のコンピュータを自部署で運用しているが、大規模な流体解析を行うことは困難である。このような場合、クラウド HPC システムを利用することが有効である。

2. クラウド HPC システム

クラウド HPC (ハイパフォーマンス・コンピューティング (High-Performance Computing : HPC)) システムは、クラウド環境に構成されたコンピュータサーバ群あり、膨大な計算量に対し、複雑な演算処理を高速に実行する性能を有するシステムである。HPC の例としては、科学技術計算の実施を主目的とする大規模コンピュータである「スーパーコンピュータ」が知られる。

2.1 クラウド HPC システムの例

民間企業向けに展開されている商用のクラウド HPC システムとして、以下の2つを例に記載する。

- FOCUS : 計算科学振興財団が提供する、日本国内唯一の産業界専用の公的スーパーコンピュータシステム。
- ScaleX : Rescale が提供する、8000 万以上のサーバを備えた世界最大規模のクラウド HPC システム。

2.2 クラウド HPC システムの利用

当部署における、クラウド HPC システム利用フローの概要を図 1 に示す。自部署のコンピュータで作成した計算格子を含む計算データを作成し、インターネットを介してクラウド HPC システムへ転送する。転送後に、クラウド HPC システムのユーザインタフェースを利用して、計算を実行する。計算が完了した後は、インターネットを介して、ダウンロードする。インターネット通信時には、暗号化が施され、セキュリティが担保される。

クラウド HPC システムには、多種多様なコンピュータが用意されている。例えば、CPU の種類、CPU コア数、メモリ容量が異なるコンピュータが複数準備されており、ユーザは自由にそれらコンピュータを選択することができる。また、コンピュータの利用分に応じて、クラウド HPC システムの利用料が決定される。

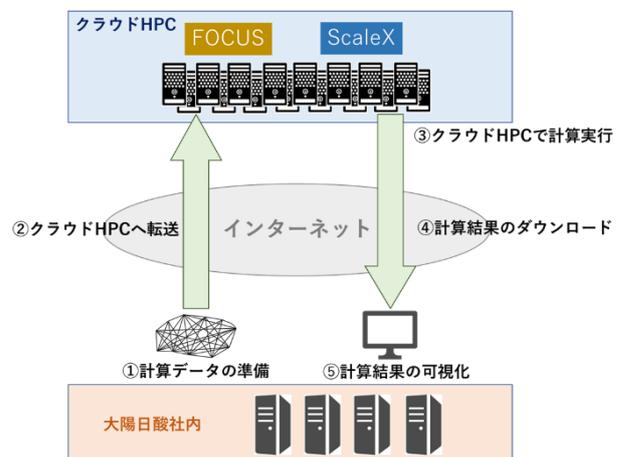


図 1 クラウド HPC システム利用フローの概要

クラウドHPCシステムの利用料を抑えつつ大規模な流体解析を実施するために、当部署では以下のように対応している。

- 流体解析に関する知識を活用し、流体解析の対象となる当社産業ガス関連製品の特長（形状、動作など）や、当該関連製品で生じる物理現象の理解により、解析形状や解析条件を決定する
- クラウドHPCシステムの知識を活用し、流体解析の規模に応じて、過不足ない並列計算機能となるように複数のコンピュータを組み合わせる

3. クラウド HPC システムでの解析例

当社で設計開発を行っている液体ヘリウムを冷媒とするヘリウムガスの熱交換器を対象とした流体解析に対して、クラウド HPC システムを活用した例（以下、本解析例）を示す。

解析対象とする熱交換器の形状を図 2 に示す。熱交換器は複数の部品で構成されており、円筒形の容器内にフィン管、芯金、スペーサーが収められており、フィン管に付けられたフィンをすべて考慮する。円筒容器の全長は約 800mm であり、フィン管と容器の隙間は最も狭いところで約 0.5mm である。

この狭い隙間を考慮しながら容器全体の形状をコンピュータ上で表現するためには、空間分解能を向上させる必要があり、多くの計算格子数が必要である。

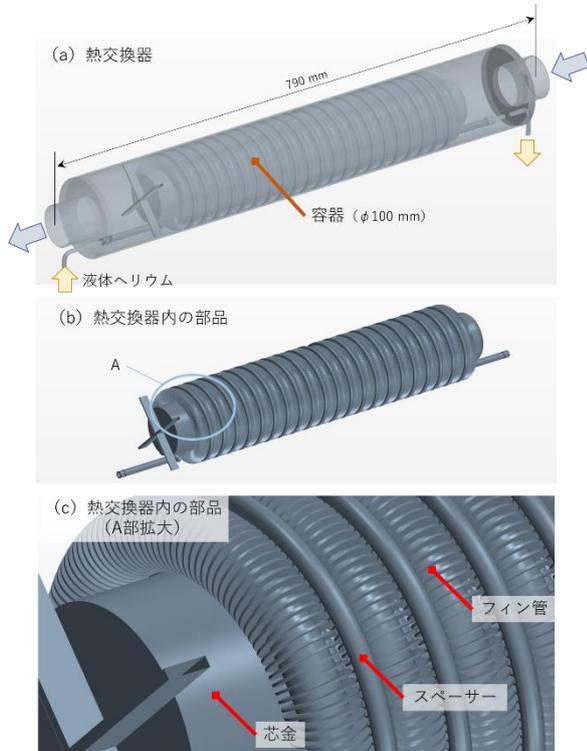


図 2 ヘリウム熱交換器の形状

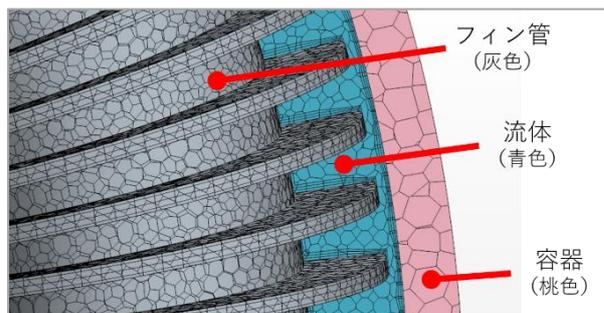


図 3 計算格子

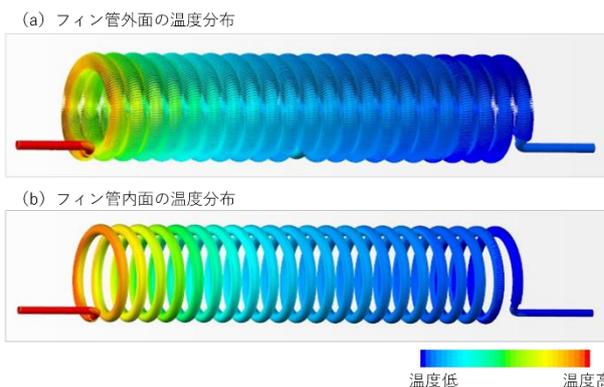


図 4 結果例（温度分布）

本解析例の計算格子数は、およそ 4 千万セルである。図 3 は、本解析例で作成した計算格子の一部を示す。灰色がフィン管（壁面）、青色が流体領域、ピンク色が容器である。図 4 は、本解析例で得られた温度分布である。

本解析例を当部署のコンピュータで行うと、解析完了までに約 1 ヶ月を要するが、FOCUS では約 7 日で解析を完了し、クラウド HPC システムの有効性を確認した。

本解析例で示した通り、クラウド HPC システムを活用することで、大規模な流体解析が短期間で実施可能である。

4. まとめ

大規模な流体解析に対して、クラウド HPC システムを活用することで、試作試験の代替、設計開発工数の短縮など、当社産業ガス関連製品の効率的な設計開発が可能となった。

(R&Dユニット デジタルソリューションセンター デジタル技術部 データサイエンス課、相葉恵介)

＜問い合わせ先＞
 技術開発ユニット
 開発企画統括部 開発業務部
 Tel. 03-5788-8180

システム紹介



ラベル付試薬瓶の液中異物検査システム

In-liquid foreign matter inspection system of labeled reagent bottle

1. はじめに

当社 SI 事業部では、核磁気共鳴（NMR：Nuclear Magnetic Resonance）装置用の溶媒を試薬瓶に封入したものを海外より仕入れ販売しているが、この試薬瓶内に微細な異物の混入が報告されている。このため、当社メディカルテクニカルセンターで入念な受入検査を行い、顧客へ納品している。属人化業務の解消および品質管理の効率化のために液中異物検査システムを開発したので紹介する。

2. 特長・仕様

本システムは試薬瓶を試験台にセットし、試薬瓶を一定時間攪拌後、搭載したカメラで撮像し、液中の異物の存在を判別する。本システムの仕様を表1に示す。

表1 本システムの主な仕様

カメラ画素数	200 万画素
異物検出限界	30 μ m
異物検出の形状	繊維状, ゴム片など
照明	赤色 LED
攪拌機通信方式	RS485 通信
検査本数	1 本
検査対象瓶	スクリュウ瓶, バイヤル瓶
検査対象瓶色	透明, 茶褐色

2.1 ラベル付試薬瓶の対応

試薬瓶には薬品名等が記載されたラベルが貼り付けられ、透明色と茶褐色がある（図1）。

本システムはラベルおよび瓶色の有無にかかわらず検査が可能であり且つ検査精度向上のため、照明の位置や光量を工夫している。



図1 試薬瓶

2.2 攪拌方法

異物検査では試薬瓶内に沈殿している異物を確実にカメラで捉えることが必要である。円軌道運動と振動を組み合わせた攪拌機を採用したことにより、攪拌時の気泡の発生を抑制しつつ、異物を浮上させることが可能である。

2.3 他社システムとの比較

本システムと他社システムの比較を表2に示す。他社システムはラベル貼り付け前の点眼薬などを対象とし処理本数に特化している。そのため、システムが大型になり設備費用が高額となる。一方、本システムはラベル付試薬瓶に特化し、低コストである。

表2 比較表

	当社システム	他社システム
検査対象瓶色	透明・茶褐色	透明・茶褐色
検査可能本数	約 1000 本/日	約 90 万本/日
ラベル付検査	可	不可
初期導入費用	数百万円	数億円

3. システム構成

本システム構成を図2に、検出された異物を図3に示す。本システムの性能評価のため、千本近くの試薬瓶の受入検査を実施し、目視による受入検査の結果に対して、整合性 100%を達成した。また、校正用標準粒子を用い、30 μ m までの微細な異物を検出することができた。本システムについて特許出願中である。



図2 システム構成

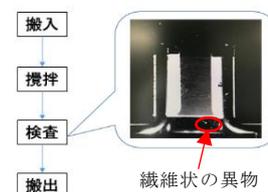


図3 検出された異物

4. まとめ

本システムの実現により、属人的であった試薬瓶の受入検査の手法が改善され、顧客へ提供する試薬瓶の品質も向上した。本システムは NMR 用に限らず、ラベル付の試薬瓶に適用可能である。

(R&D ユニット デジタルソリューションセンター

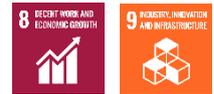
デジタル技術部 制御システム課 矢島雄一郎)

<問い合わせ先>

大陽日酸株式会社

イノベーションユニット SI 事業部

Tel. 03-5439-5897



WeTrack : New Cylinder Management System

Massimo DE MOLA* Federico FERNI*

WeTrack is a customized, modular software that provides all the functionalities and processes needed to manage the labelling, filling, tracking and distribution of cylinders and containers in the packaged gases manufacturing and distribution cycle. WeTrack solution is made by mobile applications installed on handhelds used on the field by filling station operators, drivers or agents. The solution includes also a web portal for managing assets, supervisor approvals, product catalog and all the configuration parameters.

1. Background

After the acquisition of the European business by TNSC, Nippon Gases Europe had to decommission by end of 2019 a Praxair tool named GCT (Global Container Tracking), that was used in BNF (Belgium-Netherlands-France) and Germany. The strategy to accomplish this binding agreement was to create a new cylinder tracking platform in Europe, starting from the regions that were using GCT and then rolling out to the other geographies.

A team consisting of process experts, operations staff, solution architects and developers skilled in web and mobile technologies was therefore assembled to implement the project.

2. Guidelines for design

The guidelines to develop WeTrack solution were:

- A design which allows to support various types of processes in different plants and countries.
- A modular architecture with the possibility to add new features without having big impacts on the existing functionalities.
- Use cutting edge digital technologies and development methodologies.
- Adopt a reliable and flexible way to integrate with other corporate systems.

3. Solution Details

3.1 Technical specifications and architecture

The application was developed entirely with Microsoft .NET technology. Specifically, web services, interfaces and web application use ASP.NET Core, while the mobile application has been developed with Xamarin Forms.

The choice of .NET Core gives the flexibility to run the application in Windows or Linux environment as well as allows easy installation of the application in container orchestrators such as Kubernetes.

There is a different instance of the application for each country.

WeTrack is a software solution to cover and manage barcode tracking in the processes of production and distribution of gas containers, inside and outside the fence; including batch manufacturing, testing, release and certification.

The solution is organised in modules, so to provide a set of functionalities to manage containers for the end users:

- Labelling (managing the container data and associating the container to a barcode)
- Sorting (pre-fill inspection and container sorting)
- Filling
- Analysis
- Tank replenishment (managing Bulk gases tank in filling stations, connected with racks)
- Batch release of medical products by QP (Qualified Person)
- Picking (managing sales orders and trips to be shipped by picking the needed containers)
- Delivery trip (to manage the trip of a truck driver with

delivery of containers and picking empties at customer)

- Countersell (for over-the-counter distribution for agents)
- Retesting (for container periodic retesting operations)
- Final Amend (to manage the reconciliation of empty cylinders pickup from customers and update the related container balance)
- Procurement (to manage containers filled by suppliers).

3.2 Application layers

The solution is composed by:

- A Data layer
- A Back End layer composed of web services, where is managed the business logic for the solution
- An Integration layer where communications with corporate systems take place
- A Presentation layer (Front End) composed by two mobile applications for operators, drivers and customers functionalities and a web application for administration, configuration, approval workflows, asset and product management.

3.3 Data layer

Each application instance has its own dedicated database. Entity Framework Core is used as the data access technology. This allows the flexibility to use any relational database for which a provider is available, in this case Microsoft SQL Server, and allows dynamic generation of database queries.

3.4 Back End layer

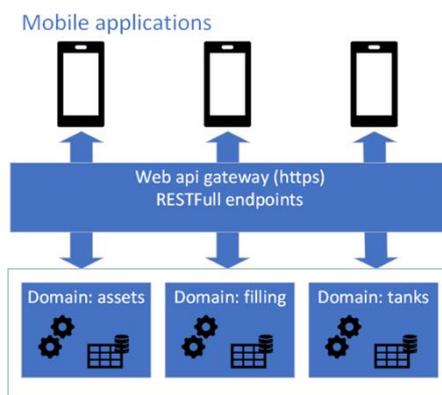
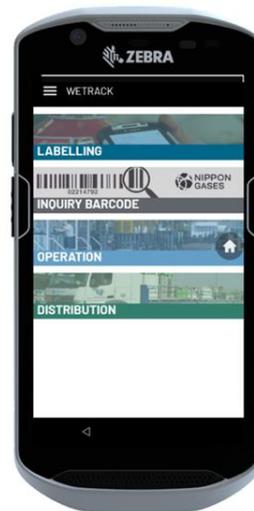
This layer has been implemented with APIs (Application Programming Interface), that are web services using REST (REpresentational State Transfer) technology. The APIs are organized in microservices regrouped in domains related to two main business area: Operations and Distribution.

3.5 Integration layer

Communications with external systems take place in this layer. For exchanging data with the corporate applications, WeTrack exposes a set of SOAP (Simple Object Access Protocol) web services which communicate with a middleware solution, currently Microsoft Biztalk. There is an on going plan to rationalize this layer and move to Mulesoft, an innovative API-led connectivity platform that will allow the integration with ERPs (e.g. J.D.Edwards, SAP or AS400 applications) in a more reliable and standardized approach.

3.6 Presentation layer: Mobile applications

The two mobile applications, developed with Xamarin forms, rely on the underlying Back End web services layer. They work on both the intranet using wi-fi access or Internet using the handheld mobile connectivity. Mobile Applications are managed in the handhelds using SOTI, a MDM (Mobile Device Management) tool, that allows to deploy automatically new application releases to handhelds, and also to mirror the user session to provide support in case of need.



3.7 Presentation layer: Web Portal

The web portal is used for users administration, configuration, approval workflows, asset and product management.

Web application



It has been developed with ASP.NET Core MVC and rely on the same domain contexts developed for the services layer.

4. Entities in WeTrack

4.1 Locations and departments

WeTrack is managing the locations for a company (plants, depots) and departments where the production process will be done, with the possibility to be created or modified directly by the local business administrator.

4.2 Tanks and racks

WeTrack provides the possibility to setup the bulk gas tanks available inside a location or a department. The tank is related to a specific product, and connected with the racks present in the filling station, so to manage the correlation of bulk lot to the final product lot, and ensure the traceability of raw material.

The tank is managed with a status that changes during the replenishment phase and linked to the lot of the product.

4.3 Containers

The main feature of WeTrack is to manage containers (cylinders, bundles, pallets, dewar) used during the production and distribution of the product.

Every container will have a set of data that will define its properties, some of them will be mandatory to manage the production process. Every cylinder will be tracked with a unique barcode as identifier, in some countries can represent the container serial number itself.

The cylinders will have a link to a production lot that will trace the whole process of the contained product from the production to the final analysis, and during the following distribution to other depots or customers.

Each container is associated to a product family and subfamily. This product classification is used to manage the compatibility of the container with racks, tanks and determine the composition of the product, through a production recipe. The recipes are defined at country level for every subfamily with components, percentage in the composition, unit of measures and conversion factors.

The container has a status that changes during the process and linked to the lot of the product. It's possible to inquiry the history of containers and lots.

The container will have a link to a bill of material in case of association to a pallet, operation that is usually done by the operators during the sorting or during the picking.

Bundles are labelled as frames, and it is possible to manage the relationship between the frame and the cylinders inside the bundle (as different records in the same asset table).

It has been developed a product mapping setup to allow the determination of the product code used in each ERP, based on the characteristics of the containers, so to allow the integration with corporate systems. The product is classified using some attributes that identify the product and the compatibility with other products. Examples of possible attributes of a product are the following:

- Product Family
- Product Subfamily
- Container type
- Capacity
- Material
- Valve type
- Number of Cylinders In Bundle
- Working Pressure

Specifically for Nippon Gases Offshore it has been developed the possibility to manage full material codes and empty material codes, so to comply to SAP requirements.

5. Future plan

Currently the solution has been implemented in BNF (production and distribution processes), in Germany (production), in Italy (distribution module for drivers), in Offshore (production and distribution).

Next projects are:

- Finalize the implementation of the distribution module in Germany, for Nippon Gases plants and for agents.
- Initiate project in Italy for production, initiative intended to support AS400 replacement.

- Develop new module for Site Gas Management in hospitals to replace a solution present in Germany.
- Rationalization of the Integration layer using Mulesoft platform.
- Containerize the application and migrate to Kubernetes in order to improve the reliability and high availability of the solution.
- Upgrade .NET Core libraries to the LTS (Long Term Support) version 3.1.

商品紹介



溶接可視化・監視カメラ 新「サンアークアイ」

Welding surveillance camera new "San Arc Eye"

1. はじめに

溶接監視カメラは、狙い位置ずれや溶融池流動の監視に用いられる。また、近年の製造業における自動化、無人化およびデジタル化のトレンドの中、溶接可視化のニーズが高まっている。このたび、監視と可視化のいずれも可能なカメラ「サンアークアイ」を改良し、軽量化したので紹介する（図1）。

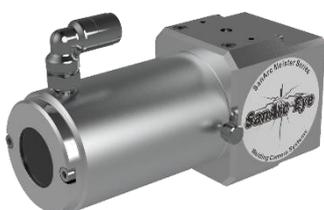


図1 新サンアークアイ

2. 概要

本カメラは、溶接時に発生するアーク光を打ち消しハレーションを低減させることで、溶融池やその周辺、凝固過程等の詳細な観察を可能にしている。動画・静止画ともに撮影ができ、撮影画像から様々な解析・計測を行うことで、溶接不具合の軽減につながる。撮影対象は、TIG、プラズマ、MAG・MIG、被覆アーク溶接等である。

以上の特徴を有したカメラの初号機を2019年4月より販売していたが、従来のカメラは、溶接開始前の準備作業（溶接線やワイヤ挿入位置などの補正）では、レンズの先端に装着されているNDフィルターを一度取り外す必要があったが、新たに開発したカメラは、使い勝手を良くするために「自動遮光フィルター用のアダプター」をオプション設定した。これにより、溶接中及び溶接開始前の準備作業で鮮明な映像が得られる。また、カメラ管体のデザインを見直し、小型化したことで約26%軽量化してセッティングが容易になった。

3. 特長

カメラ管体とレンズシールドケース（図2）は、スパッタが付着しにくいアルミ材とし、つまみネジ2本で分離することができるため、レンズの調整が容易である。カメラの冷却用としてレンズシールドケース先端に

冷却エアークを設け、カメラ前方から後方へ流れる構造としている。付属のクランプアームにより、カメラ固定が容易である（図3）。また、鮮明な映像が得られるフルハイビジョンの200万画素数を採用している。

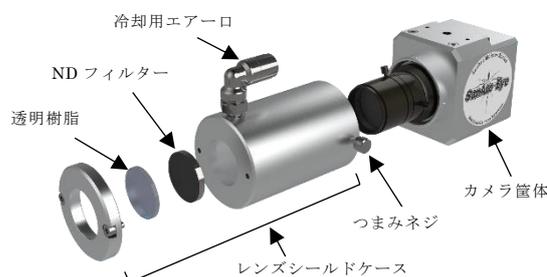


図2 カメラ管体及びレンズシールドケース

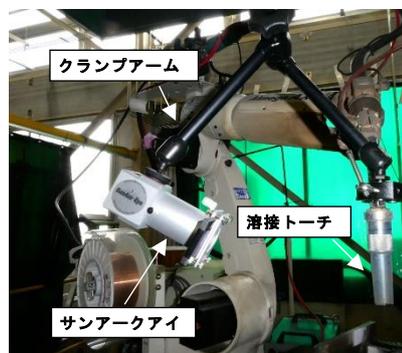


図3 クランプアーム

4. 撮影事例

TIG溶接(材質 SUS304)、被覆アーク溶接(材質 SS400)の監視映像を図4に示す。溶接線の狙いずれや溶加材の溶融状態の監視ができることが分かる。



TIG 溶接
SUS304t10mm (I 開先突合せ)
電流：500A 速度：25cm/min

被覆アーク溶接
SS400t9mm (T 字隅肉)
電流：180A 速度：10cm/min

図4 撮影事例

5. カメラ構成

- (1) 溶接監視カメラ「サンアーケアイ」
- (2) レンズ, ND フィルター, 透明樹脂
- (3) 映像コンバーター (SDI → HDMI)
- (4) ケーブル類, クランクアーム, 照明
- (5) 専用ケース

オプション：自動遮光フィルター仕様 (図 5)

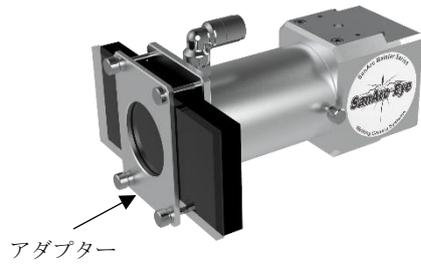


図 5 自動遮光フィルター仕様

(R&D ユニット山梨研究所 和田勝則)

問い合わせ先
大陽日酸株式会社 工業ガスユニット
TEL 03-5788-8330

商品紹介



次世代医療ガス残量監視システム Term-3

Term-3, Residual Quantity Monitoring System for Medical Gas in the Next Generation

1. はじめに

次世代医療ガス監視システム Term-3 (以下, Term-3) は、医療ガス供給設備の容器 (O₂, N₂, Air) 内ガス残量などの情報を遠隔地で監視可能としたシステムである。従来の医療ガス監視システム Term-2 (以下, Term-2) では、データ通信回線に 2024 年に終了する ISDN、または部分的にサービスが終了した PHS を採用していた。新商品の Term-3 では通信規格に LTE (4G) を採用した。さらにサーバ機能をクラウド化し、手持ちの端末で監視データの閲覧を可能とすることで、利便性の向上を図った。

2. 構成

2.1 システム

Term-3 の構成を図 1 に示す。Term-3 は監視対象となるガス供給容器の残量情報、周囲環境の温度、酸素濃度などを、通信機能を有した専用端末 (ターミナルボックス, IoTGW Box) に取り込み、クラウド上のサーバにデータを保存する。ユーザは、スマートフォンなどの端末から、監視データの閲覧を行う。

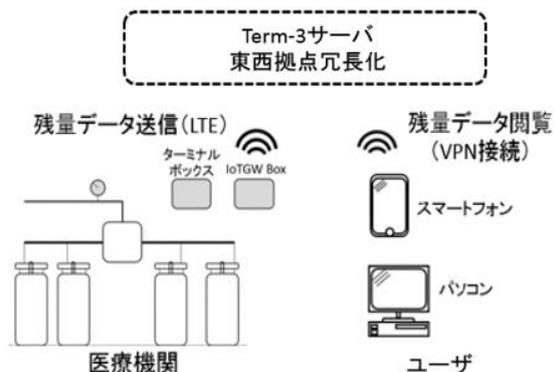


図 1 Term-3 構成

2.2 特長

専用端末には汎用的な 4-20mA DC 出力のセンサ情報が取り入れられ、センサ用電源 24V DC を搭載しており、液面、圧力などといった多様なセンサに対応する。Term-2 ではユーザが管理するサーバからのみであった監視データの閲覧は、Term-3 ではクラウド化により、

手持ちのスマートフォン、PC などでも可能となった。

監視データまたは専用端末に異常が発生した際には、監視データ閲覧画面への表示及び設定されたメールアドレス宛に警報を通知する機能を有し、トラブル発生時に迅速な対応が可能となる。また、クラウドはサーバ機能を、東西拠点に分けることで冗長化をしている。

セキュリティ面では、SSL-VPN を採用し、ユーザは使用する閲覧用端末に専用のソフトをインストール後、Term-3 システムにログインをする。また、専用端末からサーバ間の経路は暗号化されている。これらの対策により情報漏洩、外部侵入のリスクを低減している。

監視データ閲覧画面は、グラフやイラストを多用することで視覚的に判別し易くし、かつスマートフォン、タブレットなどでも視認性を向上させた。図 2 に Term-3 の監視データ画面を示す。



図 2 監視データ画面

3. まとめ

Term-3 では手持ちの端末で監視データの閲覧が可能になるなど、Term-2 と比較して利便性が大きく向上した。本システムにより、継続的な監視によって、信頼性の向上、ガス安定供給の強化、異常発生時の重大事故回避を可能とした。

(R&D ユニット

デジタルソリューションセンター 小儀飛揚)

問い合わせ先

メディカルユニット バイオ・メディカル事業部
医療ガス営業部 医療ガス営業課
TEL. 03-5788-8665

商品紹介



BS001 型液面計 (LGC 用液面センサー・表示器)

Model BS001 liquefied gas level gauge (Liquefied gas level sensor and indicator)

1. はじめに

医療用液体酸素供給や凍結保存容器への液体窒素供給に利用される LGC (Liquid gas container; 超低温の液化ガスを貯蔵・供給に用いる真空断熱容器) の標準的なフロート式液面計はフロートが容器内部で引っ掛かり、正常に液量を示さないことがあり、日常的な液量管理を難しくしている。

この問題を解消し、かつ、液残量の視認性を向上した「BS001 型液面計」を紹介する。



図 2 集合型表示器



図 3 単独型表示器

2. 概要

2.1 液面センサー

発信電極と受信電極からなる一対の検出部を LGC に挿入することで、液化ガスの有無により変化する電極間の静電容量の変化を検知する構造となっている。(図 1)

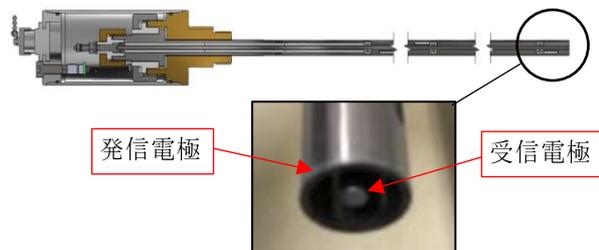


図 1 センサー構造

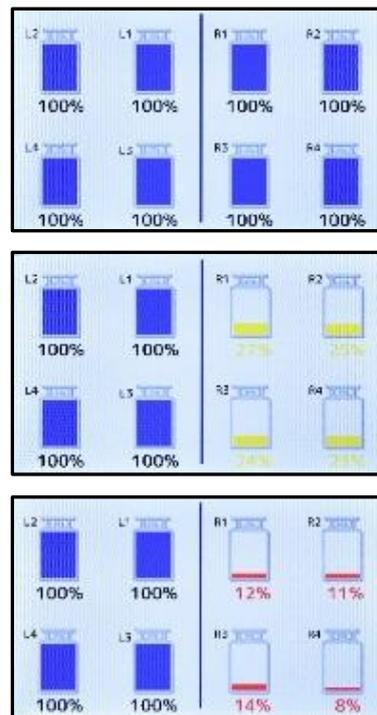


図 4 液量表示変化

2.2 表示器

複数の LGC を接続する集合型 (図 2) と 1 台 LGC を接続する単独型 (図 3) があり、液面センサーが検出した静電容量の変化を液量変化として表示する。表示は 0 ~100% の数値表示と合わせて、容器をイメージしたアイコン内にバーグラフで表示される。表示は液量の変化に合わせて、青→黄 (注意) →赤 (警告) と変化し (図 4)、注意及び警告の値は任意で設定可能となっている。

3. 特長

(1) 高精度な検出

検出方式にアドミッタンス式を採用し、外部からの電氣的なノイズに強く、静電容量の微小変化を検知できるため、高精度に液量を検出できる。

(2) 取り付けが簡単・調整不要

液面センサーの取り付けはフロート式液面計と交換するのみ(図5)で、調整作業が不要なため、設置してすぐに使用できる。また、空のLGCと満タンのLGCの交換時も調整操作が不要となっている。



図5 センサー取付

(3) 遠隔モニタリングに対応

当社開発の「医療ガス残量監視システム Term-3」に表示器を接続すると、医療用液体酸素の液残量を遠隔モニタリングできるようになり、配送計画の作成などに利用することが可能となる。

4. 仕様

液面センサー		
適用ガス種	医療用液体酸素	液体窒素
検出方式	アドミッタンス式	
検出精度	基準液化ガス重量±3% (at 0MPa)	
対象 LGC	DLS-175	DLS-50B
	SUPER45G	DLS-120B
		DLS-250B
表示器		
	集合型表示器	単独型表示器
寸法	高さ 400×幅 300 ×奥行 183mm	高さ 85.5×幅 170 ×奥行 59mm
質量	6 kg	350g
LGC 接続数	8 台	1 台
検出精度	基準静電容量±3%	
液量出力信号	4-20mA (8 本分)	4-20mA
使用可能温度	0~40℃	

(メディカルユニット)

バイオ・メディカル事業部 米内 冠)

問い合わせ先

メディカルユニット

バイオ・メディカル事業部 医療ガス営業部

Tel. 03-5788-8665

商品紹介



長寿命 LPG 用中圧ガス切断火口「3051II」

Long Lifetime Middle-Pressure Gas Cutting Nozzle “3051II” for LPG

1. 背景

鉄のガス切断時において、高温のスパッタ（溶融鉄）が吹き上がり火口のガス流路に付着すると、ガスの気流が乱れ切断面不良が発生する。

メンテナンスを行い火口に付着したスパッタを除去することで切断性能を復帰させることができるが、メンテナンスツールで火口のガス流路を傷つけると復帰不能となり、新品に交換する必要性が生じる。耐摩耗性を高めるために、切断酸素流路にステンレスパイプを圧入した火口も存在するが、スパッタが付着しやすくメンテナンス頻度が高い。

そこで当社は、材質変更によりスパッタが付着しにくい「3051II」（図1）を開発し、火口のメンテナンス性の向上および長寿命化を実現させた。



図1 3051II 火口

2. 特長

2.1 材質変更によるスパッタ付着の低減

予熱炎を20分放出した後の、火口の切断酸素孔壁面の状態を図2に示す。従来品（3051火口）と比較して、材質変更した3051II火口のほうが壁面の粗さが小さい。これは、材質変更により加熱による黄銅中の亜鉛成分が脱落する脱亜鉛現象を抑えられていることによるものと考えられる。粗さの増大を抑えることにより、スパッタの付着を低減する効果が期待できる。

2.2 メンテナンス性の向上および長寿命化

当社独自のピアシングによる火口耐久試験を行った結果、3051IIは、3051やステンレスパイプ入り火口と比較してメンテナンス性にすぐれ（表1）、かつ長寿命である（表2）ことがわかった。

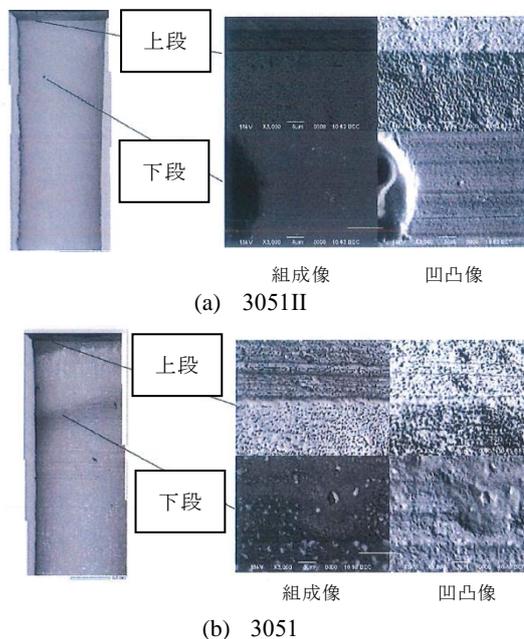


図2 加熱試験による材質変更の効果確認
（切断酸素孔壁面 SEM 画像）

表1 初めてメンテナンスを要したピアシング回数

	3051II	3051	ステンレスパイプ入り火口
ピアシング回数	440回	45回	65回

表2 火口寿命

	3051II	3051	ステンレスパイプ入り火口
ピアシング回数	520回	60回	185回

3. 今後の計画

同材質を用いた高速度切断用火口（ダイバーゼント火口）である3055II、3057II、3057BBIIの販売開始を2021年度内に予定している。

（日酸 TANAKA 事業本部 狩野 智也）

問い合わせ先
日酸 TANAKA 株式会社 制御機器事業部
Tel. 026-272-6964

商品紹介



金属 AM ソリューション 3DPro® 商材紹介

Introduction of 3DPro® Product Line for Metal Additive Manufacturing

1. はじめに

当社の研究成果により、金属の積層造形(Additive Manufacturing, 以下 AM) プロセスにおける造形ガス雰囲気中の酸素および水分を代表とする不純物や、金属粉末の吸湿および酸化に代表される粉末の劣化が、造形物の機械特性や造形品質に大きな影響を及ぼすことが判明している。各社プリンタやオペレーターによるパーズ時間のばらつきにより生じる造形雰囲気不純物の変化、季節や保管環境による温度、湿度変化がおよぼす金属粉末への吸湿量のばらつきなどにより、造形物の機械的特性や品質の再現性が低下する問題が知られており、トレーサビリティを含めた造形ガス不純物管理や金属粉末の品質管理が重要視されつつある。

これまで産業ガスメーカーとして培ってきたガスコントロール技術、ガス精製技術および溶接技術を AM プロセスに適用し、世界でも類を見ない品質安定化に寄与する AM 関連ソリューションの開発を推進してきた。

ここでは開発したトータルソリューションについて紹介する。

2. 3DPro®ソリューション概要

2.1 金属粉末乾燥保管キャビネット (Powder Dry Cabinet)

Powder Dry Cabinet は、金属 AM 用金属粉末の保管に最適なキャビネットである。

現在、金属 AM ユーザーに広く使用されている保管庫は薬品やカメラなどの保管を想定して製作されたものが流用されているため、吸湿性や反応性が高い金属粉末の保管には十分な能力を有しておらず、吸湿や酸化による品質低下が発生する。

Powder Dry Cabinet の筐体は高気密で、窒素ガスやアルゴンなどの不活性ガス供給により、酸素および水分濃度を 100ppm 未満とする低不純物雰囲気を実現し、金属粉末の品質保持を可能とした。またチタン合金やアルミ合金など活性金属粉末特有の着火性や反応性を考慮し、庫壁を通じた間接加熱や、電動ファン不使

用のガス攪拌方法、庫内からドアスイッチの近接センサー以外の電気接点を排除するなど、金属粉末保管に理想的な、安全で最適な保管雰囲気を実現した。

その他、庫内の酸素または水分濃度により不活性ガスの供給量をダイナミックに制御し、不純物濃度の低下を素早く、かつ少流量で実現することにより、ランニングコスト低減を達成した。

またキャビネット設置場所に不活性ガスの供給が困難な顧客向けに、クリーンドライエアーから窒素ガスを精製し供給する装置を内蔵した、窒素ガス発生装置内蔵型も上市した。



図1 金属粉末乾燥保管キャビネット

2.2 AM 向け全自動ガス供給システム (Switching System)

当システムは、ボンベや液化ガス容器などからの2系統のガス供給ラインを、残量に応じて自動的に切替えることにより連続供給を可能にする装置である。

造形中に金属 3D プリンタが異常停止すると、熱膨張していた造形体が冷却収縮し、造形体の寸法が変化してズレが生じるため、基本的に造形の再開は不可能である。日中夜問わず造形を行う金属 AM では、ガスを自動で切替え、またボンベ残圧の監視やボンベ手配のタイミングを的確に把握する必要があり、本装置に代表される適切なガス供給機器の機能は運用面からも重要である。

本装置は一般的なガス切替え装置と異なり、各種数値をタッチパネル上で確認可能であることに加え、ガスライン切替わりをメールなどにより通知する機能、ガス容器残圧や使用ガスラインなどの遠隔モニタリン

グ機能が搭載されており、ガス容器手配および交換の円滑化を図れ、ガス切れ防止に寄与する。



図2 AM向け全自動ガス供給システム

2.3 AM向け高純度窒素ガス発生システム (High Purity PSA)

本製品は、空気から 99.999%の高純度窒素ガスを精製することで、一般的な工業用 PSA と比較して 1~2 桁ほど高純度な窒素ガスを供給することが可能な PSA である。ページ時間の削減による効率的な造形や、造形雰囲気の高純度化による造形品質の向上を実現する。



図3 AM向け高純度窒素ガス発生システム

2.4 ガス供給ライン用高純度精製器 (NANOCHEM® Purifier for 3D Metal Printing)

当社米国関連会社である Matheson Tri-Gas, Inc. で開発されたガス精製器を金属 3D プリント向けに最適化したガス供給ライン用精製器である。交換可能なカートリッジに高性能精製剤とフィルターを内蔵しており、酸素・水分等のガス状不純物およびパーティクルを除去し、極低不純物の不活性ガス供給を実現する。

金属 AM に使用されているガスを、99.9999%以上の高純度に精製し供給することで、ページ時間のさらなる短縮や高活性な金属材料の酸化防止、不純物混入抑制を実現し、安定的な造形に寄与する。

また、超高純度ガスを要求する特殊 AM プロセスや高品質熱処理、高品質粉末製造プロセスなどへの適用も期待されている。



図4 ガス供給ライン用高純度精製器

2.5 PBF プリントアセット型循環型雰囲気ガス精製装置 (Recirc Advanced System)

本装置は、Powder Bed Fusion (以下 PBF) プリントの造形雰囲気中の水分や酸素濃度を除去するシステムであり、既存の PBF プリントガス循環ラインに附設して使用する。

高純度ガスの供給にもかかわらず、季節や外気環境、ページ時間などの外的要因により、3D プリント内を循環するガス中には酸素・水分などの不純物が数百~数千 ppm レベルで不安定的に存在する。本製品の使用により、造形雰囲気中の不純物を数 ppm レベルまで低減することで、安定的な造形を実現する。

半導体製造レベルの清純度を持つ配管やバルブ、リークタイトブローワーを使用することで、大気の侵入リスク低減を図った。



図5 PBF プリントアセット型循環型雰囲気ガス精製装置

2.6 積層造形プロセスモニタリングカメラ (3DPro Insight)

当社保有の溶接可視化技術を発展させた、熱源がレーザー式あるいはアーク式であることを問わず、AM プロセス可視化に特化したフル HD 対応カメラである。簡易な操作でピントと絞り調整が可能で、定期的な監視や現象把握に応用することも可能である。

2.7 遠隔モニタリングシステム (MiruGas)

本システムは当社欧州関連会社の Nippon Gases グループで開発されたテレメトリーシステムであり、国内 AM 向けに導入した。

プリンタ設置場所の酸素濃度や温度、露点、3DPro 装置稼働条件や運転状況、アラーム発生状況などを Web ブラウザによりリアルタイムでモニタリング可能なシステムである。セキュアな VPN 回線により場所を問わず安全にアクセス可能である。

発生した警報は電子メールや SMS でリアルタイムに通知する。

また各種指示値や運転記録は月間レポートとして自動作成するためトレーサビリティの確保が可能である。

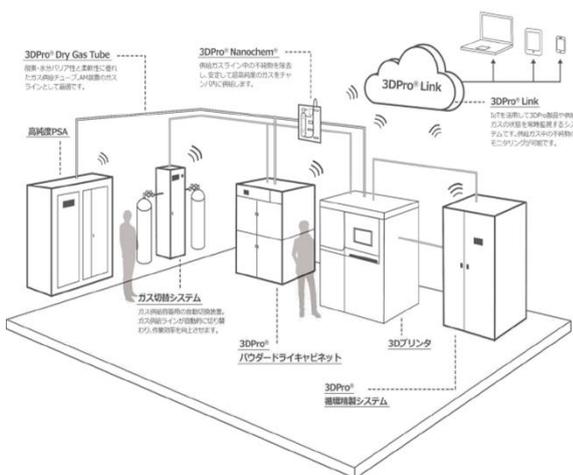


図6 遠隔モニタリングイメージ図

3. おわりに

金属 AM は欧米で航空宇宙産業を中心に量産適用が進んでおり、世界的市場の急拡大が予想される。引き続き AM 技術開発に注力し、日本のものづくり近代化に貢献する。

(R&D ユニット, 山梨研究所,
AM 先端技術プロジェクト 赤松 亮)

〈問い合わせ先〉
イノベーションユニット
イノベーション営業部
Tel. 03-5439-5882

大陽日酸技報 No. 40, 2021

2022年3月 発行

発行 大陽日酸株式会社 技術統括ユニット
〒142-8558 東京都品川区小山 1-3-26
Tel. 03 (5788) 8110 Fax. 03 (6866) 1024

本誌内容の一部あるいは全部を無断で転写・複写すると著作権
および出版権の侵害となることがありますのでご注意ください



大陽日酸
The Gas Professionals