

## 結晶化によるガラス物性の革新 (I)

### 「ゼロ膨張結晶化ガラス」

日本電気硝子(株) 技術部<sup>1)</sup> 特別技術顧問<sup>2)</sup>

二宮正幸<sup>1)</sup>, 和田正道<sup>2)</sup>

A revolution in the properties of glass by converting glass into glass-ceramics : Part 1. Zero expansion glass-ceramics

Masayuki Ninomiya and Masamichi Wada

Technical Division, Corporate Adviser  
Nippon Electric Glass Co., Ltd.

#### Abstract

Among a variety of glass-ceramic articles, the zero expansion glass-ceramics with  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  system have the largest production in the world. There are three types of zero expansion products: the clear, black and white opaque type. Both clear and black type glass-ceramics consist of beta-quartz s.s. (70 mass%) with a size of 50 nm and a glassy phase (30 mass%). The white opaque type glass-ceramics consists of beta-spodumene s.s. (90 mass%) with a size of 1  $\mu\text{m}$  and a glassy phase (10 mass%).

At the present time, the zero expansion glass-ceramics have a wide application such as the fireproof glazing, the firescreen of stoves, the top plates of cooking appliances and the most economical substitutes of vitreous silica.

#### 1. はじめに

結晶化ガラスは、結晶相とガラス相からなる複合材料である。理論的には結晶相 100%の結晶化ガラスを考えることもできるが、実用化されている結晶化ガラスでは、いずれも結晶相とガラス相が存在し、その複合化によりユニークな性能が生み出されている。すなわち、結晶の種類とサイズを制御し、結晶相の量を調整することによって、優れた特性をもった結晶化ガラスが作り出されている。

ガラスの結晶化は、結晶核が生成する核形成と次に結晶が成長する結晶成長の2つの過程を

経て進行する。核形成には、核形成剤 ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ 等) を用いてガラス内部から核が均一に生成する体積核形成 (Bulk nucleation) とガラス表面の核生成を利用する表面核形成 (Surface nucleation) の2種類がある。体積核形成を利用した結晶化ガラスの代表は、世界的に生産量が最大の「ゼロ膨張結晶化ガラス」であり、表面核形成を利用したものには、「建材用結晶化ガラス」および「生体用結晶化ガラス」がある。

本稿ではゼロ膨張結晶化ガラスが、結晶相とガラス相の複合材料であること、その熱的、光学的、力学的、化学的および電気的な特性が、両相の複合化の結果から生まれていることを説明する。

## 2. ゼロ膨張結晶化ガラス

1957年、コーニング社（米）は世界ではじめて結晶化ガラスの工業生産に成功したことを発表した。これは核形成剤として酸化チタンを含有し、強度および硬度が高く、熱的にも電気的にも優れた特性を有する結晶化ガラスで、ミサイルのノーズコーンとしての用途が示された。しかし、やがて商品化された結晶化ガラスは、TiO<sub>2</sub>を含むLi<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系組成で、β-スボジューメン固溶体を結晶相とする白色低膨張食器（パイロセラム, Pyroceram）であった。その膨張係数は $9 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ でパイレックスガラスの約1/4にあたり、直火にかけることができる。この熱的特性は石英ガラス以外のガラスでは得られない特性である。このように膨張係数の絶対値が約 $10 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下のものは、近年、ゼロ膨張結晶化ガラスと呼ばれている。

1962年、日本電気硝子はTiO<sub>2</sub>とZrO<sub>2</sub>を含有することにより同一の原ガラスから、透明ゼロ膨張結晶化ガラス（N-0）と白色ゼロ膨張結晶化ガラス（N-11）のネオセラム（Neoceram）を工業化し、食器及びガス・石油ストーブの前面窓、電磁調理器のトッププレート等の用途開発を行った<sup>1)</sup>。

1970年代には、ショット社（独）は、天体望遠鏡のミラーblankとしてゼロデュア（Zerodur）および調理器のトッププレートとして可視光は透過せず、熱線に対しては透明な黒色ゼロ膨張結晶化ガラス（セラ、Ceran）を工業化した。また1990年以降には、コーニング社とサンゴバン社の合併によるユーロセラ社（仏）が黒色ゼロ膨張結晶化ガラスのトッププレートの生産を行っている。

## 3. ゼロ膨張結晶化ガラスの組織

表1に代表的なゼロ膨張結晶化ガラスの組成を示す。図1の熱処理スケジュールによってつくられるゼロ膨張結晶化ガラス（ネオセラム）の組織を図2に示す。

(1) 表1に示すように、Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>

Table 1 Composition of Zero expansion glass-ceramics

	ネオセラム (透明、白色) <日本電気硝子>	GC-190 (黒色) <日本電気硝子>	セラ (黒色) <Schott>
SiO <sub>2</sub>	65.5	68.0	64.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22.0	19.0	21.3
Li <sub>2</sub> O	4.5	4.5	3.6
MgO	0.5	1.0	0.5
ZnO	—	1.0	1.7
BaO	—	—	2.2
TiO <sub>2</sub>	2.0	4.1	2.4
ZrO <sub>2</sub>	2.5	—	1.7
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.0	—	—
Na <sub>2</sub> O	0.5	0.6	0.5
K <sub>2</sub> O	0.3	0.5	0.5
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	0.1	0.3
その他	1.2	1.2	1.3

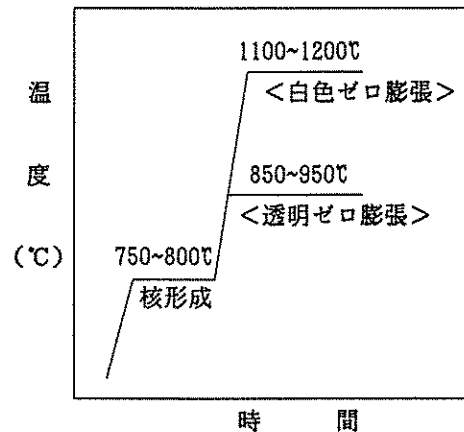


Fig.1 Heat treatment profile of Zero expansion glass-ceramics

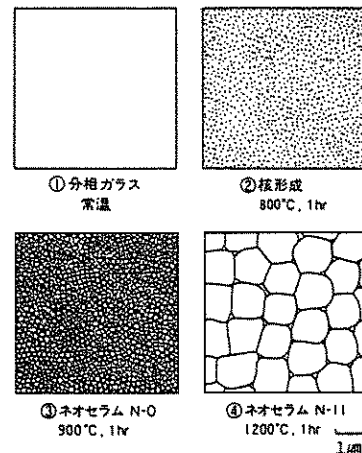


Fig.2 Crystallization process of Zero expansion glass-ceramics

系組成のガラスを約1700°Cで熔融し、成形後、常温まで徐冷されたガラス(図2-①)は外観は透明であるが、すでに約5 nm以下のサイズに分相している<sup>2)</sup>。

(2) 750°C~800°Cの核形成温度で熱処理する(図2-②)と、約5 nmの分相ガラスは大きさはそのまま、ZrTiO<sub>4</sub>の結晶核に変化する<sup>2)</sup>。

(3) さらに850°C~950°Cの温度域で熱処理すると、結晶核の上にβ-石英固溶体結晶(Li<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·nSiO<sub>2</sub>, n≥2)が成長し、その大きさは約50nmになる(図2-③)。この温度域で結晶成長を完了させると、約70mass%の結晶相と30mass%のガラス相が複合化した透明ゼロ膨張結晶化ガラスになる。

(4) さらに1100°C~1200°Cで熱処理すると、β-石英固溶体結晶が高温で安定なβ-スポジュメン固溶体結晶(Li<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·nSiO<sub>2</sub>, n≥4)へと変化し<sup>3)</sup>、結晶の大きさも約1 μmとなる(図2-④)。こうして、約90mass%の結晶相と10mass%のガラス相が複合化した白色ゼロ膨張結晶化ガラスがえられる。

このように結晶相とガラス相によって複合化されたゼロ膨張結晶化ガラスの組織と、その熱的、光学的、力学的、化学的及び電気的特性との関連について以下に説明する。

#### 4. 熱的特性と複合化

β-石英固溶体(Li<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·nSiO<sub>2</sub>, n≥2)は、β-石英(SiO<sub>2</sub>)と同形で六方晶系に属し、図3に示すように6個の(Si, Al)O<sub>4</sub>四面体によって構成される螺旋状の空洞(channel)がc軸方向に形成され、この空洞中にLi<sup>+</sup>イオンが位置する構造をとっている<sup>4)</sup>。温度が上昇するとともに、(Si, Al)O<sub>4</sub>四面体で構成されている結晶の骨格がa<sub>1</sub>、a<sub>2</sub>軸方向に少し膨張し、それとともに空洞中のLi<sup>+</sup>イオンが大きく移動することになる。その結果、単位格子の体積が大幅に収縮するので、β-石英固溶体結晶

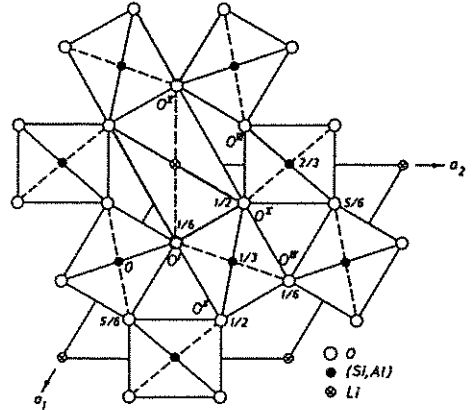


Fig.3 Crystal structure of β-quartz solid solution

は負の膨張特性をもつことになる<sup>5)</sup>。透明ゼロ膨張結晶化ガラスの膨張係数がほぼゼロである理由は、約70mass%を占めるβ-石英固溶体結晶の負膨張特性と30mass%の残存ガラス相の正の膨張特性が打ち消しあっていることによる。これは結晶相とガラス相の複合化から生まれた熱的特性である。

β-スポジュメン固溶体(Li<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·nSiO<sub>2</sub>, n≥4)は、キータイト(SiO<sub>2</sub>)と同形の正方晶系で螺旋上の空洞中にLi<sup>+</sup>イオンが位置する構造をとっている<sup>6)</sup>(図4)。

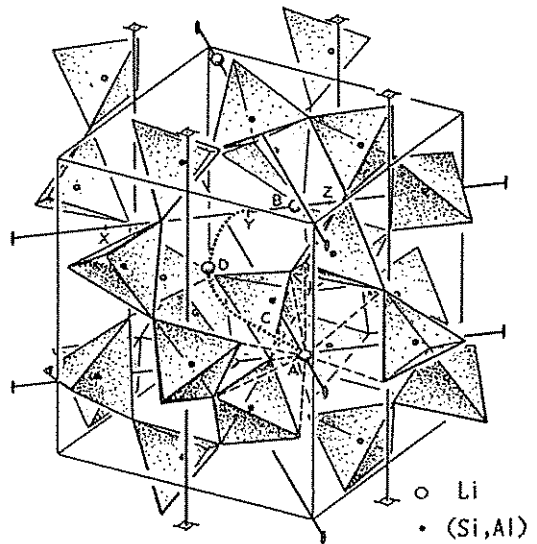


Fig.4 Crystal structure of β-spodumene solid solution

この結晶はc軸方向に正の膨張、a軸方向に負の膨張をもち、平均熱膨張係数は $9 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ の小さい正の値をもつと報告されている<sup>7)</sup>。白色ゼロ膨張結晶化ガラスの膨張係数が、 $\beta$ -スボジューメン固溶体と同様に小さいのは、結晶相が約90mass%と多いことによる。

表2にゼロ膨張結晶化ガラスの熱的特性を耐熱ガラスと比較して示す。表2に示すように耐熱ガラス(パイレックスタイプ)の熱衝撃強度は $\Delta T = 180^\circ\text{C}$ であるが、ゼロ膨張結晶化ガラスの熱衝撃強度は $\Delta T = 600^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ と極めて大きい。またゼロ膨張結晶化ガラスの最高使用温度(連続)は、透明品で $700^\circ\text{C}$ 、白色品で $850^\circ\text{C}$ と、耐熱ガラスの $230^\circ\text{C}$ にくらべて非常に高い。図5の熱膨張曲線が示すように、赤外線に対して透明な黒色ゼロ膨張結晶化ガラスは、温度に対する伸び変化が最も小さい。

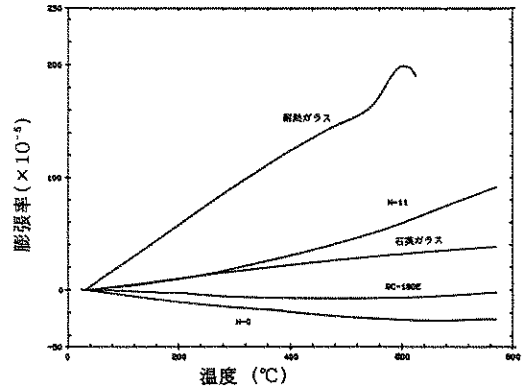


Fig. 5 Thermal expansion curves of glass and glass-ceramics

Table 2 Thermal properties of Zero expansion glass-ceramics and heat-resistant glass

	透明ゼロ膨張			白色ゼロ膨張		耐熱耐入
	材料(N-0)	GC-190E	セラノ	材料(N-11)		
外観	透明	黒色	黒色	白色	透明	
熱膨張係数 $\alpha_{30-700} (^\circ\text{C}) (\times 10^{-7}/^\circ\text{C})$	-3.0	0.2	0.0	1.1	3.2 <sup>*</sup>	
比熱 J/g $^\circ\text{C}$ 25 $^\circ\text{C}$	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	
熱伝導率 W/m $^\circ\text{C}$ 25 $^\circ\text{C}$	1.5	1.8	1.7	1.5	1.2	
熱衝撃強度 $\Delta T (^\circ\text{C})$ 100 $\times$ 100 $\times$ 3mm フラット	800	800	800	800	180	
最高使用温度 $^\circ\text{C}$	700	700	700	850	230	
連続	800	800	800	950	490	

<sup>\*</sup>  $\alpha_{30-380}^\circ\text{C}$

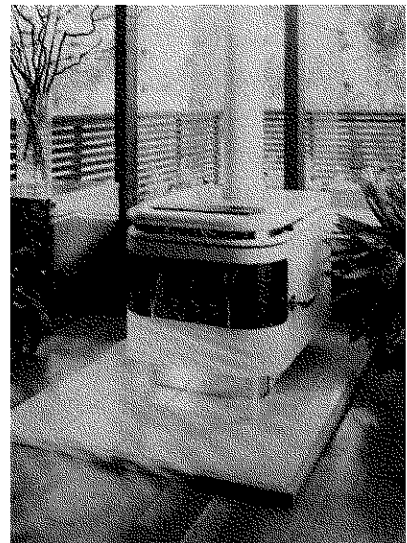


Photo 1 Glass-ceramic firescreen of gas stove

このように優れた熱的特性を利用して、ゼロ膨張結晶化ガラスは石英ガラスの代替として広く利用されてきた。耐熱性が要求される高温用途では、透明ゼロ膨張品はガス・石油ストーブの前面ガラス(写真1)、魚焼器のバーナーカバー(写真2)、焼成用セッター、甲種・乙種防火戸用ガラス(写真3)に用いられ、白色ゼロ膨張品は電磁調理器のトッププレート(写真4)、超耐熱食器として用いられる。

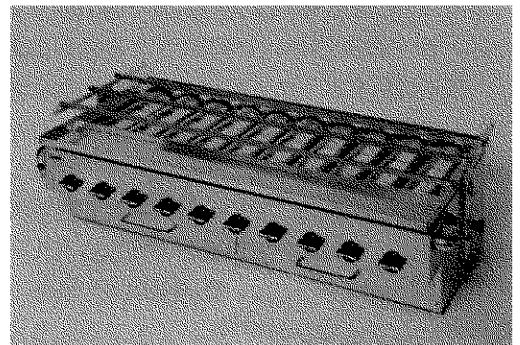


Photo 2 Glass-ceramic gas-burner cover of business-use grill

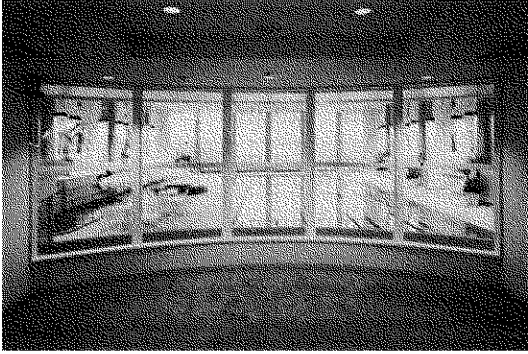


Photo 3 Fireproof glass-ceramic glazing

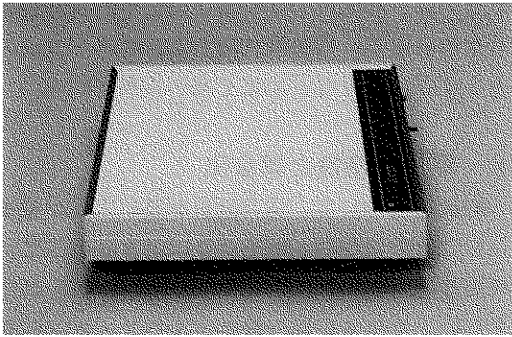


Photo 4 Glass-ceramic top plate of induction cooker

常温用途では、透明ゼロ膨張品が石英ガラスとの膨張係数マッチングのために広く使われている。例えば光ファイバー補強用ケース、P-Si TFT液晶カラーフィルター基板、ダイクロイックミラー、イメージセンサー基板、レーザー発振器反射鏡支持棒などである。

## 5. 光学的特性と複合化

ネオセラム (N-0) が透明である理由は、析出した結晶の大きさが約50nmで可視光の波長(400~700nm)よりも小さく、また結晶相とガラス相の屈折率の差が小さく、光の散乱がないためである<sup>8)</sup>。図6に示すようにネオセラム (N-0) は、可視域から赤外域の光をよく透過する。ゼロ膨張性(熱的特性)と透明性(光学的特性)の組み合わせにより、さきに述べたような厨房用あるいは光・電子部品の用途に使われている。

黒色の透明ゼロ膨張結晶化ガラス (GC-190E, セラン) は、着色剤として  $V_2O_5$  が0.1~0.3%含有されており、これが約30mass%の残存ガラス相に濃縮されて可視光を吸収し、反射光で黒色、透過光で赤褐色に見える。図6の透過率曲線から熱線(赤外域)はよく透過することがわかる。約50nmの大きさの $\beta$ -石英固溶体が70mass%からなる結晶相と約30%のガラス相の複合化によって黒色の透明ゼロ膨張結晶化ガラスが生まれた。これは、ハロゲンランプやニクロム線を熱源とする電気レンジのトッププレート用途として世界中で広く使われている。

図2-④に示すように $\beta$ -スポジュメン固溶体結晶が析出したものは結晶サイズが約1 $\mu$ mと大きく、結晶相が約90mass%と多くなるので白色不透明になる。白色ゼロ膨張結晶化ガラス

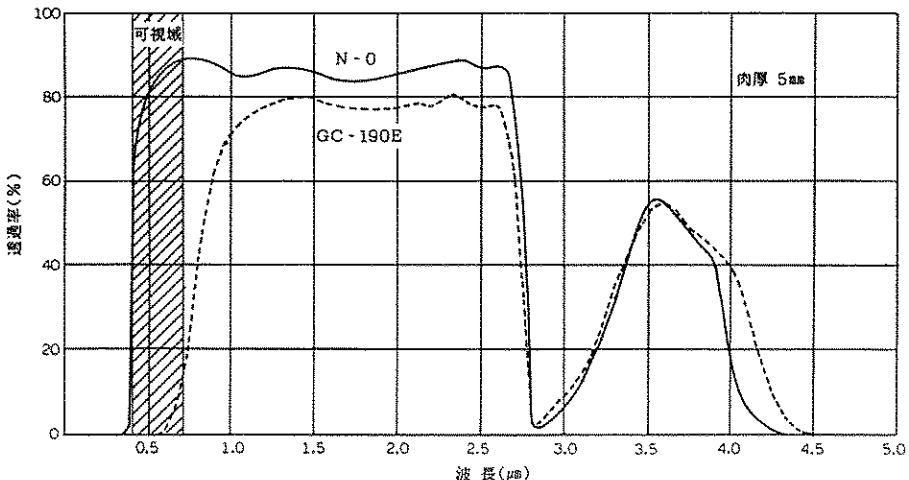


Fig. 6 Transmittance of N-0 and GC-190E

は、外観が白色で清潔感があり、汚れが落ちやすいという特長がある。このため、食器、電子レンジ用ターンテーブルおよび電子レンジ用棚板などに用いられている。

## 6. 力学的特性と複合化

表3にゼロ膨張結晶化ガラスと耐熱ガラスの力学的特性を比較して示す。ゼロ膨張結晶化ガラスは、曲げ強度が耐熱ガラスの約2倍を示し、ビッカース硬度も高く傷が付きにくい。

白色ゼロ膨張結晶化ガラスの曲げ強度が、透明ゼロ膨張結晶化ガラスよりも高いのは、結晶サイズが約1 μmと大きく、結晶相が約90mass%と多いために、その結晶界面でクラックの伸展が阻止されることによると考えられる。また結晶相が約90mass%と高いことにより、ガラス相に大きいキズが入りにくいことによるとも考えられる。

Table 3 Mechanical properties of Zero expansion glass-ceramics and heat-resistant glass

	透明ゼロ膨張			白色ゼロ膨張	耐熱ガラス
	材料A (N-0)	GC-190E	セラソ	材料B (N-11)	
密度 g/cm <sup>3</sup>	2.51	2.50	2.58	2.50	2.23
曲げ強度 kgf/cm <sup>2</sup> JIS B-1601.3点曲げ, 25°C	1400	1400	1500	1700	800
ビッカース硬度 Hv(0.2)	700	770	790	800	560
ヤング率×10 <sup>9</sup> kgf/cm <sup>2</sup>	0.9	0.9	0.9	0.9	0.6

## 7. 化学的特性と複合化

表4に、ゼロ膨張結晶化ガラスの化学的特性を耐熱ガラスと比較して示す。

ガラスの化学耐久性を悪くするのは、アルカリイオンの溶出である。ゼロ膨張結晶化ガラスでは、Li<sup>+</sup>イオンが結晶相の中に取り込まれて強く固定されていること、および残存ガラス相がシリカに富む組成に変わったことによって、表4に示すように耐熱ガラス（パイレックスタイプ）並の化学耐久性が得られている。この優れた化学的特性は、結晶相とガラス相の複合化

Table 4 Chemical properties of Zero expansion glass-ceramics and heat-resistant glass

	透明ゼロ膨張			白色ゼロ膨張	耐熱ガラス
	材料A (N-0)	GC-190E	セラソ	材料B (N-11)	
耐酸性 sg/cm <sup>2</sup> 5% HCl, 90°C-24hr	0.1	0.1	0.1	0.6	0.1
耐アルカリ性 sg/cm <sup>2</sup> 5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 90°C-24hr	0.3	0.2	0.4	0.9	1.0

による効果であるといえよう。ゼロ膨張結晶化ガラスは、熱的・力学的および化学的特性が要求される食器、電磁調理器および電気レンジのトッププレートなどに広く用いられている。

## 8. 電気的特性と複合化

絶縁材料として、電気抵抗が高いことが望ましいことほかに、電子レンジ用基板としては、高周波(2.45GHz)の誘電損失が小さいことが望ましい。ガラスでは一般にアルカリイオンの存在によって電気抵抗は下がり誘電損失も高くなる。しかし、そのイオンが結晶内に取り込まれると動きにくくなる。白色ゼロ膨張結晶化ガラスは、結晶相が約90mass%と多いことにより、Li<sup>+</sup>イオンが結晶内に固定されて、電気抵抗も高くなり誘電損失も耐熱ガラス並に小さくなる(表5)。従って、白色ゼロ膨張結晶化ガラスは、低誘電損失が要求される電子レンジのターンテーブルや棚板に広く利用されている。

Table 5 Electrical properties of Zero expansion glass-ceramics and heat-resistant glass

	透明ゼロ膨張			白色ゼロ膨張	耐熱ガラス
	材料A (N-0)	GC-190E	セラソ	材料B (N-11)	
体積抵抗 250°C	6.4	6.8	6.9	6.7	8.0
log ρ, Ωcm 350°C	5.3	5.9	5.8	5.4	6.6
誘電率 1MHz, 25°C	7.6	7.5	7.5	6.4	4.6
2.45GHz, 25°C	—	—	—	6.7	4.6
誘電正接 1MHz, 25°C	22×10 <sup>-3</sup>	19×10 <sup>-3</sup>	17×10 <sup>-3</sup>	4.1×10 <sup>-3</sup>	4.6×10 <sup>-3</sup>
2.45GHz, 25°C	—	—	—	6.2×10 <sup>-3</sup>	7.4×10 <sup>-3</sup>
誘電損失 1MHz, 25°C	167×10 <sup>-4</sup>	143×10 <sup>-4</sup>	128×10 <sup>-4</sup>	26×10 <sup>-4</sup>	21×10 <sup>-4</sup>
2.45GHz, 25°C	—	—	—	42×10 <sup>-4</sup>	34×10 <sup>-4</sup>

## 9. あとがき

ゼロ膨張結晶化ガラスが、空洞構造をもつ  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$  の結晶相とガラス相の複合化した組織であることにより、優れた熱的、光学的、力学的、化学的及び電気的な特性を発揮することを述べた。 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系のゼロ膨張結晶化ガラスが、世界的に最大の生産を示しているのは、結晶相とガラス相の複合化が他の材料では得られぬユニークな性質を生み出しているためと考えられる。

## 文 献

- 1) P&P-1、日本電気硝子(株) (1976)
- 2) 守屋喜郎：窯協誌 76 [9] 293~305 (1968)
- 3) P. F. Doherty, D. W. Lee and R. S. Davis : J. Am. Ceram. Soc., 50 [2] 77-81(1967)
- 4) V. Tscherry, H. Schulz and F. Laves: Z. Kristallogr., 135, 161-174(1972)
- 5) H. Schulz : J. Am. Ceram. Soc., 57 [7] 313-318(1974)
- 6) B. J. Skinner and H. T. Evans, Jr : Am. J. Sci., Bradley vol. 258-A, 312-324 [1960]
- 7) F. A. Hummel : J. Am. Ceram. Soc., 34, 235-239(1951)
- 8) G. H. Beall and D. A. Duke : J. Mater. Sci., 4, 340-352(1969)

## 第 2 回 ホウ酸塩系ガラス、結晶、熔融体に関する国際会議

第1回のホウ酸塩ガラス国際会議は、1978年米国アルフレッド大学において行われ、その成果はBorate Glassという本にまとめられている。本国際会議は、その第2回としてPhilip J. Bray のB核種のNMRに関する偉大な業績を記念して行われるもので、久しぶりにホウ酸塩に関する科学・技術の集大成にあるだろう。

開催日：英国Abingdon

期 日：1996年7月22日から25日

主催者：The Society of Glass Technology  
オーガナイザー：A. C. Wright & Steven A. Feller  
ラザフォード・アップルトン研究所訪問のプログラムあり。

発表論文の申し込み：1996年1月末

問い合わせ先：

Ms. Jill Costello (Borate Conference)  
Society of Glass Technology, 20 Hallam Gate  
Road, Sheffield, S10 5BT, U. K.  
Tel +44-114-266-3158  
Fax +44-114-226-5252

