

結晶化によるガラス物性の革新（Ⅱ）

「建材用結晶化ガラス」

日本電気硝子(株) 技術部
二宮正幸

A revolution in the properties of glass by converting glass into glass-ceramics: Part 2. Glass-ceramic architectural cladding material.

Masayuki Ninomiya

Technical Division, Nippon Electric Glass Co., Ltd.

Abstract

In 1974, a glass-ceramic cladding material with an appearance of white marble was developed by Nippon Electric Glass Co., Ltd. The glass-ceramic material with the $R_2O-CaO-ZnO-Al_2O_3-SiO_2$ system is featured in the surface nucleation mechanism, and the composite material consisting of β -Wollastonite(30 mass%) and a glassy phase(70 mass%). Based on the above composite configuration, various unique characteristics are obtained with respect to the mechanical, optical, thermal and chemical properties.

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。その複合化によってユニークな性能が生み出されている^{1) 2)}。

ガラスの結晶化は、核形成と結晶成長の2つの過程を経て進行する。核形成には TiO_2 、 ZrO_2 等の核形成剤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)とガラス表面の核形成を利用する表面核形成(Surface nucleation)の2種類がある。

本稿では、表面核形成を利用した「建材用結晶化ガラス」が、結晶相とガラス相の複合材料であること、その力学的、光学的、熱的及び化

学的な特性が、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. 建材用結晶化ガラス

1960年代に、チェコスロバキアでは、玄武岩を熔融鑄造し、耐摩耗性の床タイルなどがつくられ、シュメルツ・バザルトと呼ばれていた。それらは力学的及び化学的特性が優れているが、色調が黒に限定されているため建材としての一般性はなかった。

1969年以来、日本電気硝子では、建築物の外壁材の基本色は白色で、高級な白色大理石を目標とする結晶化ガラスの開発が行われた。好ましい白色の壁材が作られるならば、着色剤による所望の着色が可能となるからである。

大理石は、方解石の単一鉱物からなる石灰岩が變成作用を受け、再結晶したものである。その外観は直径数mmにもおよぶ結晶のモザイク状集合体である。大理石の独特な風合は、表面から内部へ入射した光が方解石の結晶面で反射して再び出てくるために生まれるのである。白色大理石のイメージを表現するには、結晶を大きく成長させることが必要である。そのためには結晶核の数の減少が必要で、核形成剤は使用すべきでない。このようなことから、これまで失透しやすく工業的に利用されなかったCaO-Al₂O₃-SiO₂系のガラスが検討された。

このCaO-Al₂O₃-SiO₂系のガラスの中に、ガラス試料を再加熱して結晶化させ、研磨すると透光感のある大理石調の白さをもつものが見い出された。析出結晶はβ-Wollastonite (CaO・SiO₂)でありガラス試料の表面に垂直に内部へ向かって針状結晶が成長していた³⁾。試作ガラスの中には結晶化する前にかなり軟化するものがあった。この特性を利用すると、ガラス小片を互いによく融着させて板状にすることができ、更に温度を上昇させると、ガラス小片の表面又は界面からウォラストナイトの針状結晶が成長した。この板の表面をわずかに研磨すると、白色大理石のイメージをもったパターンが現れた。ガラス小片の製造法には、ガラス融液を水中に冷却して砕く水砕法が採用された。こうして表面核形成(Surface nucleation)を利用した建材用結晶化ガラス「ネオパリエ(Neopariés)」が、1974年に上市された⁴⁾。

3. 建材用結晶化ガラスの組成

表1に建材用結晶化ガラス「ネオパリエ」の組成を示す。結晶相とガラス相が複合化した建材用結晶化ガラスの組織は、次の製造プロセスに基づいてつくられている。

(1) 表1に示すように、R₂O-CaO-ZnO-Al₂O₃-SiO₂系組成のガラスを約1500℃で熔融し、融液を水中に流下して直径2～6mmのガラス粒子を得る。ざらめ状粒子を耐火物棚板上の枠で

Table 1 Composition of Neopariés

成分	重量%
SiO ₂	59
Al ₂ O ₃	7
CaO	17
ZnO	6.5
BaO	4
B ₂ O ₃	1
Na ₂ O	3
K ₂ O	2
その他	0.5

- 囲んだ型に集積し、加熱を開始する(図1-①)。
 (2) 約850℃で加熱すると、ガラス粒子は互いに融着して空けきのない1枚の板になる(図1-②)。
 (3) 約950℃で、ウォラストナイトの針状結晶が、融着したガラス粒子の界面から各粒子の中心に向かって成長を開始する(図1-③)。
 (4) 結晶化炉の温度を約1100℃で1時間保持すると、針状結晶は最大で約3mmの長さに成長し、約30mass%のウォラストナイト結晶相と約70mass%のガラス相が複合化した結晶化ガラスパネルとなる(図1-④)。常温まで冷却した後、パネル表面を研削し、バフ研磨して鏡面

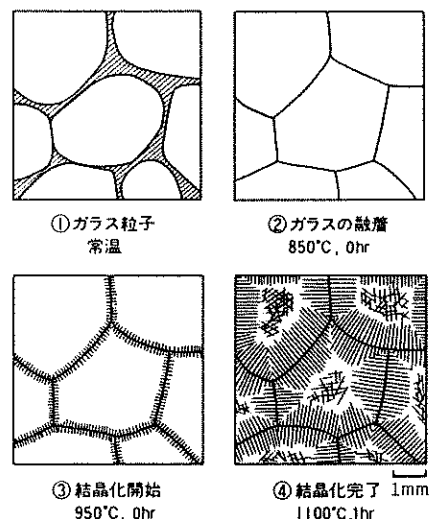


Fig.1 Crystallization process of Neopariés

に仕上げる。

図2は建材用結晶化ガラス「ネオパリエ」の表面に現れた大理石様パターンを拡大した顕微鏡写真である。ざらめ状ガラス粒子の融着界面から成長したウォラストナイトの針状結晶は、その先端が出合うところで成長が止まる。

このように結晶相とガラス相によって複合化



Fig.2 Texture of Neopariés with needle-like crystals of β -Wollastonite

された建材用結晶化ガラス「ネオパリエ」の組織と、その力学的、光学的、熱的及び化学的特性との関連について以下に述べる。

4. 力学的特性と複合化

Beall は、シリカの四面体が鎖状構造をもつ結晶を析出させることにより、結晶化ガラスの靱性を高めることができると報告し、エンスタタイト ($MgSiO_3$) やカナサイト ($Ca_5Na_4K_2Si_{12}O_{30}F_4$) などの結晶化ガラスの例を示した⁵⁾。

図3に示すように、 β -ウォラストナイト ($CaO \cdot SiO_2$) も SiO_4 四面体が鎖状構造をもつ結晶である⁶⁾。このウォラストナイトが1~3mmの大きさに成長した建材用結晶化ガラス「ネオパリエ」には、いくつかの優れた力学的特性が認められている。

表2に建材用結晶化ガラス「ネオパリエ」と天然石材の力学的特性を比較して示す。ネオパリエは、曲げ強度が大理石や花こう岩の約3倍を示し、ビッカース硬度やモース硬度も高いができずがつきにくい。

セラミックスの破壊力学試験法には、シェブロンノッチ(CN)法やSBNB法などがある⁷⁾。

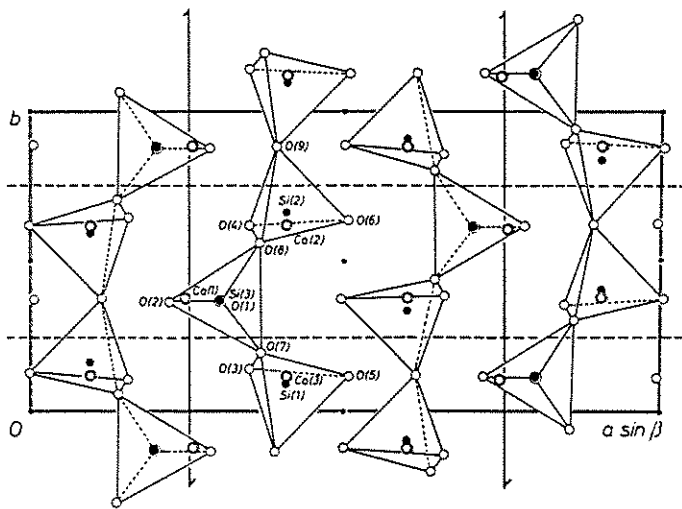


Fig.3 Chain structure of β -Wollastonite

Table 2 Mechanical properties of Neopariés and natural stones

	ネオパリエ	大理石	花こう岩
比重	2.7	2.7	2.7
曲げ強度 (MPa)	50	17	15
ヤング率 (GPa)	51	27~82	42~60
ピッカース硬度 Hv (0.2)	530	150	70~120
モース硬度	6.5	3~5	~5.5

Beallはこれらによって前述の結晶化ガラスを評価し、その破壊靱性が $3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上で、アルミナ焼結体と同程度の値であると述べている。しかし、これらの試験法を、図2に示すような大きさが2~6mmの組織をもつ材料へ適用することには問題が多い¹⁾。そこで、鋼球落下試験法により材料の割れパターンの特徴を評価した⁴⁾。

図4は、建材用結晶化ガラス「ネオパリエ」、大理石及び乳白ガラスの試料中央部に、落下距離を10cmごとに増しながら、535gの鋼球を落とし、生じた割れのパターンを比較したものである。各試料の寸法及び割れが生じた鋼球落下の高さを図中に示した。

建材用結晶化ガラスの割れパターンは大理石と似ており、割れの数が少ない。これは鎖状構

造をとるウォラストナイトがつくる組織の界面でクラックの伸張が阻止されるためと考えられる。一方、均質な乳白ガラスではクラック先端の応力を吸収する界面がないので数多くの割れが放射状に生じている。

5. 光学的特性と複合化

表3に建材用結晶化ガラス「ネオパリエ」と天然石材の光学的特性を比較して示す。

Table 3 Optical properties of Neopariés and natural stones

	ネオパリエ (白)	大理石	花こう岩 (白御影)
白色度 (L値)	89	59	66
拡散反射率 (%)	80	42	44
正反射率 (%)	4	4	4

※) 測定波長: 550 nm

ネオパリエの拡散反射率は大理石や花こう岩(白御影)の約2倍に達する。すなわち入射光の80%をあらゆる方向に拡散反射するので、影のない明るい空間をつくりだすことができる。明るい空間をつくり出す一例として、図5にネオパリエで施工された地下鉄駅の円柱群を示す。

建材用結晶化ガラス「ネオパリエ」が、深み

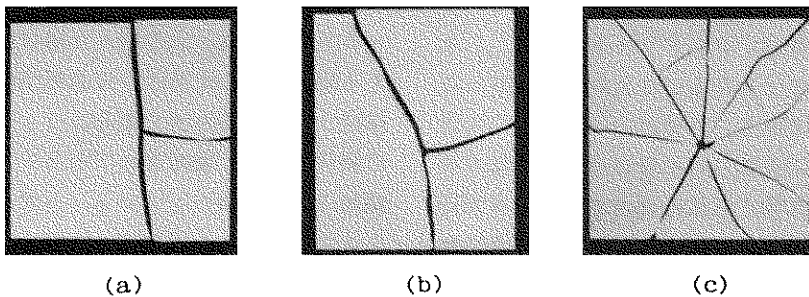


Fig.4 Comparison of fracture patterns developed by dropping a steel ball (535g)

- a) Neopariés (300×300×16mm, h=100cm)
- b) Marble (300×250×21mm, h=100cm)
- a) Opal glass (300×300×6mm, h=40cm)

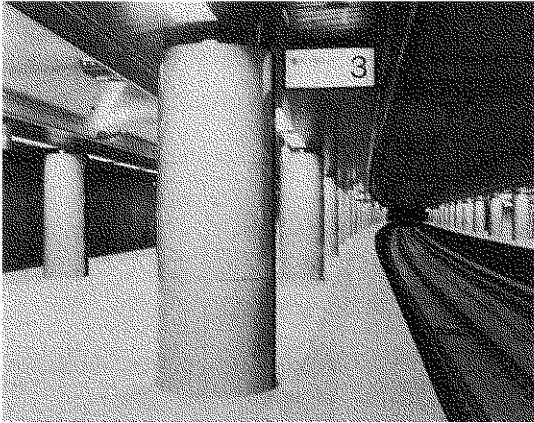


Fig.5 The Neopariés columns in a subway station

のあるソフトな外観をもつ理由は、約30mass%をしめる β -ウォラストナイト結晶と約70mass%の残存ガラス相による。これは、表面からの反射光に加えて、光がガラス相を透過したのちに、あるパターンを形成する無数のウォラストナイト結晶で反射するためと考えられる。

建材には常に変化が求められる。表1の組成に着色剤を添加した着色ガラス粒子を用いるか、又は表1の組成のガラス粒子と顔料を混合することにより多様な色調が作りだせる。また、異なる色調の着色ガラス粒子を混合して、色調やパターンの多様化ができる。これも粒子の複合化から生まれた光学的特性である。

6. 熱的特性と複合化

建築物の外壁は、コンクリートの打放し、モルタル塗装、タイルあるいは天然石材をはったものが一般的である。外壁仕上げ材として大理石や花こう岩の天然石材の代わりに着色板ガラスによって置き換える試みは古くから欧米で行われてきたが、それらはすべて失敗に終わった。その主な原因は、夏の強い日照後のスコールで割れが生じるためである。そこで、建築物の外壁材として低膨張性が追及され、膨張率を約 $60 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ にすれば、熱線吸収の大きい黒色の結晶化ガラスでも耐熱衝撃性は十分であること

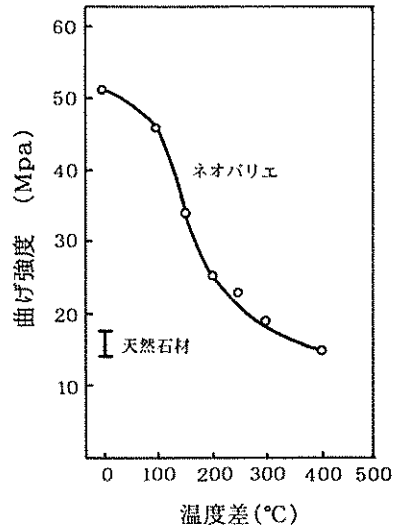


Fig.6 Bending strength vs. temperature difference in thermal shock

が確認された。図6は、建材用結晶化ガラス「ネオパリエ」の耐熱衝撃性を試験した結果である。試料(15×10×60mm)を電気炉で種々の温度に保持したのち、水中で急冷して熱衝撃を与える。その後、測定した曲げ強度を、加熱温度と水温の温度差に対してプロットした。

建材用結晶化ガラス「ネオパリエ」の曲げ強度は、常温では天然石材の約3倍であるが、400°Cの温度差の衝撃を受けた後でも、熱衝撃を受けない天然石材と同等の曲げ強度を示している。これは、建材用結晶化ガラス「ネオパリエ」の複合化した組織では、熱衝撃によりクラックが生じても、入り組んだ鎖状組織の結晶による架橋効果のために、なお相当な曲げ強度が保持されているためである。ウォラストナイトの鎖状結晶が、繊維強化プラスチックにおける繊維の役割を果たしている、と考えられる。

この複合化した組織は、約70mass%のガラス相を含むために、熱による曲げ加工が容易である。図7に示すように、建材用結晶化ガラスのパネルを、所望の曲率をもった耐熱鋼の曲面型上に置いて加熱すると、自重で変形して円柱用などの曲面板になる。

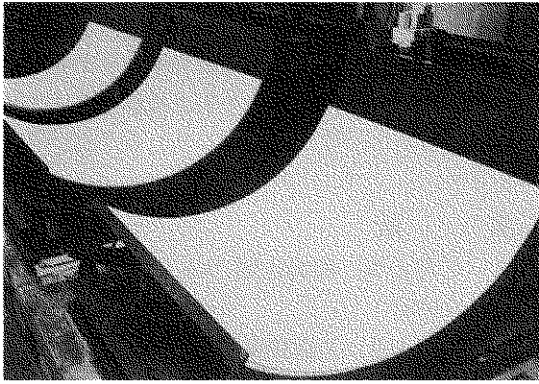


Fig.7 Curved panels of Neopariés reformed in the molds of heat resistant steel.

7. 化学的特性と複合化

表4に建材用結晶化ガラス「ネオパリエ」の化学的特性を天然石材と比較して示す。耐酸性、耐アルカリ性及び耐海水性のいずれをみても、ネオパリエの化学的特性は大理石や花こう岩より優れている。これは、ウォラストナイトを封じ込めている約70mass%のガラス相の化学的耐久性が優れているためである。ウォラストナイ

トの優れた力学的特性を最大限に利用しながら、耐酸性などの点では十分とはいえないウォラストナイトの弱点を、化学的特性に優れるガラス相が完全にカバーしている。これは注目すべき複合化の効果であるといえよう。吸水性の材料が凍結すると、水の体積膨張により材料が破壊する凍害が起こる。表4に示したように、建材用結晶化ガラス「ネオパリエ」は吸水性がゼロのため、その凍結抵抗試験による重量減少も天然石材より1桁小さい値となっている。

図8は大阪・南港の臨海地区に建設された超高層ビル（地上55階、高さ256m）で、23500 m²の外装は耐酸性や耐海水性に優れる建材用結晶化ガラス「ネオパリエ」で施工されている。

8. あとがき

建材用結晶化ガラスが、鎖状構造をもつβ-ウォラストナイト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、ユニークな力学的、光学的、熱的及び化学的な特性を発揮することを述べた。これは、表面核形成を利用して数m

Table 4 Chemical properties of Neopariés and natural stones

	ネオパリエ	大理石	花こう岩
耐酸性 ¹⁾ (1% H ₂ SO ₄ , %)	0.08	10.2	1.0
耐アルカリ性 ¹⁾ (1% NaOH, %)	0.05	0.30	0.10
耐海水性 ²⁾ (mg/cm ²)	0.08	0.19	0.17
吸水率 ³⁾ (%)	0	0.30	0.35
凍結抵抗 ⁴⁾ (%)	0.028	0.23	0.25

1) 15×15×10mmの試料、25℃で650時間浸漬後の重量減

2) 25×25×5mmの試料、90℃の標準海水（海水1Kg中に35.0gの塩類を含む）中で24時間浸漬後の重量減

3) 25×25×15mmの試料、水に48時間浸漬後の重量増加

4) 15×15×10mmの試料、25℃の水中で2日、-20℃で4時間放置のサイクルを25回繰り返した後の重量減（JIS A 5209）

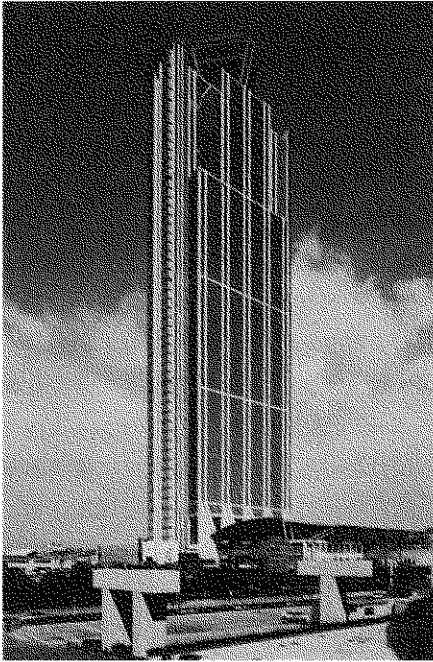


Fig. 8 A high-rise building clad with Neopariés.

mの長さの針状結晶を成長させることにより、材料の約70mass%を占めるガラス相との複合化の効果は、十分に引き出された事例であると考えられる。

文 献

- 1) 二宮正幸, 和田正道: *New Glass*, 10, 45-51 (1995)
- 2) 和田正道, 二宮正幸: *セラミックス*, 30, 846-850(1995)
- 3) S. Kawamura, T. Yamanaka, F. Toya, S. Nakamura and M. Ninomiya: *Proc. 10th Int. Congr. on Glass, Kyoto*, 14(1974)68
- 4) P & P - 10, 日本電気硝子(株) (1981)
- 5) G. H. Beall: *Proc. 1st Int. Symposium on New Glass, Tokyo* (1987)121-128
- 6) F. J. Trojer: *Z. Kristallogr.*, 127, 291-308 (1968)
- 7) 宮田昇: *セラミックス*, 20, 3-11(1985)