

結晶化ガラスの開発と応用

コーニング インコーポレイテッド サイエンス&テクノロジー*
コーニングジャパン株式会社 静岡テクニカルセンター**

リンダ R. ピンクニー*・ジョージ H. ビール*・小野 俊彦 (訳)**

Development and Application of Glass-Ceramics

Linda R. Pinckney*, George H. Beall*, Toshihiko Ono (translation)**

*Corning Incorporated Science & Technology

**Corning Japan K. K. Shizuoka Technical Center

結晶化ガラスはガラス中の核生成と結晶化を制御することでつくられる材料であるので、ガラスの持つ長所と、結晶のもつ光学および力学的長所をあわせることができる。市販の結晶化ガラスは、電熱調理器具の天板、天体望遠鏡の反射鏡、耐熱食器、人工歯根、人工骨材など、高い熱的、機械的安定性が要求される製品を作るのに使われている。これらの製品に加え、結晶化ガラスは将来、それぞれの用途別に設計され、高度に特化した物性を与えられて情報の伝達、表示、記録のために利用されるであろう。

1. 緒言と歴史

結晶化ガラスはガラスの核生成と結晶化を制御することによってつくられる材料である。結晶化ガラスは、ガラスの成形や検査のし易さとセラミックスの力学的、光学的利点をあわせ、より優れた、そしてしばしばユニークな特性を

生み出すことで、普通のガラスやセラミックスにまさる大きな長所を提供できる。

ガラス工学の歴史を通してガラス内部における結晶化は、一般に問題として捉えられてきた。制御されずに形成される結晶は、強度低下や表面欠陥の原因であり、なんとしてでも避けなければならない問題であった。

Reaumur は、ワインボトルへの熱処理の影響を観察する過程で、大規模な結晶化の効果を最初に観察した人である¹⁾。彼の報告によると、ボトルは変形し機械的強度も弱かったが、不透明なセラミックスになっていた。コーニング社の S. D. Stookey が 1950 年代にリチウムシリケートガラスにおける熱処理と紫外線照射の影響を調べるまで、ガラスの結晶化を制御する試みはされることはなかった²⁾。彼の目的は、写真の画像をガラス中に恒久的に描くことで、実際、いくつかのアルカリシリケートガラスに画像を描き込むことに成功した。リチウムシリケートガラスが用いられた理由は、化学的耐久性に優れていたからであった。銀による像は、これらのガラスを徐冷点近傍、約 550°C で熱処理することによって創られた。ある晩、熱処理炉の制御装置が故障し、ガラスは偶然に 800°C 以上にまで加熱されてしまった。Stookey

**〒437-1397 静岡県小笠郡大須賀町大淵 12117

Tel 0537-48-1816

Fax 0537-48-5754

E-mail: onot@corning.com

*E-mail: pinckneylr@corning.com

*E-mail: beallgh@corning.com

は、ガラスは電気炉の中で融け固まってしまっていると思像していたが、意外にも、鋭利なエッジを持つ元のガラス板の形状が維持されたままの白いセラミックスに変わっていた。

更に彼が驚いたのは、彼が誤ってそのガラスを床に落とした時割れなかったばかりか金属か硬いセラミックスを思わせるような、カチンという音をたてたことであった。彼は、実はこのようにして内部核生成と入り組んだマイクロな結晶生成を制御した、初めての結晶化ガラスを作ったのであった。

この結晶化ガラスの主な結晶相は、結果的には人工歯根や微細加工ガラス、モバイル PC 用ハードディスク用基板など、最新の結晶化ガラスの基礎になる、リチウムダイシリケートであることが X 線回折法で確認された。

しかしながら、Stookey が発見した時代には、リチウムシリケート系材料の用途は知られていなかった。ただ一つ、耐熱衝撃を必要とする、ミサイル弾頭の円錐形のカバーへ使えないかという関心はあった。Stookey は、マグネシウムアルミノシリケートの一つの相であるコーディエライトが、低熱膨張係数、良好な熱的安定性、良好なマイクロ波領域での誘電特性など、誘導用アンテナを内蔵するミサイルのカバーに必要なすべての特性を持ち合わせていることに気づいた。彼はまた、酸化チタンを内部に析出させて作る白色ガラスを研究した経験を持ち合わせていた。彼は、核生成剤として効果のない銀やその他の金属の代わりに、 TiO_2 をマグネシウムアルミノシリケートガラスへ添加することを試みた。最初の市販用結晶化ガラスである、コーニング社の Code 9606 は、このようにして開発されたのである。

コーニング コンシューマー製品事業部は、同じ様な白色結晶化ガラスは調理器具としても魅力があると考えた。Stookey はその要求に対して、同様に酸化チタンを核生成材とした、リチウムアルミノシリケート系の結晶化ガラス、Code 9608 をもって答えた。この材料は、 β ス

ボジューメン結晶が基礎となっており、Code 9606 より低い熱膨張係数で、乳白ガラスと同程度の魅力的な表面光沢と、吹き込み製品やプレス製品において特に魅力的な、磁器のような不透明な特性を持っていた。Corning Ware として知られているこの結晶化ガラスは商業的に成功を収め、1960 年代の広範な種類の結晶化ガラスの更なる研究を導き出し、その研究は現在も引き続き行われている。

結晶化ガラスの設計において重要な変数は、ガラス組成、結晶化ガラス相の構成、そして結晶の微細構造である。熱的、電気的特性、耐薬品性、硬度など、多くの物理的・化学的特性は、結晶化ガラス相の構成（結晶の種類と、結晶とガラスとの割合）による。多くの場合、これらの特性は加成的である。例えば、高熱膨張と低熱膨張の結晶からなる相で構成されるものは、全体としてそれぞれの結晶の量に比例した熱膨張係数を持つ。結晶の微細構造の特徴（結晶サイズと形状、そして結晶とガラスの構造上の関係）は、透明性または不透明性、強度、破壊靱性、加工特性など、多くの力学的、光学的特性の鍵を握る。多くの場合、結晶化ガラスの特性は目的用途に合わせると同時に、母体となるガラスの特性を製造がし易いように合わせることでできる。

結晶化ガラス製品は、一体ガラスの内部に核生成を起こさせて作る事もできるし、また、ガラス粉末の焼結と結晶化という方法でも作る事ができる。

ほとんどの市販の結晶化ガラス製品は、ロール、プレス、鋳込みといった高度に自動化されたガラス成形工程によって一体ガラスを形作り、引き続いてセラミシングとして知られる適切な熱処理によって結晶体から成る製品へと変換される。結晶化はガラスの粘性が高いところで起きるので、セラミシング工程における収縮や変形はわずか (<10%) であり、品物の形はほぼ保持される。天体望遠鏡の反射鏡や、滑らかな表面の調理器天板、調理器具、食器等は、

この方法によって製造されている。

また、結晶化ガラスは、ガラス粉末の焼結と結晶化という粉体を扱う方法でも製造できる。スプレー法、テープキャスト法、スリップキャスト法、静水圧プレス法、または押し出し法などの、一般的なセラミックス製造技術を用いることも可能である。このような再結晶性フリットと呼ばれるものは、封着ガラスとしてガラスやセラミックス、金属などの接着剤として広く使われている。その他の応用には、電子材料のパッケージ用多層基板、繊維強化複合材料のマトリックス、耐火煉瓦用セメントと耐腐食コーティング、人工骨材と人工歯根、補綴、建材パネル、熱交換器用ハニカム構造体などがある。

2. 低膨張結晶化ガラス

熱膨張係数がほぼゼロの透明結晶化ガラスは、リチウムアルミノシリケート系ガラスに β -クオーツの固溶体を析出させることによって作られる。シリコニアとチタニアの混合体は、高効率で β -クオーツを析出させ、その結果として非常に細かい結晶 (<100 nm) が生成し、ガラス相と微量相はほんのわずかしかなかった。結晶が微細である上に、 β -クオーツが低複屈折であり、さらに微細結晶と残留ガラスの屈折率がほとんど同じであることから、このガラスは高い結晶化率にもかかわらず透明である。

超低熱膨張係数を持つ結晶化ガラスは、熱的寸法安定性が決定的に重要な分野への応用で特に価値がある。精密な寸法制御が必要不可欠な技術的な応用として、天体望遠鏡や反射光学系用のミラー材料や、レーザージャイロなどがある。最も良く知られている低熱膨張光学材料は、ショット社の結晶化ガラス、Zerodurである。この材料の組成は、準安定な β -クオーツ相の温度-時間安定性を最大にするためと、この温度範囲内で一定の熱膨張特性を持つよう、特別に設計されたものである³⁾。-50°Cから

50°Cまでの周囲温度変化で、長さはたった数ppmしか変わらない。この特性は、大量のガラスが铸込まれる天体望遠鏡の主鏡への応用等、その全体積にわたって一定の熱膨張を確保する必要があるものにとって大変重要な特性となる。この結晶化ガラスは、反射鏡として求められる光学的品質を研磨によって容易に得ることができる。Zerodurは、航空機の機械式のジャイロに取って代わって使用されている、レーザージャイロの定盤としても用いられている。最近、1.2 m角の平板に铸込まれたZerodurでできた巨大なレーザージャイロが、地球の自転周期のわずかな変動を追尾するためにニュージーランドの地中に設置された⁴⁾。

低熱膨張 β -クオーツ結晶化ガラスの重要な商業的応用は、Fig. 1に示すような平滑な表面を持つ電熱調理器の天板である。この場合、結晶化ガラスには外観を黒くするために0.1%の酸化バナジウムを添加する。しかしバナジウムを添加しても、タングステンハロゲンランプや他の抵抗体がエネルギーを放射する赤と近赤外領域の光は透過する。典型的なタングステンハロゲンランプの放射光に対するコーニングの調理器天板の透過率をFig. 2に示す。結晶化ガラスはほとんどの可視光領域をカットしているが、赤と近赤外領域の光を効果的に透過している。透明な、 β -クオーツ結晶化ガラスのそ

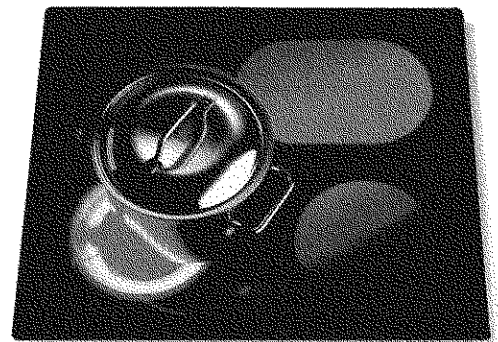


Fig. 1 ゼロ熱膨張係数を持つ、 β -ナノ結晶クオーツ固溶体結晶化ガラスから成る調理器用天板 (写真: サンゴバン SNC 社の好意による)

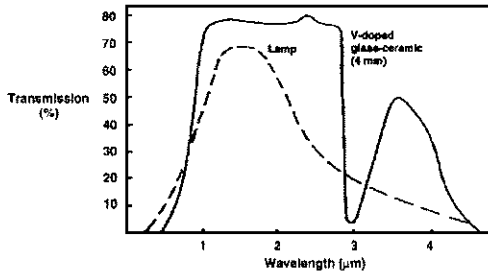


Fig. 2 タングステンハロゲンランプに対するコーニング結晶化ガラス調理器天板の透過率 (G. Partridge の好意による)

他の商業用途としては、VISIONSのような透明調理器、まきストーブや防火扉の窓材がある。

マグネシウムアルミノシリケート系のその他の低熱膨張結晶化ガラスは、コーディエライト相を基としたものである。これらは、高強度で良好な熱的安定性と耐熱衝撃、マイクロ波帯における優れた誘電特性をも兼ね備えている。これらの結晶化ガラスはミサイルのレイドーム（レーダー用覆い）や、高性能多層電子材料パッケージとして用いられる。

3. 生体機能材料

ここ15年の間、固有の強度と加工性を持つマイカベース結晶化ガラスは、飛躍的な成長を続ける生体機能材料の分野を拡大してきた。人工骨用の生体機能材料は、生体適合性（体に良くなじむ）だけでなく、生体活性（生体機能材料が体の硬い組織、骨、と結合する力）を提供する。いくつかの強くて加工可能な生体適合性のあるマイカやマイカ/フッ化アパタイトの結晶化ガラスは、人工骨材として広く研究されている^{5),6)}。後者の材料は、加工性と生体活性を持ち合わせている。フッ化アパタイトとウォラストナイトを基にして、通常の粉体加工技術によって作られる混合磷酸—珪酸結晶化ガラスは生体活性であり、200 MPaに達する良好な曲げ強度を持つ⁷⁾。フッ化アパタイトとムライト

の相互に入り組んだ針状微細構造から成る铸造結晶化ガラスは、 $3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ を超える破壊靱性値を持っている^{8),9)}。

高熱膨張のアルミノシリケート相のレウサイト (KAlSi_2O_6) を基とした粉体を焼成して得られる結晶化ガラスは、人工歯根製品として使用されている^{10),11)}。更に最近では、高い強度と優れた化学的耐久性を持つ、 $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-K}_2\text{O-ZnO-P}_2\text{O}_5$ 系ガラス中に核生成させた、リチウムダイシリケートを基とした結晶化ガラスが、歯冠、刺し歯、ブリッジなどの用途に開発されている¹²⁾。

4. 結晶化ガラスのフォトニック材料への応用

将来結晶化ガラスは、通信に用いられる受動、能動のフォトニックデバイス素子として応用されるだろう。結晶性材料は、ガラスでは達成できない光学的熱的性質を持っており、また結晶化ガラスはガラスと同様に成形でき、引き続き結晶化させることができる。それゆえ、ガラスでは達成不可能、もしくは困難なフォトニクスへの応用に適した特性を得ることのできる可能性を秘めている。

●負の熱膨張を持つ基板：有用性の高い特性の一つとして、負の熱膨張係数がある。この特性は、多様な光部品、例えば狭帯域アブ/ドロップフィルター、合波器、分散補償、そして光増幅器の部品等に使われる、用途の広い受動素子であるファイバーラッググレーティング (FBG) への温度の影響を低減するために役立つ¹³⁾。リチウムアルミノシリケートガラス系で β -ユークリプタイト固溶体を基とした、非常に大きな負の熱膨張係数を持つ結晶化ガラスが開発されている¹⁴⁾。 β -ユークリプタイトは β -クォーツと似た構造を持つが、大きな熱膨張異方性を持つため、 -40°C から $+85^\circ\text{C}$ の温度範囲で -5.0 から $-8.0 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ という非常に大きな負の熱膨張係数を持ち、著しいマイクロ

クラックを持った材料が得られる。この β -ユー
ークリプタイト結晶化ガラスは、FBGの温度
による波長変動を補償するための理想的な基板
になる。

●ファイバー増幅器：光増幅器とレーザーは、
光通信システムの基本的な能動素子である。ほ
とんどの現行の光増幅器はEr添加シリカガラ
スを基としているが、希土類イオンのクラスタ
ー化を避けるためにシリカガラスにアルミナを
若干添加している。このエルビウム添加ファイ
バー増幅器(EDFA)は、一般にC-バンドと
呼ばれる約1527 nm-1565 nmの領域で有効で
ある。

フッ化物の結晶やガラスは、フォノンエネ
ルギーが低く、近赤外領域光を幅広く透過す
ることから、光学的活性な希土類カチオンのホ
ストとして適している。フッ化物ガラスは、酸
化物ガラスと比較して化学的安定性と機械的
安定性が劣っており、結果的にガラスの作製
や取り扱いが難しい。最近、連続したシリカ
ガラス媒体中にフッ化物結晶を分散させた透
明オキシフルオライド結晶化ガラスが、不安
定な希土類添加フッ化物ガラスの発光効率
よりすぐれた発光効率を与えることが報告
された¹⁵⁾。Wangと大脇は、イットリウムと
エルビウムを共に添加した、粒径20 nmの
フッ化カドミウム鉛をアルミノシリケート
ガラスから析出させて得られる透明結晶化
ガラスが、緑-青光の中でアップコンバージ
ョンと蛍光を示すことを発見した¹⁶⁾。続
いてTickらは、1.3 μ mで効率よく発光
する、プラセオジウムを添加したフッ化カ
ドミウム鉛のナノ結晶を基とした、イット
リウムを含まないオキシフルオライド結晶
化ガラスについて記述している¹⁷⁾。この
結晶化ガラスは、母材のガラスやショット
社の高品質光学ガラスと比べて、散乱が極
わずかに多い。散乱による損失は、73 dB/km
であった。最近ではDejnckaが、他の透
明なオキシフルオライド結晶化ガラスとし
て、アルミノシリケートガラス中に粒径15
nmのフッ化ランタンの結晶を析出さ

せた結晶化ガラスについて記述している。こ
の結晶化ガラスは酸化物ガラスの製造上の長
所を保ちながら、活性な希土類イオンに必
要なフッ化物の環境を作り出している¹⁸⁾。
この材料の蛍光とその発光寿命の測定結果
によると、1530 nm発光領域の幅の広さと
利得の平坦性の点でEr³⁺増幅器用のZBLAN
(ZrF₄-BaF₂-LaF₃-AlF₃-NaF系ガラス)より
優れており、さらに量子効率の点でPr³⁺
増幅器用のZBLANより優れていた。

●ファイバーレーザー：透明結晶化ガラス
のその他の用途として、900 nmから1400
nmの近赤外領域を励起する媒体として可
変レーザーが考えられる。幅広い発光領域
は、結晶に遷移金属を添加することで得ら
れる。近赤外領域で幅広い光学利得を
実現させた結晶の一つとして、Crを添加
したフォーステライト(Mg₂SiO₄)がある。
この結晶を使って、可変レーザーや、
フェムト秒レーザーが作られている。クロ
ムイオンは、フォーステライト結晶構造の
八面体位置にCr³⁺として、そして、四面
体位置にCr⁴⁺として入ることが知られて
いる。このCr⁴⁺が1175 nmを中心とし
た900 nmから1400 nmまで広がる
幅広い領域における発光の鍵を握ることが
知られている。

透明結晶化ガラスは、単結晶と同程度
の蛍光特性を示すことができ、その上、急
冷法を用いてファイバー状に作ることが
できる。最近、フォーステライトと β -
ウィレマイトを基とした遷移金属添加
透明結晶化ガラスが、単結晶のフォース
テライトや α -ウィレマイトと同じ様な
広帯域近赤外発光特性を示すことが実証
された^{13),19)}。これらの結晶化ガラスの
発光曲線をFig. 3に示す。このような特
性は、ファイバーレーザーや、ファイバ
ー増幅器などに用いることができるであ
らう。

●光ファイバーコネクタ：日本電気硝子
は、結晶化したリチウムアルミノシリ
ケート結晶化ガラスのプリフォームを
リドローすることによって、結晶化ガ
ラス製光ファイバー接続用

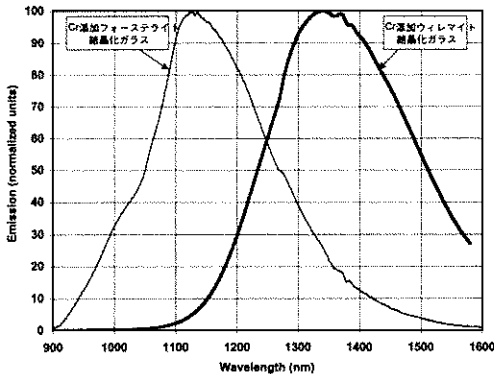


Fig. 3 クロム添加フォーステライト結晶化ガラスとクロム添加 β -ウィレマイト結晶化ガラスの発光特性の比較 (800 nm 励起)

フェルールを開発した²⁰⁾。結晶化したプリフォームは、約 50 wt% の β -スポジューメン固溶体と残留ガラスからなる。このプリフォームは、リドローによって、サブミクロンの精度で微細な細管に引き伸ばされるが、リドロー中に更に結晶化が進むことはない。この細管はその後、後工程でフェールの形状に仕上げられる。この結晶化ガラスフェールは、一般的なジルコニアフェールと比較して、優れた耐摩擦性と良好な耐薬品性を示す。

5. その他の応用

ハードディスク基板材料として、主に Ni-P をコートしたアルミ合金もしくは化学強化ガラスが使われている²¹⁾。弾性係数の高い結晶化ガラスは、ディスク基板用途で、いくつかの特徴的な利点がある。それらには、優れた平坦度や平滑性、高い耐摩擦特性、高速回転時の安定性、そしてガラスやアルミディスクより薄く加工できることがある。これまでに数社がノート PC 用のハードディスク基板として、リチウムダイシリケートとクオーツもしくはリチウムダイシリケートとクリストバライトを基とした、強く結晶粒の細かい結晶化ガラスを提供してきた^{22), 23)}。スピネルとエンスタタイトの

結晶を基とし、無アルカリのナノ結晶をもつ結晶化ガラスも PC のハードディスク用基板として開発されている²⁴⁾。これらの結晶化ガラスは、140 GPa を超える弾性率を持ち、また、結晶粒径が 100 nm 以下であることから、研磨によって表面粗さ 0.5-1.0 nm Ra に仕上げることができる。

透明な耐火結晶化ガラスは、シリカを豊富に含むガラス中に粒径 10 nm のスピネル固溶体を析出させた結晶化ガラスであり、優れた耐薬品性を持つ。この結晶化ガラスは、組成が $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO-MgO-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ のガラスから作られる²⁵⁾。この材料は、結晶化工程においてガラスが個々のスピネル結晶を分離するように存在し、そして、残ったガラスはシリカを豊富に含む連続したガラス相になるように設計されている。歪点 (900 度以上) は、高価な熔融石英や石英材料のそれに近く、その熱膨張係数は、 $35\text{-}40 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ と、シリコンのそれと相性がよい。この結晶化ガラスは、高温—高品質ポリシリコン薄膜用の基板として評価されている。応用可能な製品として、太陽電池パネル用基板や、TFT 液晶ディスプレイ用基板が考えられる。

阿部と共同研究者らは、磷酸チタン結晶を骨格とする微細多孔質結晶化ガラスについて記述している。この材料の応用として、触媒や細菌の研究のために使われる材料や、酵素固定化の支持体、イオン交換用媒体などが考えられる^{26), 27)}。Ti⁴⁺ が部分的に Al³⁺ や Ga³⁺ と置換された $\text{LiTi}_2(\text{PO})_4$ の固溶体を基としたリチウムイオン伝導性結晶化ガラスは、固体電解質を用いた電池やガスセンサーとして応用可能である²⁸⁾。

6. 結 論

現在市販されている結晶化ガラスは、電熱調理器具の天板、天体望遠鏡の主鏡、耐熱食器、人工歯根、人工骨材など、高い熱的、機械的安

定性が要求される製品を作るのに使われている。これらの製品に加え、将来の結晶化ガラスは、それぞれの用途別に設計され、高度に特化した物性を与えられて情報の伝達、表示、記録のために利用されるであろう。

参考文献

- 1) A. Reaumur, *Mem. Acad. Sci.* **370** (1739).
- 2) S. D. Stookey, *Journey to the Center of the Crystal Ball*, The American Ceramic Society, Columbus, Ohio (1985).
- 3) J. Petzoldt and W. Pannhorst, *J. Non-Cryst. Sol.* **129** (1991) 191-198.
- 4) R. W. Hardin, *Photonics Spectra* (December 1997) 35.
- 5) W. Vogel and W. Höland, *J. Non-Cryst. Sol.* **123** (1987) 349-353.
- 6) W. Höland, P. Wange, K. Naumann, J. Vogel, G. Carl, C. Jana, and W. Götz, *J. Non-Cryst. Sol.* **129** (1991) 152.
- 7) T. Kokubo, S. Ito, S. Sakka, and T. Yamamuro, *J. Mater. Sci.* **21** (1986) 536.
- 8) R. Hill and D. Wood, *J. Mater. Sci. Mater. in Medicine* **6** (1995) 311.
- 9) A. Clifford and R. Hill, *J. Non-Cryst. Sol.* **196** (1996) 346.
- 10) W. Höland, M. Frank, and V. Rheinberger, *J. Non-Cryst. Sol.* **180** (1995) 292-307.
- 11) W. Höland, *Ivoclar-Vivadent Report*, 3-10, December 1998.
- 12) M. Frank, M. Schweiger, W. Höland, and V. Rheinberger, *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.* **71C** (1998) 345-349.
- 13) G. H. Beall, *Proc. Int. Symp. Crystallization in Glass and Liquids, Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.* **73 C1** (2000) 3-11.
- 14) G. H. Beall, K. Chyung, and J. E. Pierson, *Proc. XVIII Int. Cong. Glass, Am. Ceram. Soc. CD-ROM C06*, 44-49 (1998).
- 15) G. H. Beall and L. R. Pinckney, *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 5-16 (1999).
- 16) Y. Wang and J. Ohwaki, *Appl. Phys. Lett.* **63** (1993) 3268-3270.
- 17) P. A. Tick, N. F. Borrelli, L. K. Cornelius, and M. A. Newhouse, *J. Appl. Phys.* **78** (1995) 93-100.
- 18) M. J. Dejneka, *Mater. Res. Soc. Bull.* **23**, no. 11 (1998) 57-62.
- 19) L. R. Pinckney, *Proc. Int. Symp. Crystallization in Glass and Liquids, Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.* **73 C1** (2000) 329-332.
- 20) A. Sakamoto, M. Wada, H. Takeuchi, and M. Ninomiya, *Proc. XVIII Int. Cong. Glass, Am. Ceram. Soc. CD-ROM C06*, 62-67 (1998).
- 21) C. Krishnan, *Data Storage* (March/April 1995) 55-60.
- 22) K. Yamaguchi, *U. S. Patent* 5, 985, 777 (1999).
- 23) T. Suzuki, F. Takeya, and M. Abe, *U. S. Patent* 6, 048, 589 (2000).
- 24) L. R. Pinckney and G. H. Beall, *J. Non-Cryst. Sol.* **219** (1997) 219-227.
- 25) L. R. Pinckney, *J. Non-Cryst. Sol.* **255** (1999) 171-177.
- 26) H. Hosono and Y. Abe, *J. Non-Cryst. Sol.* **190** (1995) 185-197.
- 27) T. Kasuga, M. Nogami, and Y. Abe, *J. Am. Ceram. Soc.* **82** (1999) 765-767.
- 28) J. Fu, *J. Mater. Sci.* **33**, (1998) 1549-1553.