

# 「Glass-Ceramic Technology」

Editors: Wolfram Höland and George Beall

Publisher: The American Ceramic Society

日本電気硝子株式会社 技術部

二宮 正幸

**Masayuki Ninomiya**

*Technical Division, Nippon Electric Glass Co., Ltd.*

結晶化ガラスは、コーニング社の Stookey によって発明されて以来、現在まで半世紀以上が経っている。特に、初期に発明された  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系の「低膨張結晶化ガラス」が今でも世界的に生産量が最大であるのは、驚異的であるとともに、その優れた特性による応用範囲の広さの証でもある。

結晶化ガラスは、熱処理によって析出した結晶相と残存するガラス相との複合化によりユニークな性能を生み出している。すなわち、結晶の種類と大きさ、さらに結晶量を制御することによって、優れた特性をもった結晶化ガラスが作り出されている。そのため、優れた機能性を有する結晶化ガラスの開発には、結晶化ガラスの組成、製法、結晶構造、特性の関連を十分に理解するための体系的な知識が重要である。

ところで、結晶化ガラスについて種々の論文が報告されてきた。しかし、結晶化ガラスに関する書籍は数をかぞえる程度であり、しかも理論的な解説が主体であるため、実際の応用には不向きである場合が多い。そんな中、結晶化ガラス分野で世界的に著名な W. Höland (Ivoclar

Vivadent AG) と G. Beall (Corning Incorporated) によって、実用化された結晶化ガラスを中心に体系的にまとめられた『Glass-Ceramic Technology』が出版された。

本書は、はじめに、History として Stookey が結晶化ガラスの発明に至った経緯を簡単に紹介しており、本題は、

1. 結晶化ガラス設計の原理
2. 結晶化ガラスの組成系
3. 微細構造の制御
4. 結晶化ガラスの応用

の4つの章から構成されている。

1章は、結晶化ガラスの特性を金属、有機ポリマー、ガラスおよびセラミックスと比較して述べている。製法特性（ガラスのように熱加工が可能）、熱的、光学的、化学的、生物学的、機械的、電気的および磁気的特性において、結晶化ガラスは優位性を保っていることがわかる。結晶化ガラスの設計で最も重要な Factor は、組成と微細構造の2つであり、どちらも切り離すことができない。結晶構造と鉱物的特性が、珪酸塩結晶（6種類に分類）とリン酸塩結晶（3種類に分類）について解説されている。特に、 $\beta$ -Eucryptite ( $\beta$ -石英固溶体)、 $\beta$ -Spodumene ( $\beta$ -スポジュメン固溶体)、コーディ

ライト結晶の熱膨張挙動は、結晶構造内の原子の移動による配位数の変化、ならびに  $\text{SiO}_2$  四面体同士の結合角の変位や回転等によることが、図を豊富に用いて大変明解に解説されている。さらに、核形成と結晶成長の理論解説と実際の結晶化ガラスの結晶成長写真を用いることで、視覚的にも現象を判り易く解説している。

2章では、最も重要である結晶化ガラスの組成系を、実用化された結晶化ガラスの析出結晶を主体に大きく7つに分類して、結晶化ガラスの組成、析出結晶、結晶化過程および結晶組織が解説されている。その分類とは、例えば、アルカリ珪酸塩系 ( $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ : Lithium Disilicate), アルミノ珪酸塩系 ( $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ :  $\beta$ -Quartz S. S.,  $\beta$ -Spodumene S. S.,  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ : Cordierite, Enstatite) 等のように系統的であるので、科学的、工学的な背景をより深く理解することができる。

3章は、微細構造の制御について解説している。微細構造の設計は材質開発者にとって最優先の1つでもあり、特殊な機能を持った新しい材質を開発するための基礎になっている。実際の結晶化ガラスにおいて、結晶の大きさや結晶の析出状態から微細構造を12のタイプに分類している。また、TEM, SEMの電顕写真を豊富に用いているので、結晶粒径や結晶成長方向が具体的に深く理解でき、さらに、結晶粒径や結晶成長状態の微細構造が、諸特性にどのように反映されているかも理解できるように解説されている。

4章では、結晶化ガラスの応用として、世界中で実用化された結晶化ガラスが用途別に大

きく7つに分類され、製品名・コード No. も記載されている。具体的には、1. 工業用途 (Corning9606, Fotoceram<sup>®</sup>, MACOR<sup>®</sup>, ML-05<sup>TM</sup>, TS-10<sup>TM</sup> 等), 2. 家庭用途 (Pyroceram<sup>®</sup> 9608, Neoceram<sup>TM</sup>N-11, Neoceram<sup>TM</sup>N-0, Ceran<sup>®</sup>, Robax<sup>®</sup>, Vision<sup>®</sup>, Keraglas<sup>®</sup>等), 3. 光学用途 (Zerodur<sup>®</sup>, Fiber Bragg gratings, Glass-Ceramic Ferrule 等), 4. 医療・歯科用途 (CERABONE<sup>®</sup>A-W, CERAVITAL<sup>®</sup>, BIOVERIT<sup>®</sup>, DICOR<sup>®</sup>, IPS EMPRESS<sup>®</sup>等), 5. 電気・電子用途 (MACOR<sup>®</sup>, MLS-1000<sup>TM</sup>, 等), 6. 建築用途 (Neoparies<sup>TM</sup>, Firelite<sup>TM</sup>, Cryston<sup>®</sup>, Éclair<sup>®</sup> 等), 7. 塗付・封着用途 (種々の粉末結晶性ガラス) である。それぞれの製品について、特性、製法が記載され、適用分野での写真が掲載されているので、非常にわかり易い。

最後に、Appendix 1として、結晶化ガラスに析出するケイ酸塩結晶とリン酸塩結晶の骨格が、20種類の結晶構造図として表示されている。例えば、ケイ酸塩結晶では  $\text{SiO}_2$  四面体を主軸に描かれているので、鎖状、環状、層状構造等が一目瞭然で理解できるように配慮されている。

以上、本書の内容を簡単に紹介させていただいた。本書は、いろいろなタイプの結晶化ガラス、特に、全世界で商品化された結晶化ガラスを多く含み、結晶化ガラスの組成系と微細構造を中心に、前述したように図表や写真を利用し、丁寧にわかりやすく解説されている。そのため、優れた機能性材料として結晶化ガラスに興味を抱く学生や技術者のための参考書の一冊になるといえる。