

## 低膨張結晶化ガラスの新用途への展開

日本電気硝子株式会社 技術部

二宮 正幸

### New Application of Low Expansion Glass-Ceramics

Masayuki Ninomiya

Technical Division, Nippon Electric Glass Co., Ltd

#### 1. はじめに

結晶化ガラスは、1957年にコーニング社のStookey<sup>1)</sup>によって発明された。これは核形成剤としてTiO<sub>2</sub>を含有し、強度および硬度が高く、熱的や電氣的にも優れた特性を有するMgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系結晶化ガラスで、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、初めに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-スピジュメン固溶体を結晶相とする白色低膨張結晶化ガラス（パイロセラム食器）であった。その熱膨張係数は9×10<sup>-7</sup>/°Cでパイレックスの約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。（なお、低膨張とは、熱膨張係数の絶対値が約30×10<sup>-7</sup>/°C以下のものを呼ぶ。）

結晶化ガラスは、ガラスの再加熱によって析出した結晶相と残存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、低膨張を特長とするLi<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系結晶の種類と大きさ、結晶量を制御することによ

て、優れた熱的特性（低膨張）をもった結晶化ガラスが作り出されている。この低膨張結晶化ガラスには、透明低膨張結晶化ガラス、白色低膨張結晶化ガラス、および熱線（赤外線）を透過する黒色低膨張結晶化ガラスの3種類がある。

1962年、日本電気硝子<sup>2)</sup>は、核形成剤としてTiO<sub>2</sub>とZrO<sub>2</sub>を併用することにより同一の原ガラスから透明低膨張結晶化ガラス（N-0）と白色低膨張結晶化ガラス（N-11）のネオセラム<sup>2)</sup>を製造し、食器およびガス・石油ストーブの前面窓等の耐熱性用途を開発した。

1970年代には、ショット社<sup>3)</sup>は、天体望遠鏡のミラーブランクとして透明低膨張結晶化ガラス（Zerodur<sup>®</sup>）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、熱線を透過する黒色低膨張結晶化ガラス（Ceran<sup>®</sup>）を工業化した。

1980年代と1990年以降には、黒色低膨張結晶化ガラスとして日本電気硝子がGC-190を、ユーロケラ社<sup>4)</sup>がKeraglas<sup>®</sup>の生産を行っている。

#### 2. 低膨張結晶化ガラスの結晶化

低膨張結晶化ガラス（ネオセラム）の結晶化

〒520-8639 滋賀県大津市晴嵐二丁目7番1号

TEL 077-537-1387

FAX 077-534-3572

E-mail: mninomiya@neg.co.jp

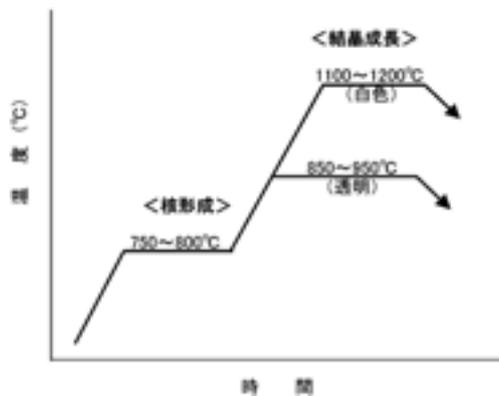


図1 結晶化の熱処理スケジュール

工程と組織を図1の熱処理スケジュールによって説明する。

#### a. 透明低膨張結晶化ガラス

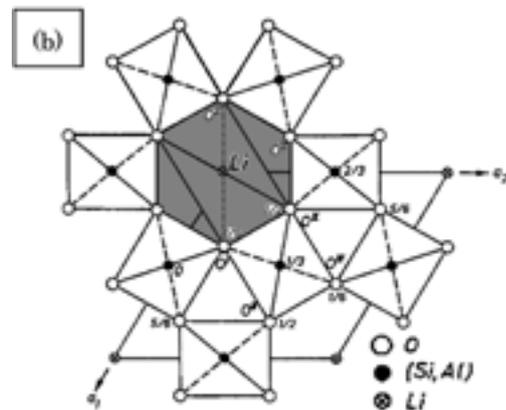
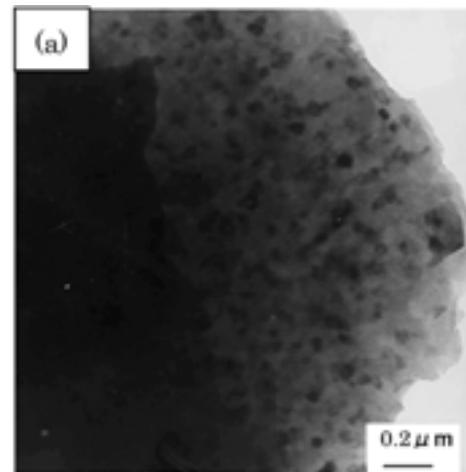
$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系結晶化ガラスにおいて、たとえば、質量%で、66  $\text{SiO}_2$ , 22  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 4  $\text{Li}_2\text{O}$ , 2  $\text{TiO}_2$ , 2  $\text{ZrO}_2$ , 1  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 2  $\text{BaO}$ , 1 ( $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ ) 組成のバッチ原料を約  $1700^\circ\text{C}$  で熔融し、そのガラス融液を成形した後、常温まで徐冷する。そのガラスを  $750^\circ\text{C}\sim 800^\circ\text{C}$  の核形成温度で熱処理すると、約  $5\text{ nm}$  の  $\text{ZrTiO}_4$  結晶核<sup>3)</sup>が析出する。続いて  $850^\circ\text{C}\sim 950^\circ\text{C}$  の温度域で熱処理すると、結晶核の上に  $\beta$ -石英固溶体結晶 ( $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot n\text{SiO}_2$ ,  $n\geq 2$ ) が約  $50\text{ nm}$  の大きさに成長して、約 70 質量%の結晶相と 30 質量%のガラス相が複合化した透明低膨張結晶化ガラス(ネオセラム<N-0>)になる(図2(a))。

#### b. 白色低膨張結晶化ガラス

a. と同じ組成のガラスを  $750\sim 800^\circ\text{C}$  で核形成処理した後、 $1100\sim 1200^\circ\text{C}$  の温度域で結晶成長処理すると、 $\beta$ -スポジューメン固溶体結晶 ( $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot n\text{SiO}_2$ ,  $n\geq 4$ ) が、約  $1\ \mu\text{m}$ <sup>4)</sup> の大きさで、約 90 質量%の結晶相として析出するため、白色低膨張結晶化ガラス(ネオセラム<N-11>)になる。

#### c. 黒色低膨張結晶化ガラス

黒色低膨張結晶化ガラス(GC-190)は、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系で核形成剤の  $\text{TiO}_2$  を約 5 質量%

図2 (a) $\beta$ -石英固溶体結晶のTEM像と(b)結晶構造(灰色部:空洞)

と着色剤の  $\text{V}_2\text{O}_5$  を約 0.1 質量%含有した組成である。この組成のバッチ原料を約  $1700^\circ\text{C}$  で熔融して得られたガラスは、透明品と同じように  $750^\circ\text{C}$  で核形成処理し、続いて  $850^\circ\text{C}$  で結晶成長させると、約  $50\text{ nm}$  の  $\beta$ -石英固溶体結晶 ( $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot n\text{SiO}_2$ ,  $n\geq 2$ ) が約 70 質量%析出し、V と Ti による着色で黒色低膨張結晶化ガラスになる。

### 3. 低膨張結晶化ガラスの特性

低膨張結晶化ガラスの特性を表1にまとめ

表1 低膨張結晶化ガラスの特性

種類	低膨張結晶化ガラス			ガラス
	N-O	GC-190	N-11	耐熱ガラス
色調	透明	黒色	白色	透明
熱膨張係数 $\alpha_{25-750}$ ( $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ )	-4	0.2	12	32 <sup>*)</sup>
熱衝撃強度 <sup>1)</sup> $\Delta T(^{\circ}\text{C})$	800	800	600	180
最高使用温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	750	750	800	230
曲げ強度 (MPa)	160	160	170	80
ピッカース硬さ Hv(0.2)	710	730	720	560
ヤング率 (GPa)	93	94	87	64
耐酸性 <sup>2)</sup> (mg/cm <sup>2</sup> )	0.04	0.02	0.24	0.01
耐アルカリ性 <sup>3)</sup> (mg/cm <sup>2</sup> )	0.32	0.23	0.96	1.0
体積抵抗 Log $\rho$ <sup>4)</sup> $\Omega\text{-cm}$	7	7	7	8
誘電率 $\epsilon$	—	—	6.6	4.6
誘電正接 $\tan\delta$ ( $\times 10^{-2}$ )	—	—	5.9	7.4

1) 加熱された試料 (100×100×3mm板) を水に投げ込んで急冷する試験方法

2) 5% HCl, 90°C-24hr 後の重量減

3) 5% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 90°C-24hr 後の重量減

4) 250°C

\*) 30~380°C

て示す。低膨張結晶化ガラスの特長である熱的および光学的特性が、結晶相とガラス相の複合化によって生じていることを述べる。

#### (1) 熱的特性

$\beta$ -石英固溶体 ( $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot n\text{SiO}_2$ ,  $n \geq 2$ ) は、図2(b)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軸上に形成され、この空洞内にLi<sup>+</sup>イオン (四配位) が位置する構造をとっている<sup>5)</sup>。温度が上昇するとともにLi<sup>+</sup>イオンが四配位から六配位の位置にジャンプすることによって (Si, Al)O<sub>4</sub>四面体で構成されている骨格がa<sub>1</sub>, a<sub>2</sub>軸方向に押し広げられ、それによってc軸方向は収縮することになる。その結果、単位格子が大幅に収縮し、 $\beta$ -石英固溶体結晶は負膨張特性をもつことになる<sup>6)</sup>。透明低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70質量%を占める $\beta$ -石英固溶体結晶の負膨張特性と30質量%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。

$\beta$ -スポジュメン固溶体 ( $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot n\text{SiO}_2$ ,  $n \geq 4$ ) は、正方晶系で空洞内にLi<sup>+</sup>イオンが位置する構造をとっている<sup>7)</sup>。この結晶も同様に温度上昇とともにLi<sup>+</sup>イオンが四配位から六配位へ移動するがその割合が小さいため、c軸方向に膨張、a軸方向に収縮しても、全体では正の膨張特性をもち、その値が $9 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ と報告されている<sup>8)</sup>。白色低膨張結晶化ガラスの膨張係数は、結晶相が約90質量%と多いため、 $\beta$ -スポジュメン固溶体結晶に近い膨張係数をもつことになる。

低膨張結晶化ガラスの熱衝撃強度は $\Delta T = 600 \sim 800^{\circ}\text{C}$ と、耐熱ガラス ( $\Delta T = 180^{\circ}\text{C}$ ) に比べて極めて大きい (表1)。そのため、透明や黒色低膨張結晶化ガラスは $800^{\circ}\text{C}$ で加熱された後、直ちに $0^{\circ}\text{C}$ の水中に投入されても割れない。また、低膨張結晶化ガラスの最高使用温度 (連続使用) は、透明品や黒色品で $750^{\circ}\text{C}$ 、白色品で $800^{\circ}\text{C}$ と、耐熱ガラスの $230^{\circ}\text{C}$ にくらべて非常に高い。赤外線透過黒色低膨張結晶

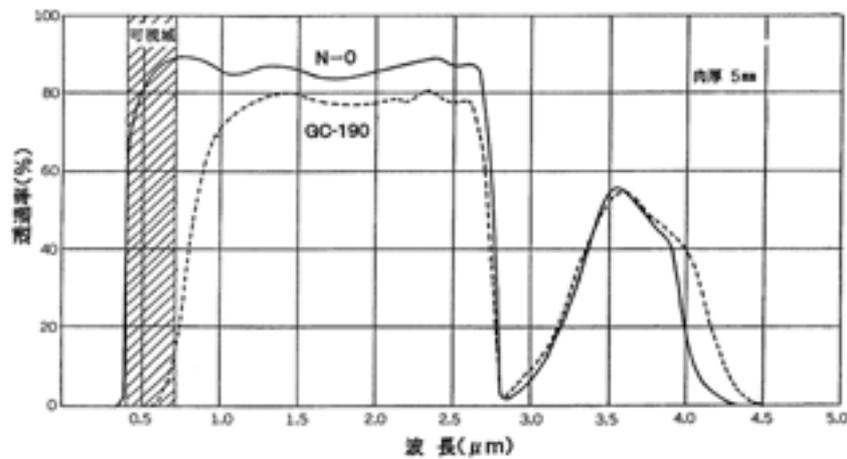


図3 透明品 (N-0) と黒色品 (GC-190) の透過率曲線

化ガラス (GC-190) の熱膨張係数は、 $0.2 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$  と、温度に対する伸び変化が最も小さい。このように低膨張結晶化ガラスは、熱膨張がほぼゼロに近く、優れた熱的特性を有しているため石英ガラスの代替としても広く利用されている。

#### (2) 光学的特性

ネオセラム (N-0) は図3の透過率曲線が示すように、可視光から赤外域にわたって透過率が80%以上である。ネオセラム (N-0) の透明である理由は、析出結晶の大きさが約50 nmで可視光の波長 (400~780 nm) より一桁以上小さく、また結晶相とガラス相の屈折率が同等で光の散乱が起こらないためである<sup>9)</sup>。

赤外線透過黒色低膨張結晶化ガラス (GC-190) は、約30質量%の残存ガラス相にTi (核形成剤の一部) とVが濃縮されて可視光を吸収し、反射光で黒色に見える。GC-190は、N-0と同様に熱線 (赤外域) をよく透過する (図3)。

### 4. 低膨張結晶化ガラスの新用途への応用展開

低膨張結晶化ガラスは、耐熱性が要求される高温用途としてガス・石油ストーブの前面ガラ

ス窓、グリルのバーナーカバー、PDP焼成用セッター、超耐熱食器、電子レンジの棚板とターンテーブル、オーブントースタ用チューブ等に使用されており、また透明低膨張結晶化ガラス (N-0) は石英ガラスと膨張係数が近いため、光ファイバー補強用ケース、p-SiTFT液晶カラーフィルター基板 (表面粗さ  $P_t = 0.07 \mu\text{m}$ )、ダイクロイックミラー、イメージセンサー基板等の電子部品用途に、精密研磨を施したものが使用されている。

近年、低膨張結晶化ガラスの優れた特性のため、新用途への応用展開が活発におこなわれている。たとえば、建築用として防火ガラス (ファイアライト)、家庭用として電気、ガスレンジのトッププレート、光学用として光ファイバーコネクタ (フェルール) や液晶プロジェクターの反射鏡等への応用展開である。

#### (1) 防火ガラス (ファイアライト)

透明低膨張結晶化ガラスは、熱衝撃強度が高く、鉄扉やシャッターあるいは網入りガラスのように閉鎖的でなく透視できるので、特定防火設備 (60分遮炎性能) や防火設備 (20分遮炎性能) の2種類の防火ガラス (ファイアライト) としてビルやオフィスの防火区画に用いられている (図4)。ところで、米国UL規格



図4 特定防火設備用防火ガラス(ファイアライト)

(防火性能)では放水テストが組み込まれているので、ゼロ膨張特性を有する透明結晶化ガラスだけがこの規格をクリアすることができる。これは  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系結晶化ガラスの卓越した熱的特性の賜物である。さらに、防火性能に安全性能を付与した防火ガラスが広がりつつあり、その要求に応えるため、結晶化ガラス同士を THV 中間膜で合わせた「ファイアライトプラス」<sup>10)</sup>が、防火規制の厳しい米国市場で多用されている。

最近、建築物の大型化に伴って防火戸(窓や扉)の開口部の面積も大きくなるので、火災時の避難経路における輻射熱対策は人命救助の立場から避けて通れない問題である。これに応えるため、ファイアライトやファイアライトプラスの表面に透明な熱線反射膜を施した「ファイアライト遮熱」が開発され、この遮熱ガラスにより、遮熱性と火災時の避難に必要とされる30分以上にわたっての透視が確保されている。

## (2) 電気やガスレンジのトッププレート

IH ヒーターやラジエントヒーターを用いた電気レンジおよびガスレンジの天板(トッププレート)に低膨張結晶化ガラスが用いられている(図5)。

トッププレートの特性として、最高700°Cに加熱されたプレート表面に水がかかっても熱衝撃によって割れないこと、また、軟化変形し



図5 透明低膨張結晶化ガラスのトッププレート  
(松下電器産業㈱ 提供)

ないこと(耐熱温度:750°C以上)、ラジエントヒーターの場合は、熱線(赤外線)透過率が高いことが要求されている。更に鍋、やかん、フライパン等の上げ下げの衝撃に耐える機械的強度があること、吹きこぼれにおいてもサッと拭くだけで汚れが取れ易いこと(表面平滑性がよい)、また鍋の位置決めや遮光層形成等の絵付けができることが求められている。この要求特性に最も適した材料は、低膨張結晶化ガラスである。

透明低膨張結晶化ガラスを用いる最大の利点は、印刷などで装飾性を高めることができること、ならびにLEDや液晶を用いて火加減などの天面表示ができることである。

ニクロム線を熱源とするラジエントヒーターの電気レンジのトッププレートには、使用していない時は内部に設置されたヒーターや配線等の隠蔽性が求められ、使用時には熱線が効率良く透過することが望まれている。そのため、可視光を吸収し、熱線をよく透過する性能を持つ黒色低膨張結晶化ガラスがトッププレートとして世界中で広く使われている。また、ガスレンジ用トッププレートとして、汚れの手入れが簡単にできるように、ガスバーナー部をくり抜いた黒色低膨張結晶化ガラス板がよく用いられて



図6 結晶化ガラスフェルール

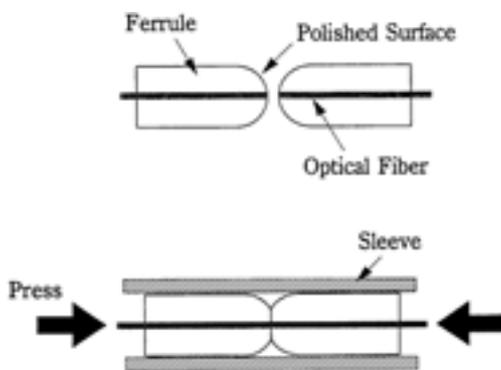


図7 フェルールの光接続原理

いる。

白色低膨張結晶化ガラスは、その白色のため調理器の清潔感を一層際立たせることになるので、IHヒーター専用のトッププレートとして用いられている。

### (3) 結晶化ガラスフェルール

光ファイバを装着するための接続部品（光コネクタ）として結晶化ガラスフェルール（図6）が開発された。光コネクタとは、図7に示すように光ファイバを着脱可能な状態で接続するためのデバイスである。このようにフェルールは光ファイバの正確な位置決めをおこなうために、高い寸法精度（外径，内径精度： $\pm 0.5 \mu\text{m}$ ，真円度： $< 1.0 \mu\text{m}$ ，偏心： $< 0.7 \mu\text{m}$ ）が要求される（図8(b)）。さらに、繰り返しの着脱に対する耐磨耗性や高強度，および温湿度の変化に対する環境安定性（形状や物性の安定性）が

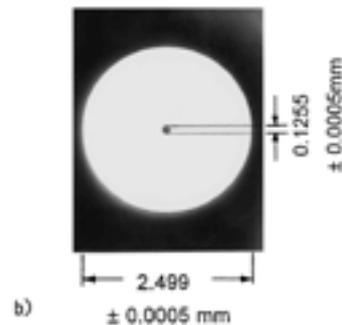


図8 a)結晶化プリフォームの軟化変形部とb)フェルールの断面寸法精度

要求される。

従来、フェルールにはジルコニアやガラスが使用されてきた。ジルコニアは機械的特性が優れているが、高温高湿下で体積変化が生じる欠点が指摘されている<sup>11)</sup>。また、内外径等の精密研磨が必要なため製造コストが高いという問題がある。一方、ガラスは延伸成形法によって高精度にかつ低コストでフェルールを生産することができるが、機械的特性が不十分であるため適用範囲は限られている。

結晶化ガラスフェルールは機械的特性や環境安定性に優れた材質である。結晶化ガラスは一般に原ガラスを熱加工すると、結晶が析出するため、寸法変形や切断が生じて精密な延伸成形ができない。そのため、予め素材を結晶化したもの（結晶化プリフォーム）を用いて、その残存ガラス相の熱加工性を活かして延伸成形する（図8(a)）という考えのもとで、延伸可能な組成の  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系低膨張結晶化ガラス（約  $25 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ ）を開発して、高精度な結晶



図9 低膨張結晶化ガラスの反射鏡（岡本硝子㈱提供）

化ガラスフェルールの製造を確立した<sup>12)~14)</sup>。

この延伸成形するための結晶化プリフォームは、(1)延伸成形に適した結晶化度を有すること、(2)延伸成形中に結晶が融解しないこと、(3)表面積の増大による粗大結晶の析出が起らないことこの材料特性が要求される。

#### (4) プロジェクター用反射鏡

パソコンやTVの画面をそのまま投射できるプロジェクターが、講演会や会議のプレゼンテーションに、また家庭用のホームシアターなどに盛んに用いられている。このプロジェクターのランプには、ランプの光を効率良く一方向に集めるために、反射鏡（リフレクター）が使用されている（図9）。

この反射鏡の特性として、高出力ランプの高熱に対する熱衝撃強度が高いこと、高温時に軟化変形がなく精密な反射面をもつこと、可視光線を反射し熱線である赤外線透過する選択反射膜（コールドミラー）処理が容易であることが求められている。

このような要求特性には  $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$  系低膨張結晶化ガラスが最も適しており、岡本硝子㈱の低膨張結晶化ガラス（TCM）<sup>15)</sup>は、約  $1400^\circ\text{C}$  の低温熔融組成であるので製造し易く、熱膨張係数が  $12 \times 10^{-7}/\text{K}$ 、熱衝撃強度が  $\Delta T = 450^\circ\text{C}$ 、最高使用温度が  $650^\circ\text{C}$  と優れた熱特性を持っている。そのため、TCMはプロ

ジェクター用反射鏡として世界的に広く用いられている。

## 5. おわりに

低膨張結晶化ガラスは、低膨張あるいは負膨張の  $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot n\text{SiO}_2$  の結晶相とガラス相の複合化した組織によって優れた機能性材料であることを述べた。結晶化ガラスが発明されてから、現在まで半世紀以上が経っているが、初期に発明された  $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$  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り、今後の更なる応用展開を期待したい。

## 参考文献

- 1) S. D. Stookey: Glasstech. Ber., 32K (1959) V1.
- 2) 二宮正幸：精密工学会誌，70，4（2004）451.
- 3) 守屋喜郎：窯協誌，76，9（1968）293.
- 4) P. F. Doherty, D. W. Lee and R. S. Davis: J. Am. Ceram. Soc., 50, 2 (1967) 77.
- 5) V. Tscherry, H. Schulz and F. Laves: Z. Kristallogr., 135 (1972) 161.
- 6) H. Schulz: J. Am. Ceram. Soc., 57, 7 (1974) 313.
- 7) B. J. Skinner and H. T. Evans, Jr: Am. J. Sci., 258-A (1960) 312.
- 8) F. A. Hummel: J. Am. Ceram. Soc., 34, 8 (1951) 235.
- 9) G. H. Beall and D. A. Duke: J. Mater. Sci., 4 (1969) 340.
- 10) T. Takahashi, A. Sakamoto, M. Ninomiya: Proc. 5<sup>th</sup> Int. Symp. on New Glass, (1995) 155.
- 11) L. A. Reith et al.: 12<sup>th</sup> Annual Fiber Optic Engineering Conf., 3 (1996) 675.
- 12) A. Sakamoto, M. Wada, H. Takeuchi and M. Ninomiya: Proc. 18<sup>th</sup> Int. Cong. Glass, C6. (1998) 62.
- 13) 坂本明彦：New Glass, 14, 1 (1999) 26.
- 14) A. Sakamoto and S. Yamamoto: J. Mater. Sci., 38 (2003) 2305.
- 15) 新井 敦：第2回ガラス科学技術研究会講演集，(社)ニューガラスフォーラム（2003）。