

建材用結晶化ガラス

(1974年～現在)

Key-words：表面結晶化ガラス、体積結晶化ガラス、集積法、拡散反射率、 β -ウオラストナイト

注1 ガラス粒子同士の融着界面に生じる結晶核を利用して結晶を成長させた結晶化ガラス。

注2 核形成剤となる酸化チタンや酸化ジルコニウムを用いて板ガラス内部に多数の結晶核を均一に生成させ、温度上昇とともに結晶核の上に結晶を成長させた結晶化ガラス。

結晶化ガラスは、ガラスを熱処理することによってガラス内部に均一に結晶を析出させたものであり、析出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。建材用結晶化ガラス(図1)は、大理石や花崗岩などの天然石材と比べて、機械的や熱的な耐衝撃強度が高く、白色度や拡散反射率が高いのが特徴で、また酸やアルカリに対する化学的耐久性にも優れている。そのため、建材用結晶化ガラスは1970年代よりビルやオフィス、地下鉄の駅、地下街等の壁や円柱の化粧材として今日まで広く用いられている。

1. 製品適用分野

ビルやオフィス、地下鉄の駅、地下街等の壁や円柱の化粧材

2. 適用分野の背景

天然石材である大理石や花崗岩は、機械的衝撃等で生じたクラックの成長が結晶粒の界面で阻止され、割れを進行させない機能的特性を有するが、組織は不均一な構造のためクラックが内在する。大理石は方解石の集合体で、それ自身、強度と硬度とも低く、化学耐久性も劣る。また、花崗岩は石英、長石、雲母等の種々の鉱物から成り立ち、熱的衝撃に弱い雲母は剥離し易い欠点がある。一方、ガラスを外壁材として使用すると、組織が均一で内在クラックはないものの、天然石材のような結晶粒の界面を持たないため、機械的および熱的な衝撃などで生じた割れが成長するのを阻止することができなかった。しかし、これらの建材として不都合な問題は、ガラスと同じように均一な組織をも

ちながら、ガラス内部に均一に結晶を析出させた結晶化ガラスによって解決した。

建材用結晶化ガラスは、熱処理によってガラス内部に均一に析出させ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。さらに、高級な白色大理石模様を目標とする白色結晶化ガラスが開発されたため、白を基調にして残存ガラス相を着色することによって、所望の着色が可能になり多様な着色の建材用結晶化ガラスが得られる。

3. 製品の特徴

建材用結晶化ガラスは、大理石や花崗岩などと比べて、機械的や熱的な耐衝撃強度が高く、白色度や拡散反射率が高いのが特徴で、また酸やアルカリに対する化学的耐久性にも優れている。

建材用結晶化ガラスには、1) ガラス粒子を加熱して融着させた後、融着界面に生じる結晶核を利用して、界面からガラス粒子内部に向かって結晶を成長させた表面結晶化ガラス^{注1)}(ネオパリエ^{1), 2)}、2) 核形成剤となる酸化チタンや酸化ジルコニウム(TiO_2 , ZrO_2)を用いて板ガラス内部に多数の結晶核を均一に生成させ、温度上昇とともに結晶核の上に結晶を成長させた体積結晶化ガラス^{注2)}(ラピエ³⁾)がある。

4. 製法

(1) 表面結晶化ガラス

ソーダ石灰ガラスのCaO含有量を高めて結晶析出を容易にした $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスを熔融し、そのガラス融液を水中に流下させて、直径1～6mmのザラメ状ガラス粒子とする。図2の集積法という結晶化プロセスによって、①ガラス粒子を耐火物型枠内に均一の厚さに集積し、炉内で加熱処理を行うと、②約850℃で軟化変形してガラス粒子は互いに融着し、③約950℃で β -ウオラストナイト($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)の針状結晶がガラス粒子の融着界面から粒子内部に向かって成長を開始し、④約1100℃、1時間で結晶化が完了して、



図1 地下鉄駅の建材用結晶化ガラスの円柱群

白色度と拡散反射率の高い表面結晶化ガラスによって作製される。

約 30 質量%の結晶相と約 70 質量%のガラス相からなる平板になる。この平板を耐火性の曲面型上で再加熱すると、残存ガラスが軟化変形して円柱用の曲げ板となる。平板や曲げ板の表面は研磨して鏡面に仕上げられる。平板製品の最大寸法は 900 × 1800 × 15mm で、着色元素を加えて熔融した着色原ガラスを用いるか、原ガラス粒子と無機顔料を混合して結晶化熱処理を行うと、多様な着色や模様の建材用結晶化ガラスが得られる。

(2) 体積結晶化ガラス

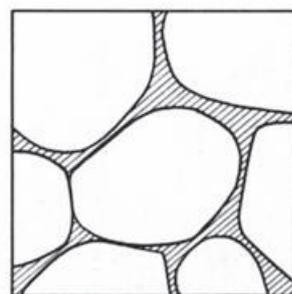
体積結晶化ガラスは、 $MgO-ZnO-Al_2O_3-SiO_2$ 系ガラス組成に核形成剤の TiO_2 , ZrO_2 を含有させたものである。約 1600℃で熔融されたガラス融液をロール製板法で 7mm 厚の原ガラス板に成形する。この原ガラス板を耐火物板上に載せて結晶化熱処理をすると、約 750℃でガラス内部全体に無数の結晶核が析出し、約 1050℃、1 時間でフォルステライト ($2MgO \cdot SiO_2$)、ガーナイト ($ZnO \cdot Al_2O_3$) およびルチル (TiO_2) が析出し、約 15 質量%の結晶相と 85 質量%のガラス相を持つ結晶化ガラス板になる。ガラス相が多いため、再加熱により容易に曲げ加工ができる。また、結晶化熱処理時に表面が流動して結晶化後の表面は平滑な鏡面となり、研磨は不要となる。製品の最大寸法は 900 × 1800 × 7mm である。

5. 特性

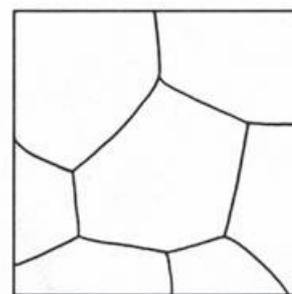
表 1 は、建材用結晶化ガラスと天然石材との特性比較を示す。

(1) 表面結晶化ガラス

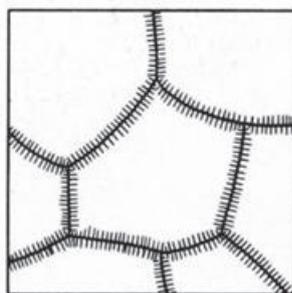
表面結晶化ガラスは、曲げ強度が天然石の約 3 倍を示し、ピッカース硬度が高く傷がつきにくい。また、



① ガラス粒子
常温



② ガラスの融着
850°C, 0h



③ 結晶化開始
950°C, 0h



④ 結晶化完了
1100°C, 1h

図 2 集積法による結晶化プロセス

1~6mm^φのザラメ状ガラス粒子を耐火物型枠内に均一の厚さに集積し、炉内で加熱処理を行って結晶化を完了させる。

光がガラス相を透過したのちに、内部に析出した無数のβ-ウオラストナイト結晶で反射されるため、白色度が 89 と高く、拡散反射率は 80%と天然石材の約 2 倍に達する。すなわち、この壁材は入射光の 80%をあらゆる方向に拡散反射するので、地下鉄駅等での壁や

表 1 建材用結晶化ガラスと天然石材との特性比較

	表面結晶化 ガラス	体積結晶化 ガラス	大理石	花崗岩
白色度(L 値)	89	93	59	66
拡散反射率(%)	80	89	42	44
熱膨張係数 (10 ⁻⁷ /K)	62	73	80~260	50~150
密度 (g/cm ³)	2.7	2.5	2.7	2.7
曲げ強度 (MPa)	50	59	17	15
ピッカース硬度 (Hv0.2)	530	580	150	70~720
耐酸性(1% H_2SO_4) (%)	0.08	—	10.2	1.0
耐アルカリ性(1% $NaOH$) (%)	0.05	—	0.30	0.10
吸水率(%)	0.00	0.00	0.30	0.35

円柱に使用され、影のない明るい空間をつくりだすことができる。

(2) 体積結晶化ガラス

体積結晶化ガラスは、均一に析出した結晶の粒径が $0.5 \sim 1.5 \mu\text{m}$ と小さく、また、結晶化度が低いにも拘わらず、析出結晶とガラス相の屈折率差が大きいため白色度が93、拡散反射率も89%と高くなり、明るい空間をつくる建材用結晶化ガラスになる。軽量の利点を活かして主に内装用途に使用されている。

6. 将来展望

集積法という結晶化プロセスを用いて、光機能性を有する多様な着色建材用結晶化ガラスを作製できる。例えば、ガラスを結晶化させる界面で透過光を散乱さ

せて、あたかも発光体であるかのような効果を与えたり、または、ガラス粒子同士を融着させた界面に予め混合させていた、光のエネルギーを吸収蓄積してそのエネルギーを自発的に光として放出する性質がある蓄光性結晶によって、緑青色の光を放つ幻想的な光空間を演出することが期待される。

文 献

- 1) 和田正道, 二宮正幸, セラミックス, 30, 846-850 (1995)
- 2) 山本良一, “エコマテリアルハンドブック”, 丸善 (2006) PP.134-136
- 3) 山根正之, “ガラス工学ハンドブック”, 朝倉書店 (1999) PP.587-589

[連絡先] 二宮 正幸
元 日本電気硝子(株)
〒520-8639 滋賀県大津市晴嵐 2-7-1