結晶化ガラス『ミラクロン』について

増 田 泰 朋*

(昭和38年12月14日受理)

On "Miraclon"

Yasutomo MASUDA

(Research Laboratory, NGK Insulator's Ltd., Mizuhoku, Nagoya, Japan)

1. 『ミラクロン』とは

科学技術の進歩発展に伴って、より優れた新しい材料が要求され、その開発が促されることはよく知られるところである。

純酸化物磁器、強磁性セラミックス、サーメット、強誘電磁器、窒化物、硼化物、炭化物などのいわゆるニューセラミックスが戦後急速な進歩をとげ、各分野に寄与していることはすでに御承知の通りである。

これらニューセラミックスの分野でも、比較的新しく開発され、注目されているものに結晶化ガラスがある。この分野では、1957年米国コーニング社が「アルミニウムより軽く、鋼より強い材料」として、「パイロセラム」(Pyroceram) なる商品名で発表したのがその始めである。結晶化ガラスは別名ガラスセラミックス、(Glass Ceramics)、または デビトロセラム (Devitroceram) とも呼ばれている。

『ミラクロン』は日本碍子KKで開発された結晶化ガラスの商品名であり、すでに生産を行っている材料である。

ミラクロンは特殊な核形成剤を含んだガラス原料を一度溶融してガラスを造り、通常のガラス成形法と同様な方法で所望の形状に成形し、これを特定の加熱処理によって結晶化させて得られるもので、一口にいえば、ガラスからつくったセラミックスである(第1図)。以下これについて簡単に紹介する。

第1図 ガラスから結晶へ

第2図 ミラクロンの製造工程

2. ミラクロンの製法

ミラクロンの製法は、目的とする製品によって多少異なるが、一般的には第2図に示す工程を経る。

所定の原料調合物を高温で完全溶融させ、均質なガラ

ス状としてから、目的とする形状に成形する。この際採られる成形方法は、通常のガラス成形法とほぼ同じであり、したがって、棒、パイプの類、容器物、板状のもの、ブロックその他のプレス品、ボールなどは、比較的容易に得ることができる。ここに得られた成形体は、外観上

* 日本碍子株式会社研究所(名古屋市瑞穂区堀田通り2の1)

は、普通のガラスとほとんど変りのないものである。

この成形体に、必要に応じて、切断、研磨、穴あけなどの機械加工を施したり、あるいは再び加熱軟化させて、所定形状にするいわゆる熱加工を施したりすることのできるのは、通常のガラスの場合と全く同じである。

つぎに、このガラス成形体に、結晶核発生・成長の理論に基く特定な加熱処理を施す。この熱処理（結晶化）過程で、ガラス中に極めて微細な結晶が均一に析出し、全体が陶磁器質に変わり、機械的強度、耐熱性、耐摩耗性などの各特性が格段と向上した製品がえられる。

このあとさらに精密寸法を要するものについては、通常の磁器と同様な機械加工を施すことができる。

以上のように、ミラクロンの製造工程は、ガラス工程と結晶化工程の二工程に大別される。

上記製造工程をとることから考えると、ミラクロンには次のような利点がある。

i) 大量生産方式の採用が可能である。

ガラス状態で成形を行うため、大量生産方式を採ることができ、その結果、需要の拡大と共にコストの大巾な低下を期待しうる。

ii) 特殊形状・寸法品の製作が可能となる。

成形後乾燥、焼成という工程をとる従来の陶磁器製造法では造りえない特殊形状寸法のものが製作可能となる。とくに従来の陶磁器では、焼成による収縮は10%以上であるため、寸法精度の高いもの、薄肉のもの、あるいは厚肉のもの、形状の複雑なものなどは製作困難であったが、ミラクロンの場合、成形体は熱処理後もほとんど寸法変化がないため（収縮率 1%以下）、与えた形状、寸法のまま最終製品が得られる利点がある。

iii) 品質の完全保証。

ガラス工程によってできた成形体は、透明であるため、気泡、脈理などの内部欠陥や内部歪、表面の傷などを容易に検出できる。このため、無欠陥製品の選別が容易となり、高度の品質保証が期待できる。また一度完全均一に溶融したガラスを成形して製品とするために、部分的な材質の不均質性がみられない。

iv) 製作日数を短縮することができる。

従来の陶磁器に比べ、製作日数を著しく短縮しうる

3. ミラクロンの特性

現在実用化されているものについての各特性は、第 1 表に示した通りであるが、ミラクロンにはガラスと磁器の長所をかねそなえた面白い特質がみられる。

原料、組成を適当に変えることによって、各特性値も

第 1 表 ミラクロンの特性

特 性	単 位	A	B	S
比 重		2.45	2.42	2.98
吸 水 率	%	0	0	0
熱膨脹係数 (/°C)	100~ 300°C	75×10^{-7}	51×10^{-7}	5×10^{-7}
	25~ 800°C	91×10^{-7}	66×10^{-7}	10×10^{-7}
軟 化 点	°C	920	920	1250
熱 伝 導 率	cal/sec/ cm ² /cm/°C	0.003	0.003	0.003
冷熱温度差	°C	100	200	750
曲 げ 強 度	kg/cm ²	2000	1450	1300
引 張 強 度	〃	800	580	—
圧 縮 強 度	〃	5000	3500	—
ヤ ン グ 率	〃	9.5×10^5	—	—
硬 度 (ヌー プ 100 g)	kg/mm ²	860	600	550
体積固有抵 抗	Ω -cm (25°C)	6×10^{14}	6×10^{13}	6×10^{12}
誘 電 率	10KC (25°C)	6.8	10.3	9.6 (1 KC)
	1Mc(25°C)	6.8	10.2	8.6
	10Mc(〃)	0.006	0.010	0.05 (1 KC)
	1Mc(〃)	0.004	0.003	0.02
絶 縁 耐 力	kV/mm	13	13	—
耐酸度(JIS 粉末法)	mg/cm ²	0.18	0.61	0.90

変化するが、一般的な特徴を列記すると次の通りである。

i) 機械的強度が大きい

普通のガラス、磁器の 3~4 倍のものもえられる。表面の硬度、耐摩耗性もガラスより大きいことは勿論、普通磁器よりも優れている。これらの特質は機器の小型化へ大きく寄与するものといえる。

ii) 熱膨脹を任意に選べる。

石英ガラスとほとんど同じような低膨脹のものから、軟鋼のような膨脹の高いものまで広範囲にわたって、要求する熱膨脹の組成を、相当自由に選ぶことができる。このことは、他の材質との複合製品をえる場合有利となる。

また低膨脹組成のものは、熱衝撃に強く、かかる分野への応用が期待できる。

iii) 耐熱性がガラスより大きい。

ガラスは普通 500°C 程度で軟化し、これ以上の温度

第3図 電気絶縁材料としての応用例
(ラインスペーサー、小型碍子、絶縁ロッド)

第5図 ポンプインペラー、ボールベアリングへの
応用例

第4図 電子工業分野への応用例
(M・M・W・蒸着基板、抵抗基体など)

第6図 計器用軸受への応用例

下での使用に耐えないが、ミラクロンの軟化温度は、 $900\sim 1200^{\circ}\text{C}$ であるため、高温で使う分野ではガラスにまさる。また石英ガラスのように失透を生じない。
iv) 表面が平滑である。

表面の平滑度はガラスに近いので、結晶化したままの面でも、磁器の研磨面以上の平滑度がえられる。したがって普通磁器のように釉薬をかける必要もない。

結晶の大きさが極めて微細 (1μ 以下) であるため鏡面をえることもできる。

v) 着色、絵付ができる。

素地の色 (普通は乳白色) をピンク、黄、青などに比較的自由に着色できる。また転写装飾もできる。

vi) 赤外線を通し易い。

赤外線透過率は透明石英ガラスに比しやや低い、磁器よりはるかに高い。

4. ミラクロンの応用分野

ミラクロンがどのような分野に、どの特質が生かされて応用されているか、すでに開発されているものを例に

して簡単に紹介する。

(1) 電気絶縁材料に (第3図)、

あらゆる電気機械器具の絶縁部材、および送配電用の碍子、絶縁器具として使用される。例えば、ラインスペーサー、フェーズ筒、小型碍子類、端子台、などである。

これらは何れも高強度、電気絶縁性がよい、表面平滑で洗浄し易い、などの特質を生かした応用例である。この分野では成形技術の向上によっては、懸垂碍子、碍管などの大型製品も期待できる。

(2) 電子工業材料に (第4図)、

ウェハー、パイプ、ロッド、あるいはマイクロモジュールウェハーの形状をとって、いろいろな回路素子のベースとなるもの、あるいは単なる絶縁体として使われる板、パイプ、ロッドがある。前に述べたように、ミラクロンは従来この分野に使われている磁器ではほとんど不可能とされていた鏡面がえられるので、蒸着によって素子を作る場合は他材に比し安定した性能のものを得ることができる。またガラスやマイカな

第7図 熱器具への応用例（赤外線ランプ、ヒーター外囲管など）

どに比べても、強度や最高使用温度が高いので、素子の使用限界を拡げることができる。

(3) 機械材料に（第5図）、

化学工業用としてポンプインペラー、ポンプケーシング、シャフト、ボールバルブ、ベアリング、ボルト、搬送用パイプ、タンクなどの一連の系統装置の部品や、糸道、紡糸用ノズルなどがある。これらは何れもミラクロンの成形性のよさ、耐蝕性、耐摩耗性のよさ、高強度を生かして応用されているものである。

(4) 精密機器部品に、

時計、電気計器、各種工業用計器、カメラ露出計などの精密機器は、高い精度とより長い耐久性を要求されるが、その心臓部ともいえる振り子、あるいは指針の“軸受”にミラクロンが使われている。これはその加工性、耐摩耗性の良さ、高強度が生かされた応用例であるが、従来使用されているメノウ、サファイア、ルビーなどとその性能を比較すると、ミラクロンは耐摩耗性も優れ、軸材との摩擦係数も小さく、また加工性も良いことがわかり、優秀な軸受材料として認められている（第6図）。

この他に、“時計用爪石・振石”、計器指針ストッパー、天秤用ナイフエッジ、ピボットなどに応用され、またその弾性を利用して板バネ、フラッパーなどに応用することも可能である。

(5) 耐熱材料として（第7図）、

ストーブ、コタツ、ロースターなどの家庭用電熱器具に、その発熱体（Ni-Cr線などの）の外囲材として使用される。ミラクロンの赤外線透過度は、石英よりやや低い、従来の陶磁器に比べるとはるかに高い。したがって陶磁器製の外国材を使った熱器具に比べると、伝熱効率が良く、また石英のような失透脆化現象が起らない。さらに高強度のために、使用中の破損の

第8図 各種容器類

第9図 ミラクロン・ランプの基本的構造

心配がなく安全である。また複雑な形状例えばU字管、環状管、螺旋状管などの加工もできるので、外観上からも、性能上からも、目的によっていろいろな形状の発熱体をうることができる。

Ni-Cr線の代りに発熱体としてタングステン線を内部に入れ、不活性ガスを封じ込んで“ランプヒーター”とすることも可能であり、上記電熱器具の発熱体として使用される。

この他に、メッキ液の温度調節用 投込ヒーターの外囲管 や、石油ストーブの ホヤ などがある。また比較的低温下であるが、炉心管、保護管、セッターなどにも使用される。

以上のように、高強度耐熱材料としてのミラクロンの用途は広く、とくに低膨脹ミラクロンは、石英ガラス、硼珪酸ガラス、アルミナ質磁器に代わる材料として期待される。

(6) 日用品として（第8図）、

コップ、皿などの台所用品、その他容器類は、その高強度と外観美麗で格調の高いところをねらった応用例である。容器として特殊なものに、魔法瓶、ジャーがある。従来のガラス製魔法瓶の宿命的な欠点である自爆（成形加工時の残留応力による自然破壊のこと）は、ミラクロン製にすることによって、完全に無くすることができた。

低膨脹ミラクロンは、耐熱食器として使われる。

(7) その他

外装建材、ボールペン用ボール、自記記録計用ペン先、半導体加工用の治具、プラスチック成形用型、注射器などにも応用される。これらは上述のミラクロンの持つ特質を十分に生かした適用例である。また特殊な用途として印鑑材がある。これはミラクロンの彫刻性、耐摩耗性およびその持つ格調から、水晶や水牛の角に代わる材料として提供されている。さらに着色されたミラクロンは、装飾品の分野にまで入り、色ガラス、人造宝石と並んでその価値を発揮するもの。

(8) 真空技術の分野に

前に紹介した赤外線ランプ、魔法瓶は、この分野に関係した応用例である。

ランプヒーターの原理的な構造を(第9図)に示した。ステム部(リード線導出部)の封着方法は基本的には一般ガラス管球の場合と同様であるが、素材の一部を部分的に結晶化できる、結晶とガラスの接着が可能である、などのミラクロンの特質を利用して加工される。300W(100V)の試作ランプについて、通電試験を行ったが、連続通電約3000Hrs、on-off通電約20,000 Cycle後も、性能的に通電初期の状態とほとんど差がないという結果をえている。

魔法瓶の二重壁間の真空度は、 10^{-4}mmHg まで要求されるが、最終工程であるチップ管の溶封は、通常のガラス製魔法瓶におけると同様な方法が採られ、溶封時にガラス化した部分は、再び熱処理するか、あるいは

そのままの状態にあっても、真空度の劣化のないことを確認している。

以上は簡単な例であるが、この他にも電子管、放電管、電球、ブラウン管などの管球用材料として応用することも可能であろう。

真空部品にミラクロンを利用すると

- i) ガラスと同様な加工方法を採用るので、量産ができる。
 - ii) ベーキング温度を高くすることができ、各部材よりの脱ガスが完全に行なわれ、したがって製品の寿命を長くすることができる。
 - iii) 強度が高い。
- の点で有利となる。

以上のように、ミラクロンの用途は多方面に亘っているが、さらに品質や生産技術の向上によって、今後一層広範囲な用途の開発が期待できるものである。

5. 結 び

日本碍子において開発された新材料、結晶化ガラス「ミラクロン」について、主としてその製造方法、特性、応用例について概略説明し、最後に真空部品への応用例について簡単に紹介した。御参考の一助ともなれば幸である。

ミラクロンは開発されてまだ日も浅く、材料品質や成形加工技術に不十分な点を残しているが、今後の研究によってこれらを解決し、各種工業の発展のために貢献できるものと期待している。

A. Guthrie 著 "Vacuum Technology"

John Wiley and Sons 社、1963年、532頁、4500円

A. Guthrie は "Vacuum Equipment and Techniques (McGraw-Hill社、1949年)の著者、1957~1958年の米国真空協会の会長、現在、カリフォルニア州立大学の物理学教授である。

この本は前の本と異なり、真空技術の研究者を対象にしたものではなく、現場の技術者のために書かれた初歩的、実際の解説書である。どんな分野に属する人にも読めるように、真空技術に関する極く基礎的物理現象から説明してある。真空装置を購入し、これの据つけ、運転、保守を仕事とするような人が机の上に置いて、日頃開いてみるのに適している。そのため算術以外は全く使わないという方針で、計算図表やチャートを豊富に入れてあり、指数や対数までも説明している。英語も非常に平易簡明である。

内容はつぎの通りである。1. 真空の基礎的概念、2 真

空装置の一般的な説明、3. 回転ポンプ、4. 蒸気噴射ポンプ、5. その他のポンプ、6. 圧力測定(真空計のこと) 7. 排気速度の測定法 8. 真空用材料の性質、装置をきれいにする技術、10. 装置の組立て技術(シール、溶接、ろう付け、ガスケットなど)、11. バッフル・トラップ・バルブ、12. 真空用部品、13. 普通の真空装置、14. 超高真空装置、15. リーク探しと修理。各章には、最近の新しい話題もとり入れてある。特に排気速度の測定法、装置をきれいにする技術、装置の組立て技術の3章を設けているのはこの本の特色である。又リーク探しの方法やそのとめ方についても、相当の頁数をさいており、いろいろ教えられることがでている。

このような、現場技術者向けの立派な本がたびたび出版されるということは、それだけ真空工業が飛躍していることを意味するわけで、驚きに値する。(橋本)