

バナジウムイオンによる $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶化ガラスの着色

日本電気硝子(株) 基盤技術部

中根 慎護

Coloration of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass ceramics by vanadium ion

Shingo Nakane

Fundamental Technology Division, Nippon Electric Glass

1. はじめに

結晶化ガラスは、ガラスを熱処理することによりガラス内部に結晶を析出させ、ガラスでは得られない特徴を持たせた材料である。様々な種類が開発され工業化されてきたが、最も普及している結晶化ガラスは SiO_2 、 Al_2O_3 、 Li_2O を主成分とする低熱膨張結晶化ガラスであろう。その熱膨張係数は、一般の耐熱ガラスよりも低く、組成や結晶化を設計すれば、ほぼゼロに近い熱膨張特性を得ることができる。そのため、食器、電気およびガス調理器のトッププレート、ストーブや防火用の窓、電子レンジ用のターンテーブルや棚板、電子部品焼成用のキャリアガラスなど様々な用途で使用されている。

$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶化ガラスの主な製品

として、 β -石英固溶体 ($\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-n\text{SiO}_2$, $n \geq 2$) を析出させた透明品、 β -スポジュメン固溶体 ($n \geq 4$) を析出させた白色品、透明品をベースに着色剤を添加した黒色品がある(表1)。黒色品は、欧米で普及している赤外加熱調理器のトッププレート用に開発された。調理器内部の全体が見えないよう着色するのだが、ヒーターから放出される赤外線は透過させる必要があり、その特性を満たすために透明結晶化ガラスをベースにバナジウムを添加して可視域の透過率のみ大きく低下させている(図1)。この着色については、単に濃くすれば良いというわけではない。トッププレートは調理器の顔であり、赤熱した電熱線やトッププレート直下に設けられた加熱の有無を表示する発光素子の見え方などデザインに関わるため、その半透明度や色調は厳密に設計される必要がある。本稿では、このバナジウムイオンによる着色について紹介する。

〒520-8639

滋賀県大津市晴嵐 2-7-1

TEL 077-537-1381

FAX 077-534-1727

E-mail: snakane@neg.co.jp

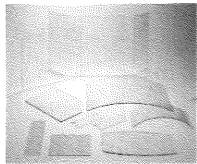
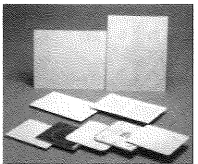
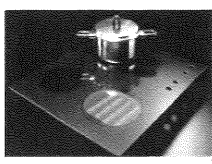
	透明品	白色品	黒色品
析出結晶	β -石英固溶体	β -スズリウム固溶体	β -石英固溶体
熱膨張係数 ($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	+ 1 (~750 $^{\circ}\text{C}$)	+ 1.2 (~750 $^{\circ}\text{C}$)	+ 1 (~750 $^{\circ}\text{C}$)
外観			

表 1 耐熱低膨張結晶化ガラスの特性例

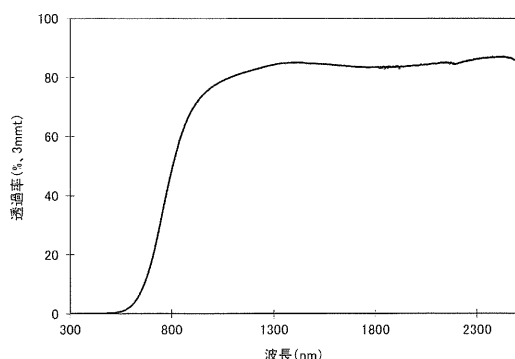


図 1 黒色半透明品の透過率曲線例

2. 結晶化過程での着色の変化

試料の結晶化前後の外観写真を図 2 に示す。主成分となる SiO_2 , Al_2O_3 , Li_2O のほか、核形成成分として TiO_2 を含み、そこに少量の V_2O_5 が添加された組成である。結晶化前の原ガラスの状態では、薄い着色のみで透明性が高いのに対して、結晶化することで着色は大きく変化し濃化することがわかる。結晶化は、2 段のプロファイルによる熱処理で行う。700 ~ 800 $^{\circ}\text{C}$ で結晶の核となる TiO_2 が析出し、その後、更に温度を 850 ~ 950 $^{\circ}\text{C}$ に上げることで、主結晶である β -石英固溶体が析出して成長し、最終的に結晶化度が 70 ~ 80% の結晶化ガラスが得られる。この結晶化に伴う大きな着色変化を調査するため、1 段目の熱処理前後、2 段目の熱処理前後に

試料を取り出し、透過特性を評価した。図 3 に、各試料の吸光曲線を示す。結晶化過程の進展とともに 500 nm 付近の吸収が強くなっていることが分かる。図 4 に、結晶化過程での主結晶の析出量および 500 nm での吸光度の変化を示す。主結晶の析出量が多くなり結晶化が進むことで吸光度も大きくなり色が濃くなる傾向が認められたが、主結晶が析出する前の段階から吸収は強くなり始めており、単純に結晶化の程度と相関していないことが分かる。

3. 着色メカニズム

この着色のメカニズムを知るためには、バナジウムイオンが結晶相、ガラス相のどちらで着色しているかを知る必要がある。そこで、結晶化後のガラス組成を推測して、その組成のガラスを作製したところ、結晶化ガラスと同じ吸収ピーク位置を持つ試料を得ることができた (図 5)。このことから、バナジウムの着色相はガラ

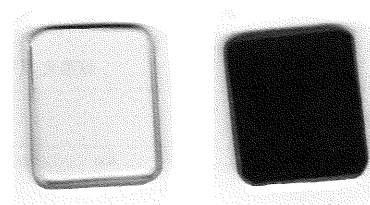


図 2 試料の外観写真。原ガラス(左)と結晶化ガラス(右)

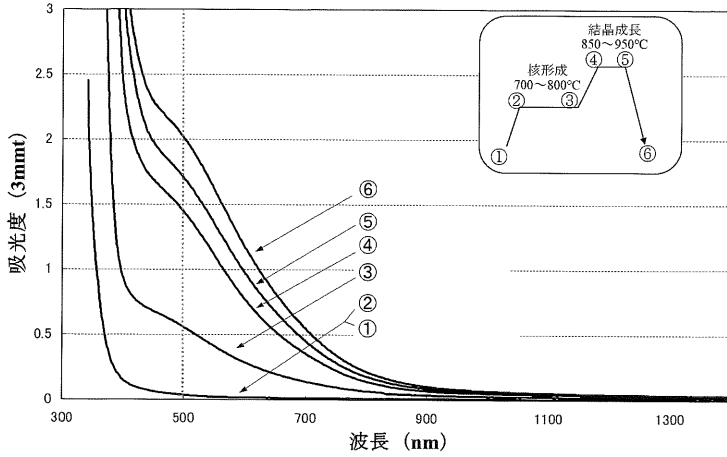


図3 結晶化に伴う吸光度曲線の変化

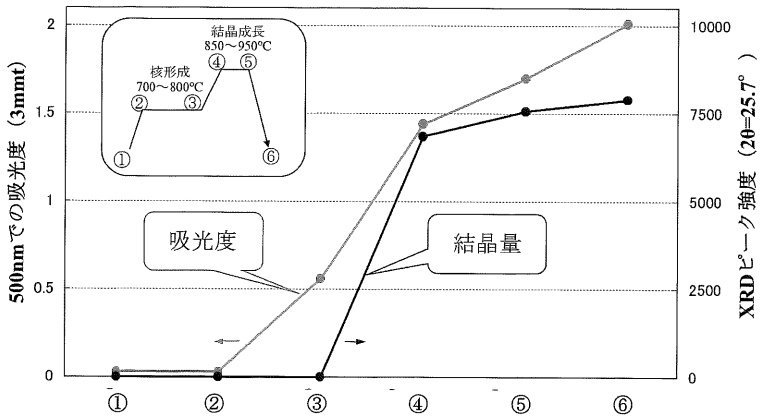


図4 β -石英固溶体の XRD ピーク強度と吸光度

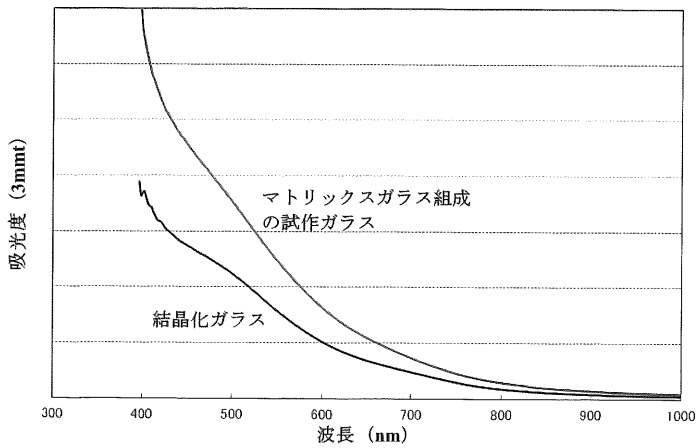


図5 結晶化後のガラス組成の試作ガラスの吸光度曲線

ス相であり、結晶化とともにガラス相組成が変化していき、それに伴いバナジウムの着色が強くなったと考えられる。主結晶が析出する前に着色が強くなり始めたのは、この系のガラスは分相することで知られることから¹⁾、加熱により分相が進むことでバナジウムの周囲の環境が変化したことが原因と考えられる。また、2段目の熱処理および冷却の過程で、結晶析出量の変化に対して、吸光度の変化が大きいのは、着色相であるガラス相の割合が20～30%と少ないことが原因と考えられる。それに加え、XRDより結晶ピーク位置のシフトが観察されたことから、結晶化過程が進むにつれて結晶組成も変化しており、単純な結晶量の変化から予測する以上にガラス組成が変化して吸収が大きくなった可能性がある。

4. おわりに

結晶化ガラスでの着色現象は、結晶化の条件により結晶相とガラス相の状態や割合が変化するため、複雑な挙動を示す。また、今回は取上げなかったが、通常のガラスの着色と同様に熔融条件にも影響を受けるため、考慮すべきパラメータが多い。そのため、組成やプロセスの変更を行う場合、着色メカニズムを理解していないと、膨大な試行をしても答えにたどりつけない場合がある。今回は着色現象を取り上げたが、今後も着色に限らず現象の深い理解に努めながら結晶化ガラスの可能性を探求し、優れた結晶化ガラスを提供できるようにしていきたい。

1) P. D. Doherty: J. Am. Ceram. Soc., 50, 77-80 (1967)