

調理器用の耐熱低膨張結晶化ガラス

(1957年~現在)

結晶化ガラスは、ガラスを熱処理して結晶をガラス内部に析出させた材料である。 β -石英固溶体や β -スピジュメン固溶体を析出させた耐熱低膨張結晶化ガラスは、温度変化による膨張や収縮の量が極めて小さいことから、急加熱や急冷による破損が起こりにくい。また、一般的の耐熱ガラスに比べて、軟化変形しにくく耐熱性が高いことから、食器や電気、ガス調理器用トッププレート、電子レンジ用棚板など、幅広い用途で使用されている。

1. テーマ

調理器に用いられる耐熱低膨張結晶化ガラス

2. 製品適用の範囲

食器、電気やガス調理器のトッププレート、電子レンジのターンテーブルや棚板、ヒーターカバーなど

3. 適用分野の背景

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。1957年に、コーニング社は世界ではじめて結晶化ガラスの製造に成功した。商品化した製品は、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Li_2O を主成分とし、 β -スピジュメン固溶体を結晶相とする白色低熱膨張の食器であった。その熱膨張係数は、一般的の耐熱ガラスの1/3以下であり、このように低い熱膨張特性は石英ガラス以外では得られない。その後、1962年に ZrO_2 と TiO_2 を含有させることで、同一のガラスから透明と白色の低膨張結晶化ガラスが製造できる組成が開発された。更に、可視光線は遮光するが熱線は透過する黒色低熱膨張結晶化ガラスが開発されている^{1,2)}。現在これらの結晶化ガラスは、食器にとどまらず、電気およびガス調理器用トッププレート、電子レンジ用のターンテーブルや棚板、ヒーターカバーなど様々な用途で使用されている。

4. 製品の特徴

主な製品として、 β -石英固溶体($\text{Li}_2\text{O}\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3\text{-nSiO}_2$, $n \geq 2$)^{注1)}を析出させた透明品、 β -スピジュメン固溶体($\text{Li}_2\text{O}\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3\text{-nSiO}_2$, $n \geq 4$)^{注2)}を析出させた白色品、

透明品に着色剤を添加した黒色品、に分類される(表1)。

β -石英固溶体は負の熱膨張特性を持つため、この結晶を析出させてガラス相の正の熱膨張を打消することで、熱膨張がほぼゼロの材料を得ることができる(図1)。急加熱や急冷に強く、800°Cに加熱して水をかけても破損しない(図2)。また、結晶の大きさを可視光線の波長より充分に小さく析出させることで、外見は通常のガラスと同じ透明体を得ることができる(図3)。

一方、 β -スピジュメン固溶体を析出させた白色品は、 β -石英固溶体が析出した結晶化ガラスより熱膨張係数が高い。それでも通常の耐熱ガラスの熱膨張係数の1/3程度であり、500°Cからの水冷でも破損しない。この結晶は、 β -石英固溶体に比べて電磁波を良く通す性質を持つため、電子レンジ用のターンテーブルや棚板に利用される。

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。調理器内部が見えない程度に可視光線を遮へいし、ヒーターから放出される赤外線を透過する必要があり、その特性を満たすた

見学可能：
電器店で見ることが可能

Key-words：結晶化ガラス、耐熱、耐熱衝撃、調理器用、 $\text{Li}_2\text{O}\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系

注1 (Si, Al) O₄の四面体によって構成される螺旋状の空洞がc軸上に形成され、この空洞内にLi⁺イオンが四配位に位置する構造をとる。温度上昇によりLi⁺イオンが四配位から六配位の位置にジャンプすることで、(Si, Al) O₄骨格がc軸方向に収縮して負の膨張特性を示す。

注2 正方晶系で空洞内にLi⁺イオンが位置する構造を持つ。この結晶でも温度上昇に伴いLi⁺イオンが四配位から六配位の位置にジャンプするが、その割合が小さいため正の熱膨張特性を示す。

表1 耐熱低膨張結晶化ガラスの特性例

	透明品	白色品	黒色品
主析出結晶	β -石英固溶体	β -スピジュメン固溶体	β -石英固溶体
熱膨張係数 (30~380°C, $\times 10^{-7}/\text{°C}$)	-1	10	-1
外観			

めに透明結晶化ガラスの組成に適切な着色剤を添加して可視域の透過率のみ大きく低下させている。

これらの耐熱低膨張結晶化ガラスは、熱膨張係数が低いだけでなく、高温で軟化しにくいため耐熱性が

高いという特徴を持つ。図1に各種材料の熱膨張曲線を示す。通常の耐熱ガラスは600°C付近で試料が軟化変形する、屈伏という現象が観察されるのに対し、耐熱低膨張結晶化ガラスは750°Cでも屈状現象を示さない。

これは結晶化後の残留ガラス相が、結晶化前のガラスよりも高粘性化するためである。

透明品と遮光膜を組み合わせてさらに高機能化を目指した製品も開発されている(図4)。これは、日本で普及し始めているIHクッキングヒーターのトッププレート用に開発された。IHクッキングヒーターは、ガスや赤外加熱の調理器と異なり加熱部が光らないため、加熱の有無を表示する発光素子をトッププレート直下に設けることが多い。発光箇所を除き全域に遮光層を塗布することで、調理器内部は見えないようにし、発光素子からの光は透過するようにしている。膜の種類を変えることで様々な色のものができるため、デザインの自由度が高いという利点も持つ。最近では、ガス調理器でもコンロ台をフラットにして意匠性や清掃性を向上したガラストップタイプの商品が開発され(図4b)、黒色品や遮光膜を付与した耐熱低膨張結晶化ガラスが使用されている。

5. 製法

耐熱低膨張結晶化ガラスは、一般ガラスと同じように溶融・成形された後、熱処理によって結晶化される(図5)。

結晶化ガラスの組成は、所望の結晶を析出させるために特殊な構成となる。一般のガラスより溶融温度が高く、成形時に失透しやすいため成形温度も高温である。得られた溶融ガラスはプレス(鍋や皿)、ブロー(筒状)、ダウンドロー(管、ムク棒)、ロールア

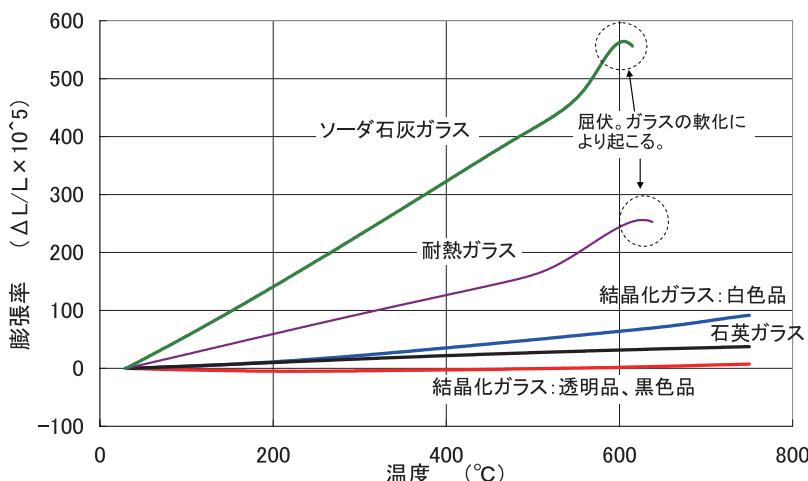


図1 耐熱低膨張結晶化ガラスの熱膨張曲線

棒状に加工した試料の温度を一定の昇温速度で昇温させた時、試料の温度とその温度に対応する伸びを測定したもの。

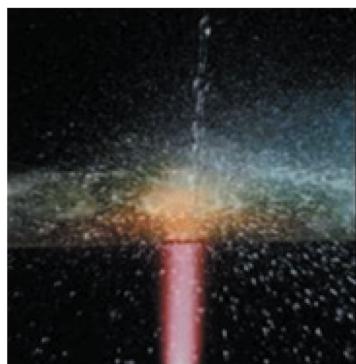


図2 透明品の熱衝撃試験

透明品の板をバーナーで加熱し、上部から水を注いで熱衝撃を与えていたる写真。温度差が800°Cでも破損しない。

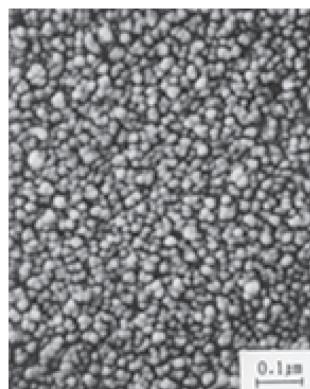


図3 透明品の微細構造

フッ酸でエッティングした表面の電子顕微鏡写真。粒状の粒子がβ-石英固溶体で、粒子径は約30nm、結晶化度は約80%。



図4 遮光膜を付与した透明品

(a) はIHクッキングヒーター、(b) はガラストップガスコンロ。

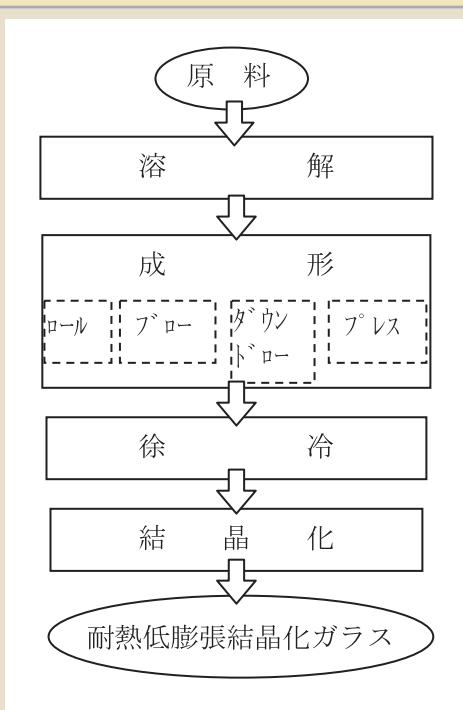


図5 耐熱低膨張結晶化ガラスの製造プロセス
溶融、成形、徐冷の工程を経て、結晶性のガラス
が得られる。この結晶性ガラスを熱処理し、所望
の結晶を析出させることで結晶化ガラスが得られ
る。

ウト法(板)などの成形法で、所望の形状寸法に形成される。結晶化ガラスの種々の特性は、析出結晶の種類、大きさ、量に依存するため、結晶化工程は所望の結晶析出状態になるように温度プロファイルを調整する。

6. 将来の展望

IH クッキングヒーターやガラストップガスコンロの普及により、今後更に多くの耐熱低膨張結晶化ガラスが使用されると考える。現在、トッププレートに立体的な形状を与えること、様々な膜を付与したりすることにより機能や意匠性を高める取組みが行われている。より多くの方々が、楽しく安全に調理できる環境作りの一助になればと願っている。

文 献

- 1) 日本電気硝子(株), P&P, 1, 4-8 (1976).
- 2) 二宮正幸, 和田正道, New Glass, 10, 45-51 (1995).

【連絡先】 中根 慎護
日本電気硝子(株) 技術部
〒520-8639 滋賀県大津市晴嵐2-7-1