

銅 赤 ガ ラ ス に 就 て

澤 井 郁 太 郎

久 保 郁 三

緒 言 ガラス中には均質でなく 2 つ或はそれ以上の相より成つて居るものが甚だ多い。是等を大別すれば

1. ガラス中に瓦斯の分散して居るもの
2. ガラス中にガラスの分散して居るもの
3. ガラス中に結晶の分散して居るもの

に分けることが出来る

第一の場合は暫く置きガラス中にガラスの分散して居る場合でも、結晶の分散して居る場合でも 10^{13} 以上の粘度の高い媒質の中で粒子の發達が起る譯で、是等の變化は基礎ガラスの高粘度状態に於ける物理性に密接な關係を有し或る程度まで共通の法則に支配されてゐる様に思はれる。又 2 相よりなるガラスは均質なガラスとは別の物理性を有して居る可きで常温及び高温度に於ける是等の物理性を測定してその特性を明にする事は應用の途を開く上に有意義なことである。

ガラス中にコロイド状の結晶が分散すると赤黄等の色ガラスが出来る。そうして是等の内のある物は再加熱によつて始めて發色し或物は再加熱を要しない。私共は加熱によつて發色する色ガラスに就て基本となるガラスの性質と發色との關係を明にする爲に銅赤ガラスの研究を行つた。

緒て銅赤ガラスに就ては多くの研究がある。(C. f. Zschimmer, Sprechsaal, 63, 832, 852, 1930) 然し從來の諸研究は主としてガラスの組成、銅の量と發色との關係或ひは赤色を與へる物質の本態に關して行はれて居る。只 Riedel 及 Zschimmer 兩氏 (Keram. Rundschau, 37, 197, 237, 1929) は銅赤ガラスの發色と加熱温度及び時間との關係を組織的に研究し 15% Na_2O , 10% CaO を含有するソーダ石灰珪酸ガラスに就て $660^\circ\text{--}735^\circ$ が發色に最も適する事を認めた。

私共は特殊電氣爐を用ひて銅赤ガラスの發色とガラスの熱的性質との關係を知る目的を以て以下述べる様な實驗を行つた。

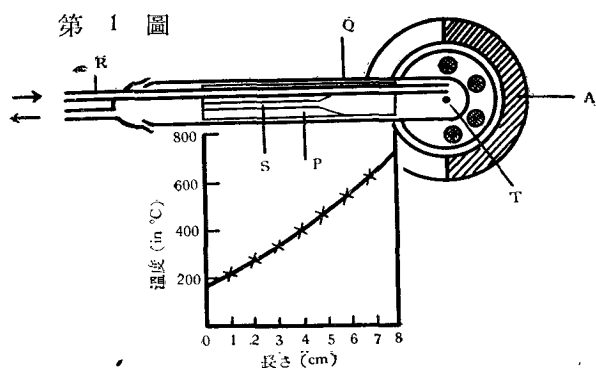
1. 試料 試料はソーダ石灰珪酸ガラスを用ひ銅は亞酸化銅として加へ還元劑は亞酸化錫を用ひた。熔融は耐火粘土製坩堝を用ひ瓦斯爐によつて行ひ最後のチャージを終つた後 1600° で 2.5 時間加熱し後適當な温度で細い棒状の物を引いて造つた。斯くして得た硝子棒は無色透明

であつた。尙加熱時間が發色の難易に及ぼす影響を知る爲に 36 時間連続加熱を行ひ始めの 4 回は 30 分毎に、後は 2 時間毎に少量の試料をとり冷却後發色温度に再加熱して發色の差異を驗したが加熱時間が増せば發色が多少困難となるのを認めた他大なる變化がない事を知つた。此試料ガラスの分析結果は第 1 表に表す如くである。

第 1 表

| SiO ₂ | CaO | Na ₂ O | CuO | SnO | {Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃ } | MgO |
|------------------|-------|-------------------|------|------|---|--------|
| 70.09 | 11.32 | 14.69 | 0.37 | 1.69 | 1.64 | 0.21 % |

2. 發色温度範圍 試料ガラスを再び一定温度に加熱すると赤色となる。先づ此温度範圍を求めた。



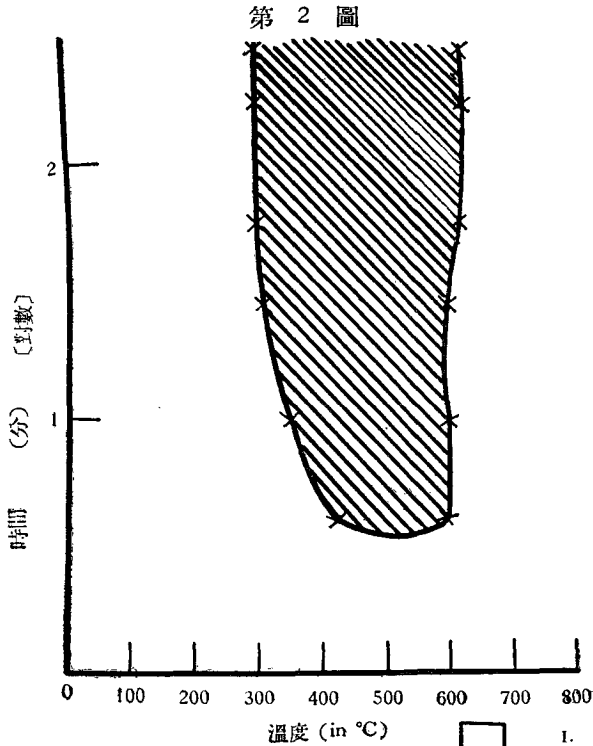
めた。

之に使用した装置は第 1 圖に示す如くである。即ち加熱装置は A の部分のみが保温されてゐる堅型ジリット電氣爐で Q なる石英管中に白金舟 P を入れ此中に S なる試料ガラス棒を入れる。

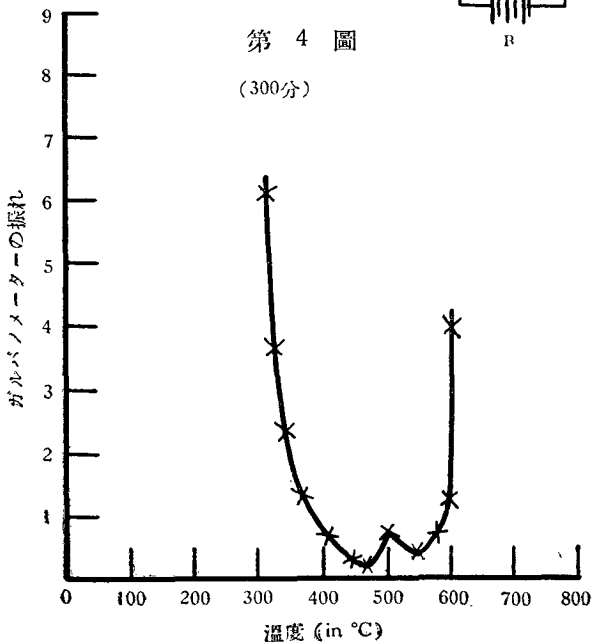
T は石英管に造つた凹みで此處に Sn, Pb, Zn, Sb, NaCl, Cu で補正した白金—白金—ロヂウムサーモカップルを入れ爐の温度を測定し之が常に 1000° を示す様に温度を調節し乍ら R なる管の一端より毎分 1 l の割合で空氣を通じて此の白金舟の表面の温度分布を測定すると第 1 圖の下にある様に 730° より 180° までの温度勾配がある事が分る。爐の温度が一定になつた時に試料を入れ一定時間加熱して之を引出して讀取顯微鏡で其着色の範圍を測つた、即ち試料の一端より發色の始及び終までの長さを知れば夫々それに相當した温度を知る事が出来る。尙高温の部分で着色の上限では發色の限界が明瞭に決定出来たが低温部分の限界は色調が漸次濃くなるので試料の下に白紙を置いて電燈で照して僅に橙色を呈する部分を下限とした。同一條件で實驗を繰り返すと温度の差は發色の始めに於ては ± 5° で終は殆んど一致した。

第 2 圖は加熱時間と發色の範圍の關係圖である。即ち 1 時間以上の加熱では發色の範圍に變化はなく 300°—625° であるが 30 分以下では加熱時間の減少に従ひ發色範圍が狭くなり 5 分では 425°—610° となる。之により着色の上限の温度は殆んど變化なく下限の温度が主として變化する事が分る。

3. 着色の濃度 色調と加熱温度との關係を求める爲に第 3 圖の如き装置を使用した。L は

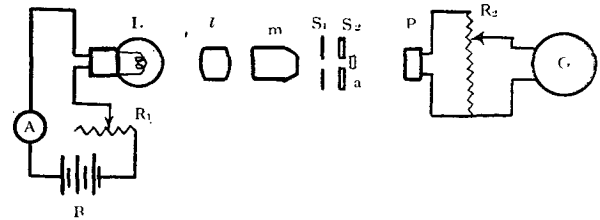


くである。即ち 300° 附近より発色を始め 480° 附近で濃度の最大値を



光源で l 及び m はレンズで m には顕微鏡の對物レンズを使用し S_1 と云ふ直径 1.5 mm の穴に光を集中し S_2 を通して P と云ふセレンウム光電地に光を投射し此光電地に生ずる電流を G なるモールのガルバノメーターで測定した。 S_2 は細長い水平に動くスリットで a と云ふのは此スリットの右側に両面を平行に磨いた試料ガラス棒で、之を通過した光の強さをガルバで讀取した。其測定結果の一例は第 4 圖に示す如

第 3 圖



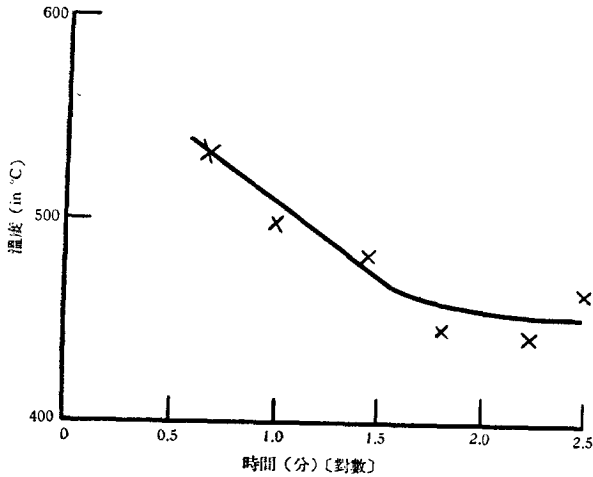
生じ一度淡くなつて次に更に 1 つの最大値を造り 620° 位で急に着色しない事が分る。即ち濃度の最大値は 2 つあること及び高温度では曲線の曲りが急で温度の僅かの相違で已に色が消失することが分る。この圖は加熱時間が 5 時間の場合の例であるが加熱時間が 30 分以下の場合には此最大値は 2 つはなく只 1 つだけである。

加熱時間が増すと濃度が増大する

第5圖は此關係を示したもので縦軸にはガルバノメーターの振れ横軸には加熱時間を示す。即ち最大濃度は時間の短い時は急に増加するが1時間以後では餘り色の變化が大きくなるないのである。

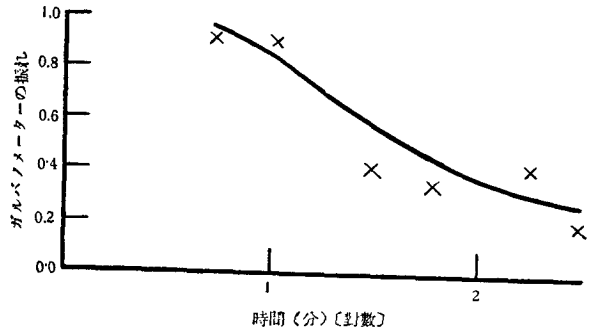
最大濃度に相當する溫度は又時間

第 6 圖



高さとの比の値を求めると表面張力が重力の作用に打勝つ溫度範圍及びガラスの流れ始める溫度を容易に決定する事が出来る。第7圖は試料ガラス棒の高さと幅との比の變化する曲線と着色の濃度との曲線と一緒に示したものである。即ち此ガラスの動き始めの溫度は500°で流れ始めの溫度は625°である。發色とガラスの軟化との關係を見ると加熱によつてガラスが變形し始める溫度よりも既に低温で發色は起り、尙最大濃度の位置も變形し始めの溫度

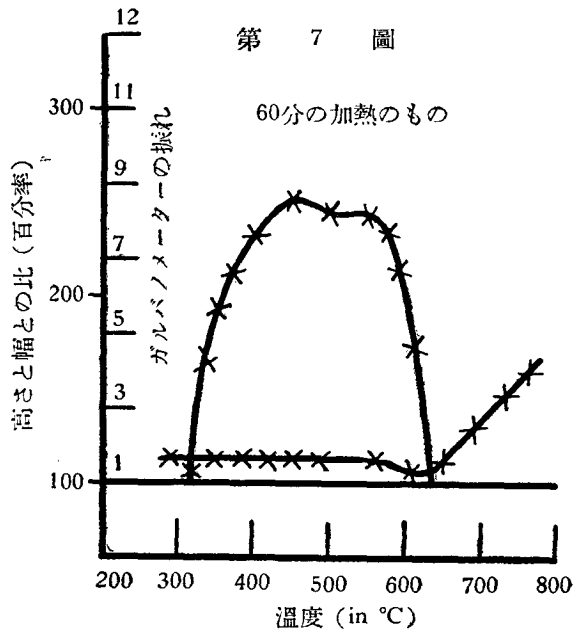
第 5 圖



と共に低温の方に移る。第6圖は此關係を示した物で最大濃度に相當する溫度は加熱時間の増加により530°より450°まで變化する事が分る。尙第2の濃度の最大値に相當する溫度は加熱時間には無關係であつた。

4. 發色と軟化溫度 ガラス棒を一定の溫度勾配のある中で加熱し其の

第 7 圖



より低温にて現れ、ガラスの流れ始める温度では発色現象は最早起らない事が分る。而して此現象は加熱時間には無関係である。尙空氣を通じ乍ら加熱すればガラスの一度流れた部分を再び発色の温度範囲に於て加熱しても最早発色しないが CO₂ ガス氣流中で加熱する場合には又発色することを確めた。

5. 結果 以上の結果を要約すると

(1) 此ガラスの再加熱による発色範囲は 300°—625° で且つ 1 時間以上の加熱では此の範囲の變らないこと。

(2) 濃度の最大の點は 1 時間以上の加熱では 2 つあること及び濃度は時間と共に増加するが、やはり 1 時間以上の加熱では餘り變化せぬこと。

(3) 濃度の最大の點は時間と共に低温に移ること。

(4) 此ガラスの着色はガラスの變形し始める温度より遙に低温で発色し濃度の最大の點もやはり僅かに之より低温であり、且つガラスの流れる温度では着色が消色すること。尙 CO₂ ガスの此の場合に於ける作用に就ても少し述べた。

尙本實驗は目下實驗中で以上述べた結果に對する考察は實驗の進捗と共に種々の材料を得た上で改めて行ひたいと思つてゐる。

最後に此の實驗に當つて種々御懇切なる御援助を賜つた喜多先生に衷心感謝を申し上げます