酸化クロムを含むガラス (第 1 報)

不 破 橘 三

緒 言

酸化クロムを含むガラスの色は、大體に於て黄綠色又褐色を帯びたる橙色に至るまで種々なる色を現すものであることは一般によく知られてゐる。著者 (窯協, 1923, 368, 192~6) は酸化クロムを含むガラスの色の研究に於て、ガラス調合中に酸化剤を含むときと、還元剤を含むときと、又酸化クロムの原料としてクロム酸カリを使用したときと、重クロム酸カリを使用したときによつてガラスの著色に多少の差異を來すことを見て、ガラス中の酸化クロムに酸化度の異つた 2 種の酸化物が共存して居ることを述べた。

其の後幾多の研究者によつて酸化クロムを含むガラスは熔融の際の温度により、基礎ガラスの成分により、又補助剤の種類によつてガラスの呈する色が異なることを確められた。M. F. Schmidt, G. Gehlhoff 及び M. Thomas (*Zeitsch. tech. Physik* 1930, 11, 8) は 82% ($\text{SiO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$), 18% Na_2O なるガラスに其の Cr_2O_3 の量を順次増加せしめたる場合のガラスの透過曲線を紫外線域、可視線域及び赤外線域に通じて測定して、 Cr_2O_3 の量の増加と共に紫外線域の全部と青の範囲を吸収し、又 550~560 μm に最大透過率を示し、650 μm に吸収のあること及び赤外線域に吸収のないことを述べて居る。

W. Weyl (*Glastech. Ber.* 1933, 11, 113~120) はガラスの透過曲線から 3 價のクロムと 6 價のクロムとの平衡關係を研究して、クロメートは 650 μm の波長を吸収しないものと假定して、クロミッククロメートの平衡は、此の波長の低下度から計算せらるゝものとして居る。

ガラス中に存在する酸化クロムの酸化度の異つたものが共存する場合に夫等を直接分析法によつて測定することが出来ない間は、此の吸収曲線によつて判斷することも亦必要なことである。

此處では、一定成分の基礎ガラスに酸化クロムを種々の割合に加へた場合、又調合中に酸化剤又は還元剤を添加した場合、及び基礎ガラスの成分のアルカリの種類を變更せしめた場合等によつてガラスの著色状態の變化、透過曲線の傾向並びにガラスの物理的性質の影響等に就て研究したものである。

試 料 の 製 作

試料ガラスの成分は、アルカリ石灰珪酸ガラスを基礎としたもので其のガラスの成分は 92% SiO_2 , 12% CaO , 16% $\text{R}'_2\text{O}$ に相當するものである。而して此處で $\text{R}'_2\text{O}$ は Na_2O , K_2O 又は Li_2O を表す。此の基礎ガラスの CaO を Cr_2O_3 で順次置換したものであるが、 Cr_2O_3 はガラスに熔解し難き爲、置換はガラスとして熔融するだけの範囲に止めた。

ガラス成分のアルカリが Na_2O 及び K_2O なるものは重油を燃料とする實驗用爐を使用し、耐火粘土製 20 斤坩堝を使用し、1 回の熔融量をガラスとして 10 kg を限度とした。アルカリが Li_2O なるものは他の研究に於ても既に經驗せる如く、粘土製坩堝を侵蝕して長時間の加熱に耐へざる爲グローバ電氣爐を使用し、小型坩堝を以て 1 回の熔融量を 250 gr として短時間に熔融する様にした。

ガラス原料の珪砂は福島産珪石を粉細せるものを使用し、ソーダ

灰及び炭酸カリは總て工業用のものにして其の中にも最も純粹なるものを選び、リチウムの原料は化學藥品として販賣し居るものを使用した。炭酸石灰は沈降性炭酸カルシウムにして之れ又純粹なるものを選んだ。著色劑たるクロムは特に純粹なる酸化クロムを採用した。

試料の熔融は 10 kg のガラスを得るには 1450~1500°C にて 14~16 時間を、25 g のリチウムガラスには 1450°C にて 2~3 時間にて熔融を完了した。何れも熔融ガラスから適當の試料を採取した。

試料の熔融とガラスの色

試料ガラスの成分は前記の如くアルカリ石灰珪酸ガラスを基礎とし其の石灰を酸化クロムを以て順次置換したるシリーズを研究せんとするものであつて、アルカリが Na_2O なるものを CrAN シリーズとし、 K_2O なるものを CaAK シリーズ又 Li_2O なるものを CrAL シリーズとした。

酸化クロムはガラス成分として熔融し難いものである爲、此處に最初に豫定した計畫通り試料ガラスを得ることが出來ず、CrAN シリーズに於ては、4% Cr_2O_3 , CrAK シリーズに於ては 1% Cr_2O_3 以上のガラスは著しく熔融困難なる爲是等のシリーズは以上を以て試料の製作を停止し、CrAL シリーズのみは熔融著しく容易なりし爲豫定の CaO を全部 Cr_2O_3 を以て置換し得ることが出來た。

下の表は試料の熔融とガラスの色とを示すものである。

第 1 表の結果から、CrAN シリーズでは Cr_2O_3 を 4% 加へたものは 3 日間連續して熔融して辛じてガラスとなりたるも、ガラス中には酸化クロムの不溶解物を含むものを得たに過ぎなかつた。CrAK シリーズでは、 Cr_2O_3 を 1% 加へたもので既に不溶解物を含み、 Cr_2O_3 の 4% を含むものはガラス状を呈しなかつた。CrAL シリーズでは CaO の全部を Cr_2O_3 で置換したものはガラス状を呈しなかつたが、10% Cr_2O_3 のものまではとにかくガラスを得た。然し此の場合のガラスは光澤もないものであつた。又 Cr_2O_3 を 4% 含むものからは綠色アベンチュリンを呈した。

是等から、酸化クロムをガラス成分とすると其のガラスは著しく熔解しがたいもので、CrAL シリーズだけが稍や多量の Cr_2O_3 を含み得るものなることを見た。

ガラスの呈する色を見ると、CrAN シリーズは綠色で、CrAK シリーズは黒綠色となり、CrAL シリーズは CrAK シリーズよりも黃色は少ないが CrAN シリーズのものより稍や帶黃色である。

斯く Cr_2O_3 を含むガラスはガラス成分のアルカリの種類によつて著色の傾向に僅かながら差異を認むることが出來た。

試 料 の 分 析

熔融せる試料の一部分を普通の分析を以て各成分の量を求めた。試料中の酸化クロムの酸化度の異なるものに就ての分析法未だ研究されたるものなきを以て、此處では酸化クロムの全量を Cr_2O_3 として求めた。又殊にガラス中に微量に加へられたる酸化クロムの定量は誤差を生じやすき爲それに就ては豫定含有量を單に記載することにした。

第 1 表

ガラス番號	ガラスの色	ガラス番號	ガラスの色	ガラス番號	ガラスの色
CrAN—1	殆ど無色に近い程度なれども微かに帯緑青色を呈す	CrAK—1	僅かに黄緑色の著色あり	CrAL—1	極く淡き黄緑色を帯びたるものとなる
CrAN—2	極く淡き緑色を呈す	CrAK—2	極く淡き黄緑色を呈す	CrAL—2	淡き帯黄緑色を呈す
CrAN—3	淡緑色	CrAK—3	淡帯黄緑色	CrAL—3	帯黄緑色
CrAN—4	緑色	CrAK—4	帯黄緑色	CrAL—4	緑色なれども僅か黄色を帯ぶ
CrAN—5	緑色	CrAK—5	稍や褐色を帯びたる緑色を呈し、不溶解の酸化クロムの小粒懸浮す	CrAL—5	緑色
CrAN—6	緑色ガラスに黒色の不溶解酸化クロムの小粒懸浮す	CrAK—6	暗緑色を呈し不溶解の酸化クロムの粒多量に懸浮す	CrAL—6	暗緑色
CrAN—7	不透明暗黒色ガラスとなり、不溶解物多量に懸浮する爲管状に製作したる試料は粗雑なる表面を呈し著しく脆弱なるものとなる	CrAK—7	熔解しがたくしてガラス状を呈せず	CrAL—7	殆ど不透明にしてガラス素地はアベンチュリンを呈す
CrAN—7'	CrAN—7 と同一調合を3日間連続熔融したるに濃き緑色ガラスを得たるもガラス中に不溶解酸化クロムの粒の懸浮し居るもの多し			CrAL—8	緑色アベンチュリンガラスを生じ、ガラスは光澤を減少す
				CrAL—9	上記のものよりも一層不透明となり同様緑色アベンチュリンを生ず
				CrAL—10	同上一層濃き著色を呈し、ガラスの光澤は一層減退す
				CrAL—11	殆どガラス状を呈せず

第 2 表

ガラス番號	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	計
CrAN—1	71.41	0.34	0.08	0.01*	11.80	16.42	99.96
CrAN—2	71.12	0.51	0.09	0.05*	11.89	16.25	99.97
CrAN—3	70.79	0.38	0.08	0.12	11.81	16.79	99.97
CrAN—4	71.01	0.53	0.10	0.53	11.41	16.48	100.06
CrAN—5	70.76	0.58	0.11	1.01	11.05	16.52	100.03
CrAN—6	71.17	0.67	0.16	2.28	10.07	15.78	100.13
CrAN—7	71.04	0.68	0.12	3.56	8.08	16.59	100.07
CrAN—7'	71.97	0.85	0.14	2.77	7.85	16.35	99.93

ガラス番號	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	計
CrAK—1	71.30	0.41	0.07	0.01*	11.88	16.38	100.05
CrAK—2	71.36	0.34	0.07	0.05*	11.58	16.65	100.05
CrAK—3	71.14	0.55	0.07	0.11	11.80	16.34	100.01
CrAK—4	70.95	0.46	0.10	0.47	11.21	16.84	100.03
CrAK—5	70.92	0.47	0.09	1.05	10.93	16.59	100.05

ガラス番號	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	CaO	Li ₂ O	計
CrAL—1	71.17	1.32	0.09	0.01*	11.76	15.42	99.77
CrAL—2	71.63	1.22	0.08	0.05	11.68	15.30	99.96
CrAL—3	72.11	1.08	0.09	0.11	11.56	15.24	100.19
CrAL—4	70.94	1.39	0.11	0.56	11.44	15.41	99.85
CrAL—5	71.45	1.86	0.13	1.08	10.78	14.59	99.89
CrAL—6	71.39	1.86	0.13	2.01	9.89	14.48	99.76
CrAL—7	70.46	3.30	0.12	3.91	7.92	14.36	100.07
CrAL—8	71.04	2.21	0.11	5.90	5.88	14.55	99.69
CrAL—9	71.13	1.08	0.14	7.91	3.95	15.69	99.90
CrAL—10	70.35	1.45	0.11	9.90	2.11	15.91	99.83
CrAL—11	70.63	1.06	0.11	11.71	0.11	16.12	99.74

第2表の結果から、ガラスの成分は最初の豫定成分と著しく離れたものはなかつた。又 CrAL セリは此處に於ても他の研究に於て見たると同様に坩堝の侵蝕著しく、爲にガラス成分中に相當多量の Al₂O₃ を認められた。次にガラス試料に不溶解の酸化クロムを懸浮して居るものも、又アベンチュリン状を呈したるものも、此處では全酸化クロムを Cr₂O₃ として求めたる爲特に差異を示さなかつた。

ガラスの透過曲線

ガラス試料を厚さ約 1mm に磨きたるものから、紫外線域及び可視線域、又厚さ約 5mm に磨きたるものから赤外線域の各波長に對する透過率を求めて透過曲線を求めた。

透過曲線は既に本誌に於て他の著色ガラスの研究に記載せると全く同一の方法を以て求めた。

(1) ガラスの紫外線域及び可視線域の透過曲線

第1, 第2及び第3圖は CrAN, CrAK 及び CrAL セリは紫外線及び可視線域の透過曲線を示す。

(a) ガラスの透過する最小波長 第1, 第2及び第3圖から、各ガラスの透過する最小波長を夫等の透過曲線の透過率が2.5% なるところの最小波長を以て、夫等の試料の透過する最小波長として求めて見ると次の表の如き傾向が見られる。

第 3 表

ガラス 番 號	試料 の厚 さ (mm)	透過 する 最小 波長 (μ)	ガラス 番 號	試料 の厚 さ (mm)	透過 する 最小 波長 (μ)	ガラス 番 號	試料 の厚 さ (mm)	透過 する 最小 波長 (μ)
CrAN-1	0.9	284	CrAK-1	0.9	284	CrAL-1	1.0	298
CrAN-2	1.0	286	CrAK-2	0.9	286	CrAL-2	1.0	306
CrAN-3	1.0	290	CrAK-3	0.8	288	CrAL-3	1.0	310
CrAN-4	0.9	294	CrAK-4	0.9	294	CrAL-4	1.1	444
CrAN-5	1.0	300	CrAK-5	0.8	—	CrAL-5	1.1	460
CrAN-6	1.0	310	CrAK-6	0.8	304	CrAL-6	1.1	480
						CrAL-7	1.1	506

以上の結果から見ると、CrAN 及び CrAK セリースでは、 Cr_2O_3 を 0.01~0.05% 程度加へたものでは、可成短かい波長、即ち 284~286 μ 程度までを透過し得るが、CrAL セリースでは 298~306 μ 程度で前者のセリース程短かいものを透過しなかつた。

何れのセリースも Cr_2O_3 の量の増加によつて透過する最小波長は波長の長い方に急激に移動する。而して同一量の Cr_2O_3 を含むガラスの透過する最小波長は CrAN セリースと CrAK セリースとは大體に於て同様であるが、CrAL セリースに於ては前 2 者のセリースに比して著しく大きいことを示す。殊に Cr_2O_3 を 0.5% を含むものでは紫外線域を全く透過しなくなつた。是等は CrAL セリースが他のセリースに比して酸化鐵含有量が大きいことのみよるものでなく、他に原因があるものと考へらる。而して其の原因の一つのして次の報告に記載するものなれども、CrAL セリース中の Cr_2O_3 は他の二つのセリースのものに比して酸化作用が相當に行はれたものと思はれる。

(b) 透過曲線の比較 以上の第 1, 第 2 及び第 3 圖に於て、ガラス中の酸化クロムの量が僅かなるもの例へば 0.5% 以下を含むものでは、CrAN 及び CrAK セリースの現す透過曲線にありては大體 450 μ 附近と 650 μ 附近とに吸収が見られるが、CrAL セリースにありては唯一つ 630 μ 附近に於てのみ吸収が見られるに過ぎない。酸化クロムの量が増加して 0.5% 以上に達した場合を見ると、CrAN 及び CrAK セリースに於ては 350 μ 、450 μ 及び 650 μ 附近に吸収があるが、CrAL セリースでは 360 μ と 630 μ との 2 個所のみ吸収がある。又 CrAN セリースと CrAK セリースとの透過曲線を比較して見ると吸収のある波長は同一であ

第 4 圖

第 5 圖

るが、前者にありては、360 μ 及び 450 μ の吸収は共に大きい、後者にありては、450 μ の吸収は 360 μ に於けるものに比較して小さいことを示して居る。

斯くガラス中の酸化クロムの量が略同一であるものが透過曲線の形状を異にすることは、ガラス成分のアルカリの種類による爲であることが考へらる。而して是等の透過曲線の形状の相違を現すものは、ガラス中に酸化クロムが 0.5~1.0% 程度を含むものに著しいことを見た。

(c) 赤外線域の透過曲線 CrAN 及び CrAK セリースの試料を厚さ約 5 mm に磨きて赤外線域の透過曲線を求めた。

赤外線域の透過曲線の求め方は既に酸化鐵を含むガラスの研究に於て既に本誌に記載したものと同じの方法を採用した。

酸化クロムを含むガラスの赤外線域の透過曲線は第 4 圖、第 5 圖に示す如く赤外線域に於て殊に吸収があることを認めることが出来なかつた。是等の透過曲線は單に酸化クロムの量の増加によつてのみ低下して來たことを示すにとどまつて居る。

附記 以上の研究に於て安部俊夫、廣瀬三夫及び友田正雄氏等の大なる助力を感謝する。
(昭14. 9. 2 受附)

Abstract

Glasses Containing Chrome Oxide, I

by K. Fuwa.

Glass composed of 72 % SiO_2 , 12 % CaO , and 16% R_2O has been taken as base glass, various studies have been made of glasses by replacing therein their CaO contents with Cr_2O_3 one after another. Chromium oxide used for a coloring agent has been Cr_2O_3 . In base glasses whose R_2O is respectively Na_2O and K_2O if Cr_2O_3 content is respectively about 4% and more than 1% both glasses formed contain more insoluble black chromium oxide and have been found difficult to make them having uniform quality. When R_2O is Li_2O and the amount of Cr_2O_3 is over 4% a green aventurine glass is obtained, when the like amount is 8% it becomes considerably difficult to be melted and when it is as much as 10% it becomes still more harder and substantially no vitreous state is resulted. Colors of glasses are in all cases green but potash glass is slightly yellowish. Next, sample glasses have been made into plates, polishing their both surfaces and measurements have been made for their transmission of various wave lengths in ultraviolet, visible and infrared ranges. Judging from the form of transmission curve within visible range there has been found that the position and grade of selective absorption are somewhat different according to kinds of alkali.