銀含有ガラスの発色に対する多原子価イオン および紫外線照射の影響について

銀含有ガラスの発色に関する研究 (第1報)

境 野 照 雄

(東京工業大学)

Effect of the Addition of Multivalent Ions and the Irradiation of U.V.

Rays on Colour Development in Silver-containing Glasses.

Studies on Colour Development in Silver-containing Glasses, (I)

By Teruo SAKAINO

(Tokyo Institute of Technology, Tokyo)

Abstract

It is known that the addition of SnO , Sb_2O_3 , Fe_2O_3 and CeO_2 etc., the oxides of multivalent elements, promote the development, and stabilization of the colloidal colours obtained by reheating the glasses containing Au, Ag, and Cu. In order to know the mechanism of the function of so called thermoreducing agents, or sensitizers, in developing colours a series of experiments has been carried out taking Ag-glass as an example.

The composition of base glass was Na_2O 18.0, CaO 8.5, Al_2O_3 1.5, and SiO_2 72.0% by weight, and to which 0.025 gram atom of Ag_2O , and 1 or 4 gram atoms of 11 thermoreducing agents, i.e., TiO_2 , V_2O_5 , Cr_2O_3 , MnO_2 , $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CoO , NiO , SnO , Sb_2O_3 , $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ were added.

The 20 glass samples prepared from the different combinations of sensitizers given above were subjected to the combinations of following heat treatments:

- 1) Holding for 10 minutes at 650°C followed, respectively, by cooling to 400°C in 2 hours at constant rate and then quenching to ordinary temperature.
- 2) Irradiation by ultraviolet rays.
- 3) Preheating at 800°C for 10 minutes.

The spectral transmission between 250 and $750\text{m}\mu$ of the specimens which have developed colours by applying the combined treatments of above three types were measured, and the results were compared with the transmission of those containing no sensitizer and have passed through the exactly the same pretreatments.

Within the scope of the present experiments it has been shown that the ions of Cr, Co, Sn act effectively in the colour development by heat treatment, while those of Cr, Fe, Sn, Sb, Ce are effective in developing by ultraviolet irradiation.

Considering that these effects may be ascribed to the increase of the concentration of atomic silver, Ag° , during the heat treatment, where the constants of the equilibria, such as

in which M is a multivalent element, are highly temperature dependent, the author was able to explain satisfactorily the function of the thermoreducing agents, or sensitizers, by the difference of the temperature dependency of the equilibria.

I. ま え が き

古くから工芸用ガラスの分野では、金、銀、銅などの金属をガラスの着色剤として利用することが広くおこなわれており、金による紫、青、赤、銀による黄、橙、緑、および銅による赤などの着色が、ガラス中に分散している上記それぞれの金属のコロイド状の微細な結晶によって、選択的に入射光が吸収され、また散乱されることによるものであることも、一般に知られているところで

ある。しかし、最近になって、ガラス中に分散する、これら金属の微結晶が、単にガラスの着色としてではなく、超顕微鏡的結晶からなるセラミクス、すなわちデビトロセラミクス (Devitroceraamics)¹⁾²⁾³⁾などの製造過程のひとつに、ガラス自体を均等に結晶化させるための結晶核として利用されるようになり、再びガラス中における、これら金属の析出現象に興味の目が注がれるようになった。

前述のような意味で、これらの金属をガラスの着色剤として用いる場合には、従来から、ガラスの発色をよりいっそう容易にする目的で、一般に酸化錫とか酸化アンチモンなどが補助剤として添加されており、またガラス中における、これらの金属の光化学的变化を必要とする場合には酸化セリウムなどが加えられている。いずれにせよ、これらの補助剤として加えられる元素に共通することは、それらが、いずれもガラス中で2種以上の原子価をとることのできる多原子価元素であるということである。

一般に、ガラス中において、多原子価元素は、周囲の条件によって、その原子価を変え得るものと考えられている。このことは、とくに金、銀、銅などの金属の微結晶をガラス中に析出させて着色する際に利用されている SnO 、 Sb_2O_3 などの役割に関係して、W.A. Weyl⁽⁴⁾ などによって唱えられており、また感光性ガラスの光化学的な過程においても、セリウム・イオンの原子価の変化に関係して説明されている⁽⁵⁾。だが、それらは結局、たとえば次式に示すように、

多原子価イオン (M) の原子価が増加することによって金属イオン (Ag^+) に価電子を与え、それを原子状態にまで還元する役目を果たすものと説明されている⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽⁷⁾。

また一方において、これらの多原子価イオンの効果については、上述のような還元作用以外に、金、銀、銅などの金属の、ガラスに対する溶解度を増加させる作用があることを Weyl は主張しており⁽⁸⁾、その結果、それらの金属の結晶が成長しすぎてガラスの色調の汚濁することを防ぐ役目をも果たしていると考えているが、かならずしも現象を明確に説明しているとはいえない。

さらに、このようなコロイド状金属の析出によるガラスの発色過程については、たとえば金含有ガラスについては Maurer の研究⁽⁹⁾が、また銀含有ガラスについては横田らの報告⁽¹⁰⁾があり、さらに銅赤ガラスの発色温度に関しては著者ら⁽¹¹⁾のほかにも Riedel ら⁽¹²⁾や沢井ら⁽¹³⁾がそれぞれ研究しているが、これらのガラスの発色と多原子価イオンの挙動との関係については触れるところが少なかった。

よって、ここに基礎ガラスとして単純な $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系をえらび、これに発色剤として銀を、また補助剤として鉄、ニッケル、コバルト等の遷移元素を含む種々の多原子価元素化合物を加えたガラス試料に対して、紫外線照射、加熱等の種々の処理をほどこし、これら試料の発色の差から、銀含有ガラスの発色におよぼす、これら多原子価イオンの作用を調べた。発色剤として、とくに銀をえらんだのは、横田ら⁽¹⁰⁾の実験にみるように、ガラス中に銀の結晶が析出した場合に示す分光透過率曲線が、他の金や銅の場合にくらべて単純であり、

解析しやすいためである。

本実験では、とくに、ガラス中において、同時に2種あるいは、それ以上の原子価をとって共存している同種イオン間の平衡関係と、それにおよぼす温度の影響が中心問題であり、銀のガラス中への析出現象を介して追究し得た結果について報告する。

II. 実験とその結果

本研究の対象が、主としてガラス中における銀の結晶の析出過程におよぼす種々の多原子価元素の添加の影響にあったので、基礎ガラスとしては、容易にガラス化し、かつ比較的安定なものが得られるという点から、化学組成として、 Na_2O 18.0, CaO 8.5, Al_2O_3 1.5, SiO_2 72.0 (重量 %) の4成分系をえらんだ。また、銀とともに加えた補助剤は、Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Sn, Sb, Ce, U の11元素で、Fe と Ce は修酸塩、また U は硝酸ウラニールを用い、他はすべて酸化物の形で使用した。着色剤としての酸化銀は、硝酸銀溶液に苛性ソーダ溶液を加えて生じた沈澱を水洗し、70°~80°C で数時間乾燥して造ったものを用いた。基礎ガラス用原料は、酸洗をした珪砂、無水炭酸ソーダ、沈降炭酸石灰、およびクロマトグラフ用アルミナである。以上すべての原料、薬品類は試薬特級およびその相当品を使用した。

各組成の原料は、メノウ乳鉢で混合、高アルミナ質坩堝に入れ、小型ガス炉中で、ほぼ 1400°C で 1.5 時間熔融し、急冷して厚さ 3~4 mm の板状の試料とした。ガラスの量は 200 g。

これらの板状試料を 200 メッシュのカーボランダムで研摩して厚さ 1 mm, 7 mm×10 mm の短冊形に成形し、熱処理によって発色したものを、島津製 QR-50 型光電分光光度計で、波長 250~750 mμ の範囲で、分光透過率 (%) を測定した。ただし、試料ガラスの表面は粗面なので、同一条件で熔融した基礎組成のガラスを、前者と同様に研摩して作成したものを標準試料とし、両片ともに、それぞれ光度計付属の石英ガラス製試料槽内に固定し、蒸留水を満たして試料の表面による光束の散乱による損失をできるだけ防いで分光透過率の測定をおこなった。

また、カーボランダムによる研摩面は後述のような熱処理によって多少の影響をうけ、表面状態が変化するので、熱処理をほどこした試料の透過率を測定する際にかぎり、カーボランダムで研摩した基礎組成ガラス試料を、とくに前記熱処理と同一条件で加熱し、その表面を、できるかぎり測定試料と同一状態としたものをもって、分光透過率測定用の標準試料とした。

実験に用いられた各試料の調合組成を表-1 に一括して示す。

これらの調合物は、すべて前述のような条件によって

Table 1. Batch compositions of glasses.

- 1) Oxide-composition of the parent glass: Na_2O 18.0, CaO 8.5, Al_2O_3 1.5, SiO_2 72.0 (wt.%).
 2) Quantity of silver oxide is represented in part to 100 parts of the parent glass, while that of each compound of multivalent element is indicated as ratio of multivalent element to silver in gram-atom.

AGO			AGTi-	1	2	AGV-	1	2	AGCr-	1	2
Ag_2O	0.025		Ag_2O	0.025	0.025	Ag_2O	0.025	0.025	Ag_2O	0.025	0.025
			TiO_2	0.25	1.00	V_2O_5	0.25	1.00	Cr_2O_3	0.25	1.00
AGMn-	1	2	AGFe-	1	2	AGCo-	1	2	AGNi-	1	2
Ag_2O	0.025	0.025	Ag_2O	0.025	0.025	Ag_2O	0.025	0.025	Ag_2O	0.025	0.025
MnO_2	0.25	1.00	$\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.25	1.00	CoO	0.25	1.00	NiO	0.25	1.00
AGSn-	1	2	AGSb-	1	2	AGCe-	1	2	AGU-	1	2
Ag_2O	0.025	0.025	Ag_2O	0.025	0.025	Ag_2O	0.025	0.025	Ag_2O	0.025	0.025
SnO	0.125	0.500	Sb_2O_3	0.25	1.00	$\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	0.25	1.00	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	0.25	1.00

熔融した結果、AGV-2 および AGCr-1 がわずかに緑色、AGCr-2 が淡緑色でやや濁り、AGFe-2 がわずかに青色、AGCo-1 が薄い青色、AGCo-2 がコバルト青、AGNi-2 がわずかに灰色に、それぞれ着色した以外は、すべて無色のガラスとして得られた。AGO のみは銀のみを加えて補助剤を添加せず、対象試料として熔融した。

これら試料の銀および多原子価元素の添加量を決定するために、あらかじめ、基礎組成のガラス 100 g に対し、 Ag_2O を、0.200~0.025 g、補助剤として SnO を 0.465~0.0036 g の範囲で加えて、それぞれ添加量の組合わせの異なる 20 種のガラス試料とし、紫外線照射、熱処理等をおこなって、銀による着色の程度を調べた。その結果、 Ag_2O の添加量が 0.10 g 以上では、急冷したガラス試料に、すでに着色がみとめられ、結局、紫外線照射の効果を明らかにするためには、 Ag_2O の添加量は 0.025 g の程度が、また SnO の量はグラム原子の比にして Sn/Ag の値が 0.25~0.50 位の範囲が適当であるとみとめられた。したがって、 Ag_2O の添加量を全体を通じて 0.025 g に、また補助剤としての多原子価元素の添加量を、グラム原子比にして 0.25 および 1.00 とし、 SnO は 0.125 および 0.500 の値をえらんだ。

ガラス試料はすべて厚さ 1 mm, 7 mm×10 mm の短冊形に成形し、分光透過率を測定したのち、つぎのような処理をほどこした。

紫外線照射——マツダ超高圧水銀灯を用いて、管球の中心から 3 cm の距離で 5 時間、紫外線を照射する。この照射により、試料はやや黄色に着色するが、透過率曲線には明らかな変化をみとめない程度であり、熱処理によって、すみやかに褪色する。

予備熱処理——試料を 800°C に 10 分間保ったのち急冷する。この加熱により試料は変形するので、あらかじめ、やや大形のものをを用い、加熱して急冷後、あらためて成形し、分光透過率測定および再度の熱処理をおこなった。

熱処理——試料を 650°C に 10 分間保ったのち、2 時間で 400°C まで温度を等速で下降したのち、炉外に落下させて急冷する。

Fig. 1. Transmission curves of specimens given the heat treatment.

以上の 3 種の処理を組合わせてほどこした、つぎの 4 組の試料について分光透過率を測定した。

A) 熱処理した試料：

この熱処理によって、すべての試料は黄色に発色した。この場合の透過率曲線における吸収ピークは、図—1 の AGO および AGCr-2 の透過率曲線にみるように、410 mμ 附近にあって、この発色が、ガラス中に析出した微細な金属銀の結晶によることをあらわしている¹⁰⁾。表—1 の全試料の大部分は図—1 の AGO、つまり補助剤を全く加えない銀含有ガラスの試料とほ

Table 2. Values (%) of the lowest transmission about the wave length, 410 mμ concerning specimens given the heat treatment.

Specimen	1	2
AGO	—	70
AGTi-	—	67
AGV-	71	77
AGCr-	73	22
AGMn-	63	78
AGFe-	74	78
AGCo-	67	83
AGNi-	—	75
AGSn-	65	3.9*
AGSb-	66	72
AGCe-	70	77
AGU-	59	77

* 475 mμ

とんど同一の透過率曲線を示し、見かけ上、補助剤の効果がみとめられなかった。すなわち、各試料の分光透過率曲線の $410\text{ m}\mu$ 付近にある吸収ピークの先端の透過率(%)を表-2にかかげる。

これらのうち、AGCr-2とAGSn-2とは図-1にみるように、あきらかにAGOのそれとは異なった曲線をもち、色調も、AGCr-2は黄色が濃く、またAGSn-2は、吸収ピークが3個に分かれていて、濁った橙色を呈し、明瞭に補助剤添加の効果がみられた。

B) 紫外線照射後、熱処理した試料：

全試料に紫外線照射をほどこしたのち、前と同じ方法で熱処理した。紫外線照射のみによる透過率曲線の変化は、ほとんどみとめられなかったが、未照射試料にみられたAGCe-1, 2の $315\text{ m}\mu$ 付近の吸収ピーク、およびAGU-2の $260\text{ m}\mu$ 付近の吸収ピークは、ともに消失していた。熱処理後の各試料の銀析出による吸収ピークの先端の値を表-3に示す。これらのうち、図-2のように、AGFe-1, AGCe-1, AGCr-2,

Table 3. Values (%) of the lowest transmission about the wave length, $410\text{ m}\mu$ concerning specimens given the heat treatment after the irradiation of U.V. rays.

Specimen	1	2
AGO	60	
AGTi-	—	59
AGV-	74	77
AGCr-	66	22
AGMn-	70	66
AGFe-	22	5.7
AGCo-	55	56
AGNi	—	51
AGSn-	75	~0
AGSb-	64	30
AGCe-	35	1.2
AGU-	59	58

A) AGSb-2, B) AGFe-1, C) AGFe-2, D) AGCe-2
E) AGO, F) AGCe-1, G) AGCr-2, H) AGSn-2

Fig. 2. Transmission curves of specimens given the heat treatment after the irradiation of U.V.-rays.

AGFe-2, AGSn-2, AGSb-2, AGCe-2の7個の試料の吸収ピークは、AGOのそれに比して、あきらかに深く、AGCr-2以外は、図-1の同じ試料のそれと比較して、紫外線照射の効果が明瞭にみとめられた。とくにAGSn-2では図-1のそれに比してピークの形が鋭く、

Fig. 3. Transmission curves of specimens given the previous heat treatment.

Fig. 4. Transmission curves of specimens given the heat treatment after the previous heat treatment.

曲線の形にも大きな変化があらわれている。これら以外の試料は AGO のそれと比較して著しい差がなかった。

C) 予備熱処理した試料：

全試料を 800°C, 10 分間、熱処理した。その結果、大部分の試料には発色がみられず、原試料にくらべて、なんらの変化もおこらなかったが、AGSn-2 と AGCr-2 は、それぞれ前者は濁った黄色、後者は透明な黄色の発色をみた。それらの透過率曲線を図-3 にしめす。

D) 予備熱処理後、熱処理した試料：

予備熱処理した試料を再び所定の方法で熱処理をおこなった。この結果を表-4 に示す。AGCr-2 に予備熱処理の効果がみとめられた。また AGSn-2 も単に熱処理のみをしたものとは異なっているが、これは図-3 に示した予備熱処理のみによる発色と、その透過率曲線にほとんど差がない。他の試料は、すべて黄色を呈したが、その透過率曲線は、予備熱処理を省いた場合とほとんど同一で、とくに補助剤添加の効果はみとめられなかった。これらの結果を図-4 にしめす。

Table 4. Values (%) of the lowest transmission about the wave length, 410 mμ concerning specimens given the heat treatment after the previous heat treatment.

Specimen	1	2
AGO	77	
AGTi-	—	81
AGV-	85	77
AGCr-	79	0.96
AGMn-	76	77
AGFe-	85	84
AGCo-	83	77
AGNi-	—	72
AGSn-	85	4.0*
AGSb-	83	77
AGCe-	79	79
AGU-	58	71

* 440 mμ

III. 実験結果の考察

ここに得られた実験結果に対して若干の定性的な考察を加えよう。まず、ガラス中における銀の析出現象は、その過程を図-5 のように図式的に分けて考えることができるであろう。

Fig. 5. A schematic representation of the colour-developing process in silver-containing glasses.

すなわち、熱処理温度に適当な温度範囲で、ガラス中に、ある濃度で存在している銀原子、 Ag° が熱運動によって互に衝突して結合し、あるいは、それが再び解離して、平衡的に Embryo を形成し、それらのうちのいくつか、ゆらぎによって臨界値以上の大きさに成長して結晶核となり、結晶成長の速度過程に入る。この場合に、出発点として、ガラス中に、ある濃度比で Ag^+ と Ag° が共存しており、 Ag° の濃度が大きいほど、結晶核生成の速度も大きくなって、見かけ上、発色が速くなる。さて、銀含有ガラスに多原子価元素を添加すると、それが熱還元作用をもつ場合には、 Ag^+ と Ag° の濃度比が変

えられて、熱処理時における Ag° の濃度が高められ、発色速度が上昇するものと考えられる。

本実験の範囲内では、Cr, Co および Sn の各イオンが熱処理によって、この効果をあらわし、Cr, Fe, Sn, Sb および Ce の各イオンが、紫外線照射によって、やはりガラス中の Ag° の濃度を増す効果のあることがわかった。一般には前者を熱還元剤 (Thermoreducing agents)、後者を増感剤 (Sensitizer) とよんでいる。しかし、結局は両者ともに、たとえば

のように、多原子価元素 M の原子価が高くなって、銀イオンが還元されると考えられている⁵⁾⁶⁾。しかし、そこにいたるまでの過程に関しては現在まで、ほとんど説明がところみられていない。たとえば Stookey にしても、熱還元剤の作用については、ガラスの冷却過程あるいは再加熱時に、還元剤を加えたのと同様の作用をすると説明しているにすぎない¹⁴⁾。

さて、ガラス中において銀は主として Ag° と Ag^+ の 2 つの状態で共存し、その平衡関係は温度に依存して、高温においては Ag° の濃度が増加すると考えられている¹⁵⁾。しかし、急冷試料では、ガラスの熔融温度にちかい高温の状態がそのまま凍結されていると考えられるから、それより低い熱処理温度範囲では、 Ag° の濃度は、むしろ減少の傾向を示さなくてはならない。したがって、この傾向に反して、熱処理時に、なお (1) 式のような還元反応がおこり得るためには、つぎのような仮定をおくことは妥当であろう。すなわち、本実験で熱還元作用をあらわしたような多原子価元素もまた、ガラス中では 2 種以上の原子価のイオンとなって共存しており、その平衡関係は、高温になるにしたがって低原子価イオンの濃度が増加する方向に変わり、したがって、熱処理温度範囲では、高原子価イオンの濃度が増大しようとする強い傾向を生じ、このために (1) 式の還元反応が進行する考えるのである。また多原子価元素のうちで熱還元作用を示さないか、あるいは示しても微弱であったものは、前記平衡関係の温度依存性が、銀のそれに比して小さいか、あるいは大差がなく、したがって、 Ag^+ に対して与えられる価電子の数が少いと考えれば説明されよう。

また、増感剤の作用に関しては、常温における紫外線照射によって、ガラス中で、たとえば

のような光化学反応をおこすと考えられている⁹⁾。この式は紫外線の光子のエネルギー、 $h\nu$ によって、 Ce^{3+} から 1 個の価電子が遊離し、 Ag^+ に捉えられて、これを還元することをあらわし、* 印は過剰エネルギーを意味している。しかし、常温におけるこの反応は両イオンの衝突によっておこるものではなく、電子の移動のみに

よるものであって、常温では還元されて生じた Ag° の周囲の局部的な構造に大きな変化はおこり得ないから、比較的高いエネルギーをもっていて、不安定であるが、熱処理温度範囲で加熱されれば、短時間で安定化する。このことは電子を放ったセリウム・イオンについても同じことがいえる。

結晶化過程に参加する Ag° の数が多ければ、それだけ発色速度は大きくなるが、その濃度の時間的推移によって、結晶核生成に2種の型のあることが考えられる。すなわち 第一の型は Homogeneous nucleation⁹⁾¹⁰⁾ で、熱処理温度の範囲に保たれている間、継続的に Ag° の還元反応が進行して Ag° を生じつづける場合であって、本実験の熱処理過程における熱還元作用による場合がこれに相当する。したがって、個々の結晶は、その結晶核生成の時点を異にするから、結晶の粒度は広範囲に分布し、その結果、結晶化が進行するにしたがって、吸収ピークの位置は移動し、かつ透過率曲線の形は大きな変化を示すようになる。この例は図-1, 図-3 および 図-4 の AGSn-2 にみられる。

第二の型は Heterogeneous nucleation⁹⁾¹⁰⁾ で、紫外線照射後の熱処理による発色にみられ、熱処理の初期に Ag° の濃度が最大値を示し、それ以後の熱還元による Ag° の生成が無視できる場合で、各結晶の粒度はほとんど等しいから、吸収ピークは単純な形を保ち、その位置は、波長、410 m μ からほとんど移動しない。図-2 の AGCe-2, AGSn-2 などその例である。後者は、紫外線照射による光化学的還元が相当程度おこなわれているので、熱処理時の熱還元作用の寄与が小さく、透過率曲線の吸収ピークが鋭く深くなったものであろう。

最後に、800°C でおこなった予備熱処理によって、とくに AGCr-2 に著しい効果がみとめられたが、このものの透過率曲線における特長は、吸収ピークが細く鋭く、ピークの位置も 415 m μ で、その偏りがきわめて小さい点にある。このことは結晶核生成が Heterogeneous nucleation に近いことを意味していると考えられる。

IV. 総 括

銀含有ガラス中からの銀の結晶析出現象において、とくにその発色におよぼす補助剤としての多原子価元素の影響について調べた。銀を含む Na_2O 18.0, CaO 8.5, Al_2O_3 1.5, SiO_2 72.0 (%) なる基礎組成に対して、Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Sn, Sb, Ce, U の 11 種

類の多原子価元素を、酸化物その他の化合物として、それぞれ2水準の添加率で加えて、試料ガラスとした。

これらに対して、1) 650°C~400°C 間の温度下降による熱処理、2) 紫外線照射、3) 800°C, 10 分の予備熱処理、の3種の処理を組合わせて施し、発色した試料の 250~750 m μ の波長範囲における分光透過率を測定し、同一処理を施した添加剤を加えない試料のそれと比較した。

実験の範囲内で、Cr, Co, Sn の各イオンが熱処理時の発色に対して有効に作用し、Cr, Fe, Sn, Sb, Ce の各イオンが、発色に対して紫外線照射を有効ならしめる作用があった。これらの効果は、熱処理時における原子状態の銀、 Ag° の濃度を高めることに起因すると考えられる。すなわち、ガラス中の銀および次式に (M) で示す多原子価元素に、それぞれたとえば

等のような平衡関係があり、その平衡定数が、ともに温度に依存し、その依存の程度の差によって、Thermoreducing agent ないしは Sensitizer としての作用がおこなわれると考えて、多原子価元素の効果を説明した。

なお、本研究は昭和33年度、文部省科学研究費の各個研究費を利用しておこなった。

最後に、本研究に終始、適切な示唆をたまわった東京工業大学、森谷太郎教授に衷心から謝意を表する次第である。

参 照 文 献

- 1) 境野照雄, 工化, **63** [7] 1104 (1960)
- 2) 森谷太郎, 境野照雄, 才野 浩, 滝沢一貴, 窯協, **68** [772] 103 (1960)
- 3) 安部俊夫, 窯協, **68** [776] C 291 (1960)
- 4) W.A. Weyl, Coloured Glasses, p. 344 (1951), Soc. Glass Tech., Sheffield, England.
- 5) S.D. Stookey, Ind. Eng. Chem., **41** [4] 856 (1949)
- 6) W.A. Weyl, Coloured Glasses, p. 348 (1951)
- 7) S.D. Stookey, J. Am. Ceram. Soc., **32** [8] 246 (1949)
- 8) W.A. Weyl, Coloured Glasses, p. 343 (1951)
- 9) R.D. Maurer, J. Appl. Phys., **29** [1] 1 (1958)
- 10) R. Yokota, K. Shimizu, J. Phys. Soc. Jap., **12**, 833 (1957)
- 11) T. Sakaino, T.N. Sharma, T. Moriya, Bull. Tokyo Inst. Tech., Ser-B, [3] 212 (1956)
- 12) L. Riedel, E. Zschimmer, Keram. Rund., **37** [12, 14, 16, 32, 34, 37] (1949)
- 13) 沢井郁太郎, 久保都三, 工化, **40** [3] 172 (1937)
- 14) S.D. Stookey, J. Am. Ceram. Soc., **32** [8] 246 (1949)
- 15) W.A. Weyl, Coloured Glasses, p. 332 (1951)
- 16) J.C. Fisher, J.H. Hollomon, D. Turnbull, J. Appl. Phys., **19** [8] 775 (1948)

(8/22/60 受付)