

JNC TN6430 2000-001

ウランガラス製造予察試験

(希土類等添加ガラス製造予察試験)

平成12年3月

核燃料サイクル開発機構 人形峠環境技術センター

施設管理部 転換施設運転課

ウランガラス製造予察試験

(希土類等添加ガラス製造予察試験)

報告者 天本一平
高信 修
小椋 宗徳

要 旨

上斎原村では、ウランガラスによる地域振興を計画しており、事前評価のため、人形峠産のウランを用いてウランガラスを試作し、ウランガラス製造条件やウランガラス特性等について調査することになった。人形峠環境技術センターは、地元支援の一環として、試験用ウランの提供、ウラン粉末とガラス原料の混合及びウランガラス特性評価試験について、協力を行なうことになった。

上記背景を受け、ウランガラス製造に関する予察的検討のため、ガラス粉末に希土類等着色成分を添加して、ガラスの熔融状態、着色状態等を観察した。酸化ネオジウムを2%添加ガラスは淡い桃色を呈し、酸化プラセオジウムを添加したガラスは薄い黄色を呈した。コバルト酸化物を添加したガラスは鮮やかな青色（俗に言うコバルトブルー）を呈した。加熱温度は1100℃では少し低過ぎる。低融点化のためにソーダ分を添加すると、ガラスにはクラックが入りやすくなる。

まえがき

上斎原が検討しているウランガラス製造による地域振興計画に、少しでも役に立てれば幸いと、希土類等酸化物を添加した着色ガラスの予察的製造を試みた。素人が片手間に既設備品を用いて行なったガラス製造予察試験であったため、試作したガラスは宝飾的価値からはほど遠いものであったが、ガラス製造に関する知見はそれなりに得る事ができた。

本報告書は、予察試験結果を整理したものであり、考察は不十分である。又、試験条件についても十分吟味している訳ではなく、ガラスを製造する場合に極めて重要な要素である「加熱・冷却」は施設内既設備品を用いて行なっているので、ガラス製造条件としては適切とはいいいにくい。本書を見る場合にはその点に注意して頂きたい。

目 次

1. 試験目的
2. 試験期間
3. 試験場所
4. 試験原料
 - 4.1 ガラス原料
 - 4.2 添加試薬
5. 試験備品
6. ガラス製造予備試験
 - 6.1 ガスバーナー加熱試験－1
 - 6.2 ガスバーナー加熱試験－2
7. ガラス製造試験
 - 7.1 着色成分の混合
 - 7.2 加熱条件
 - 7.3 着色及び外観の観察
 - 7.4 ガラス流動性の検討方法
8. 試験結果
 - 8.1 原料混合結果
 - 8.2 加熱・保持・冷却条件
 - 8.3 着色状態
 - 8.4 クラック発生
 - 8.5 ガラス流動性
 - 8.6 ルツボの濡れ・剥離性観察
 - 8.7 その他
9. まとめ
10. 謝辞
11. あとがき
12. 参考資料

《図表リスト》

| | |
|-----|-----------------------|
| 表-1 | ガラス原料組成 |
| 表-2 | ガラス原料粉末の粒度分布 |
| 表-3 | 着色用試薬リスト |
| 表-4 | ガラス組成調整用試薬 |
| 表-5 | クリスタルガラス組成 |
| 表-6 | ガラス製造条件、着色結果、外観観察結果一覧 |

《写真リスト》

| | |
|------|---------------|
| 写真-1 | ガラス原料 |
| 写真-2 | 着色用試薬 |
| 写真-3 | 穴のあいたルツボの状態 |
| 写真-4 | 希土類等添加ガラス着色状態 |
| 写真-5 | 2元系ガラス着色状態 |
| 写真-6 | ガラス流動性写真 |

《図リスト》

| | |
|-----|-----------------------|
| 図-1 | ガスバーナー概念図（マッフル囲い無） |
| 図-2 | ガスバーナー概念図（マッフル囲い有） |
| 図-3 | ガスバーナー加熱による流動性観察試験概念図 |

表-1 ガラス原料組成

| 成分 | 含有比 | 備考 |
|--------------------------------|---------|------------|
| SiO ₂ | 70~73% | 無色（粉末、ビーズ） |
| Na ₂ O | 13~15% | |
| CaO | 7~12 % | |
| Al ₂ O ₃ | 1~1.8 % | |
| MgO他 | 9%~ | |

表-3 着色用試薬リスト

| 品名 | 組成 | 純度 |
|--------------------|------------------------------------|--------|
| 1 酸化イットルビウム | (Yb ₂ O ₃) | 99.99% |
| 2 酸化イットリウム | (Y ₂ O ₃) | 99.99% |
| 3 酸化エルビウム | (Er ₂ O ₃) | 99.9% |
| 4 酸化ガドリニウム | (Gd ₂ O ₃) | 99.9% |
| 5 酸化ジスプロシウム | (Dy ₂ O ₃) | 99.9% |
| 6 酸化セリウム | (CeO ₂) | 99.9% |
| 7 酸化ツリウム | (Tm ₂ O ₃) | 99.9% |
| 8 酸化テルビウム | (Tb ₄ O ₇) | 99.9% |
| 9 酸化ネオジム | (Nb ₂ O ₃) | 99.5% |
| 10 酸化プラセオジウム | (Pr ₆ O ₁₁) | 99.5% |
| 11 酸化ホルミウム | (Ho ₂ O ₃) | 99.9% |
| 12 酸化ユウロピウム | (Eu ₂ O ₃) | 99.9% |
| 13 酸化ランタン | (La ₂ O ₃) | 99.99% |
| 14 酸化ルテチウム | (Yb ₂ O ₃) | 99.5% |
| 15 酸化銅(Ⅱ) 酸化第二銅 | (CuO) | 99.9% |
| 16 酸化コバルト | (Co ₂ O ₃) | 99.9% |

購入先：林薬品米子市皆生 3-11-3

Tel:0859 - 33 - 3061

表-4 低融点化用試薬

| 試薬名 | 成分 | 含有比 | 備考 |
|---------------|-------------------------------|------|----|
| 酸化ホウ素 (特級) | B ₂ O ₃ | 85% | |
| | サルファ | 0.1% | |
| | 純度 | 85% | |

| 試薬名 | 成分 | 含有比 | 備考 |
|-----------------|---------------------------------|-------|----|
| 炭酸ナトリウム (特級) | Na ₂ CO ₃ | 99.8% | |
| | 純度 | 99.8% | |

1. 試験目的

- (1) ガラス原料粉末に希土類等酸化物粉末を添加し、着色ガラスを試作する。
- (2) 加熱・冷却条件、ガラス熔融、着色状態に関する観察を行なう。
- (3) ルツボからのガラスの流下性を観察する。

2. 試験期間

平成11年3月25日～5月7日

平成11年10月18日～平成12年1月31日

3. 試験場所

- (1) 厚生倉庫
- (2) 製錬転換施設 ウラン転換試験室

4. 試験原料

4.1 ガラス原料

天満理化(株)から入手した(並)ガラス原料粉末である。ガラス原料粉末の諸元を以下に示す。

(1) ガラス原料組成

試験に使用したガラス原料粉末組成を表-1に示す。主成分はシリコン酸化物であり、炭酸ソーダ、酸化カルシウム、アルミナ及び酸化マグネシウム等が含まれている。

(2) 粒度分布

ガラス原料粉末の粒度分布を表-2に示す。平均粒度は約100 μ mであり、粒度の範囲は、20 μ m弱から300 μ mである。

(3) 外観

ガラス原料粉末の外観を写真-1に示す。無色のビーズ状である。

4.2 添加試薬

ガラス着色用として銅、コバルト及び希土類の酸化物をガラス原料粉末には添加した。着色用試薬リストを表-3に示す。また、外観を写真-2に示す。なお、本試薬は、上斎原村から提供されたものである。

また、ガラスの低融点化のために炭酸ナトリウム(Na_2CO_3) 或いは酸化ホウ素(B_2O_3) を用いた。なお、ルツボ(アルミナ製)とガラスの剥離性検討のために、一部の試験では、ルツボコーティング用として $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (水酸化カルシウム) 或いは硫酸カルシウム($\text{Ca}(\text{SO}_4)$) を用いた。ガラスの低融点化を目的としてガラス原料に添加した低融点化用試薬の仕様を表-4に示す。

5. 試験備品

(1) 電気炉

① 除冷炉

メーカー : アドバンテック東洋社製 高温電気炉KB-1702型
最高温度 : 1500℃
容量 : 4.5 KW
ヒーター : カンタルスーパー
内径 : W200×H170×D245
材質 : セラミック (アルミナ)

② 加熱炉

CTF電気炉 : 増田マッフルファーネス NMF-120型
最高温度 : 1200℃
容量 : 2.5 KW
ヒーター : ニクロム
内径 : W200×H200×D220
材質 : セラミック (アルミナ)

(2) ガスバーナー (加熱用)

図-1、2参照

(3) ルツボ : 高純度アルミナ製

- ① サイズ (外径) 46mm× (高さ) 36mm (容量) 30ml
- ② サイズ (外径) 54mm× (高さ) 43mm (容量) 50ml
- ③ サイズ (外径) 66mm× (高さ) 54mm (容量) 100ml

(4) ルツボ台

耐火煉瓦

6. ガラス製造予備試験

ガラス製造は、先ず「ガスバーナーによる加熱」を行ない、ガラス原料溶解等の様子を観察してから、「電気炉による加熱法」で試験を進めることとした。ガスバーナーによる加熱方法は、加熱が簡単に行なえる上に、溶解したガラスを型へ流し込む場合にも、電気炉に比べて操作が簡単に行なえるという利点があり、簡易的なガラス製造試験として有効と考えられたためである。

6.1 ガスバーナー加熱試験-1 (ルツボ囲 (マッフル) 無)

簡易的なガラス製造の可能性確認のため、図-1に示すシステムでアセチレン溶接用のバーナーを使用してLPガス+酸素による加熱を試みた。ルツボはアルミナ製 (30ml) を用いた。金属溶断用のバーナーであるため、火

炎がビーム状となり、火炎照射箇所が局部的に加熱される状態であった。更に加熱を継続すると火炎照射部分で、ルツボの溶融或いはルツボのひび割れ現象が観察された。本加熱方法により、約 30g のガラス原料粉末は不完全ではあるが溶融出来る事は確認できた。しかしながら、加熱が不均一であるので、本方法によるガラス製造は無理と判断した。ガスバーナー加熱により試作したガラスの外観及び局部加熱により穴のあいたルツボを写真-3に示す。

本方式では部分的なガラス原料の溶融は可能であるが、放熱が大きいことと全体の加熱が難しいこと及びルツボの破損を避けることが困難であることが判った。放熱を少なくすることによるガラス製造の可能性をみるため、ルツボ周りのマッフルを設けて加熱試験を行なった。バーナーに取付けたマッフルの概念図を図-2に示す。

6.2 ガスバーナー加熱試験-2 (ルツボ囲 (マッフル) 有)

放熱を少なくすることによるガラス製造の可能性をみるため、図-2に示すようにルツボ周りにマッフル (耐火粘土製) を取り付け、6.1 と同様の試験を試みた。ルツボ内のガラス粉末を全て溶融することはできたが、火炎照射部付近における顕著な発泡が認められた。周辺部には発泡が認められないので、ルツボ内には大きな温度勾配があったことが推察された。また、クラックの発生、冷却時におけるルツボのひび割れや破損現象が観察された。

マッフルを用いることにより、マッフル無しの場合に比較するとガラス原料を溶融させる面では効果が見られたが、ルツボの均一加熱性の面では未だ不十分であった。

ガスバーナーによる加熱でガラスを製造する場合の課題は、①ルツボ内温度の不均質②ルツボ破損③温度調節困難 であった。ルツボ内温度の均質化は、火炎の大型化 (バーナー形状の最適化) によりかなりの程度の改善は図られるものと考えられる。また、ルツボ破損の主要因はルツボ (アルミナ) とガラスの熱膨張率が異なっていることによるものと考えられるので、加熱、冷却をマイルドに行なうことにより、改善されるものと期待できる。しかし、人手でガス火炎の調整を長時間行なうことは実際上無理である。

以上から、バーナーの改善や加熱条件の制御によりガス加熱方式でもガラス製造が可能であることは確認できた。しかし、現実的には加熱、冷却の調節を人手で行なうことは困難であるため、ガラス製造試験は、温度コントロール機能の付いた既設電気炉で行なうこととした。但し、ガラスの流下性 (滴下性) については、試験のやり易さの点からガスバーナーによる加熱法でその感触を掴むこととした。

7. ガラス製造試験

ガラス粉末と添加物をアルミナ製ルツボ内で混合し、アルミナ製ルツボのまま電気炉で加熱した後、除冷した。室温～70℃に冷却してから取り出し、熔融状態、着色状態、クラックの有無、発泡の有無等を目視で観察した。

7.1 着色成分の混合

ガラス原料粉末はポリエチレン製袋に収納された市販品（天満理化から入手）をそのまま用いた。添加した試薬についても前処理は行なわなかった。ガラス原料粉末（10～30g）をルツボ（アルミナ製）に測り取った後、着色用成分（0.05%～2%程度）を添加し、スパチュラを用いて約1分間手で攪拌する方法で着色ガラス原料の調整を行なった。

7.2 加熱条件

昇温速度は550℃/時間とし、設定温度で2時間保持後、350℃/時間で冷却した。500℃以下は自然冷却とした。

7.3 着色性及び外観の観察

ガラス着色性及びガラス外観の観察は目視で行なった。

7.4 ガラス流動性の検討方法

ガラス製造試験に使用した電気炉は、高温状態で炉蓋を開けられない型式（冷気が入ることによる、ヒータ、炉構造材への熱衝撃が大きく、破損のおそれがある。）ものであるため、ガラス流動性の検討は、図-3に示すガスバーナによる加熱方式を行った。即ち、ガラスの溶解を目視で確認した後、素早くルツボを取り出し、グラファイト製の型の上でルツボを傾けて、ガラスの流下状態及び型上でのガラスの流れ具合を目視で観察した。

8. 試験結果

8.1 原料混合結果

着色ガラスの目視による観察では、色ムラは観察されなかった。よって、本試験程度の量（約30g程度）ならば、ガラス原料と着色成分との混合方法として、スプーンによる1分程度の手攪拌で十分であることが確認できた。

8.2 加熱・保持・冷却条件

本試験では電気炉の昇温速度を $550^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 、 1100°C 保持時間 30 分～2 時間、冷却速度は $350^{\circ}\text{C}/\text{h}$ を標準とした。本条件で製造したガラスにはクラックの発生は認められなかったが、低融点化のために、ソーダ分 (Na_2CO_3) を 17% 以上添加したガラスにはクラックの発生やルツボの破損が観察された。

低融点化を図ったガラスで観察されたクラックやルツボの破損現象は、ソーダ分 (Na_2CO_3) に添加により、ガラスの熱膨張率が大きくなったことが原因と考えられるので、ウランガラスの熱膨張率がソーダ添加ガラスよりも小さいものであるならば、本加熱・冷却条件はウランガラス製造時にも適用できるものと考えられる。本試験では加熱温度を電気炉加熱上限温度に近い 1100°C とし、30 分～2 時間保持した。保持時間が 30 分の場合にはガラス内に多量の気泡の存在が認められたが、2 時間保持の場合にはガラス内の気泡が 30 分の場合に比較して、減少することを確認した。加熱温度の高温化、保持時間を長くする或いは化学的方法（清澄剤添加）⁽¹⁾ などの方法により、消泡を図ることが可能である。ウランガラスを製造する場合の消泡対策としては、高温度までの加熱能力を有する電気炉を用いて加熱温度を高くする方法が効果的と考えられる。

8.3 着色状態

酸化銅を添加したガラスは青を呈し、酸化コバルトを添加したガラスは俗に言うコバルトブルーを呈した。希土類酸化物を約 0.2%～2% 添加したガラスの着色状態観察結果は以下のとおりである。着色したガラスに関しては、着色成分の添加量が多くなるほどガラスの色は濃くなる傾向が見られた。写真-4 に希土類添加ガラスの着色状態を示す。

| | |
|-----------|-----------|
| 酸化ネオジウム | : 桃色 |
| 酸化プラセオジウム | : 薄い黄色 |
| 酸化テルビウム | : 透明 |
| 酸化イットリウム | : 透明 |
| 酸化セリウム | : 薄い桃色、透明 |
| 酸化イッテルビウム | : 透明、薄い青 |
| 酸化ランタン | : 薄い紫 |
| 酸化ルテチウム | : 透明 |
| 酸化ホルミウム | : 薄い黄色、透明 |
| 酸化エルビウム | : 透明 |

酸化ツリウム : 透明
酸化ジスプロシウム : 透明
酸化ユーロピウム : 透明
酸化ガドリウム : 透明

2 元系での着色状態は、以下に示すとおりである。

酸化ネオジム+酸化プラセオジム : 薄い黄色
酸化セリウム+酸化チタン : 薄い茶色
酸化銅+塩化スズ : 酸化チタン : 青
酸化第 2 鉄+塩化スズ : 薄い緑、薄い黄色
酸化ネオジム+二酸化マンガン : 紫

2 元系ガラスの着色状態を写真-5 に示す。

ガラス製造条件、着色性及び外観観察結果を表-1 に示す。

8.4 クラック発生

低融点化を図る上で効果的な炭酸ナトリウムの添加量を増加させると、ガラスにはクラックが発生し易やすくまたルツボのヒビ割れも発生し易くなることが判った。本試験結果からは、クラックの発生を押さえるためには、炭酸ナトリウム添加量を 17% 以内に制限する必要がある。低融点ガラスに発生するクラックは、ガラス自身の熱膨張率の大きいことが主な原因であるから、500℃～700℃程度のガラスが固化する温度領域の冷却速度を極めてゆっくり行うことは、クラック発生防止に効果があるものと予想される。本試験では冷却速度の効果を確認することは行っていない。なお、冷却をゆっくり行うことは、ルツボとガラスともに温度差が小さくなるので、ルツボのヒビ割れや破損防止にも有効と考えられる。

なお、ガラスの宝飾的価値の観点からは、傷、色、気泡、形等は重要な要素であるので、製造の容易さだけから低融点化を指向することが出来ない。ウランガラスを製造する場合には、無理に低融点化を図るよりは、クラックや気泡の発生を減少できる加熱温度の高温化を推薦する。

8.5 ガラス流動性

ガラス流動性の観察は、図-3 に示す方法で行なった。即ち、電気炉による加熱方式で製造した着色ガラスを砕き、ルツボに投入しマッフル付きのガスバーナーにより加熱し、再度熔融する。加熱熔融後、マッフルを外し、トングで

ルツボ内を掴み型の上でルツボを傾け、熔融ガラスを型（グラファイト製）に流下させた。ルツボの取り出しからルツボを傾けガラスを流下（開始）させるまでの時間は、約10秒であったが、感覚的には放熱（温度低下）による流動性の悪化が生じているものと感じられた。ガラスの流動性は、水飴程度のものであった。型に流れ落ちた後のガラスの流動性は極めて悪いものであった。流動性観察のために型に流下させたガラス冷却後の状態を写真-6に示す。

本試験では、熔融ガラスの流動性が悪いため、（型の形状にもよる影響が大きいのと思われるが）型によるガラス成形は困難であった。取り扱ったガラスの量が30g程度の少量であり、放熱し易い状況にあったことがガラスの流動性悪化の主な要因であると考えられる。ウランガラス製造の場合には取り扱うバッチあたりのガラス量が多く、熱容量が大きくなるので、放熱による温度低下は少なくなるであろうから、型によるガラス成形の可能性は期待できる。

8.6 ルツボの濡れ・剥離性

ルツボ内面はガラスによる濡れ現象のため、ガラスの量が少ない場合にはルツボ内からガラスを回収することが難かしかった。本試験で用いた30ml容量ルツボの場合（ガラス量10g）では、流下できるガラス量は約5g（半分程度）であった。なお、冷却後のガラスの剥離性を、30mlルツボ（ガラス量10g）と50mlルツボ（ガラス量20g）で比較すると、30mlルツボの方が剥離し易かった。一部の試験ではルツボからのガラスの回収を容易とすることを期待して、ルツボ内面を石膏粉末でコーティングしてみたが、効果は認められなかった。

8.7 その他

一部の低熔融化ガラスについて、水中に滴下し「バタビアの涙」⁽²⁾の製造を試みた。一応、ガラス性の「涙」を作ることは出来たが、少しの衝撃で飛び散ってしまった。低融点ガラスの場合は熱膨張率が大きいので急冷による応力も大きくなるから、特に割れやすくなったものと考えられる。低融点ガラスによる「バタビアの涙」の製造は推薦できない。

9. まとめ

ウランガラス製造に関する予備的検討のため、希土類酸化物、酸化銅、酸化コバルト等を添加し、着色ガラスの製造を試みた。加熱装置等による制約から、試作したガラスは宝飾的価値の観点からはほど遠いものであったが、ガラス製造に関する加熱温度、冷却条件、内包する泡の除去、クラック発生防止等に関する有益な知見を得ることができた。本経験は、ウランガラス製造に役に立つものと考えている。

10. 謝辞

本試験を進めるにあたり、夜間における電気炉の監視を行なって頂いた総務課員を始め、環境開発課員には多大の協力・支援を頂いた。ここに感謝の意を表します。

11. あとがき

上斎原村の計画している「地元産ウランを用いたウランガラスによる地域振興計画」を鑑み、希土類等酸化物を添加した着色ガラスの予察的製造を試みた。

素人が片手間に既設備品を用いて行なったガラス製造予察試験であったため、試作したガラスは宝飾的価値からはほど遠いものであったが、ガラス製造に関する知見はそれなりに得る事ができた。本知見・経験が上斎原が検討している「ウランガラス製造による地域振興計画」に、少しでも役に立てれば幸いである。

1 2. 参考文献

- (1) 「窯業工学ハンドブック」 窯業協会 技報堂出版
- (2) 「ガラスの科学」 千野英春 訳 東京図書



- ① SiO₂
- ② 低融点ガラスメーカー調整、(ビーズ状)

写真-1 原料ガラス



写真-2 着色試薬外観



写真-3 るつぼひび割れ写真



写真-4 希土類添加ガラス写真



LoT.18

①ネオジウム+プラセオジウム

1%+1%

③酸化銅+チタン

0.5%+0.5%

⑤二酸化マンガン

0.5%

⑦過酸化マンガンカリウム

0.5%

②セリウム+チタン

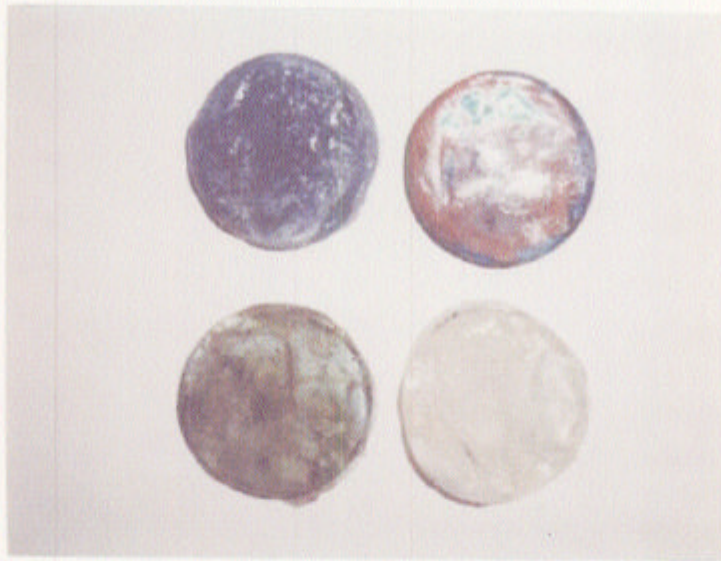
1%+1%

④酸化銅+塩化すず

0.5%+0.5%

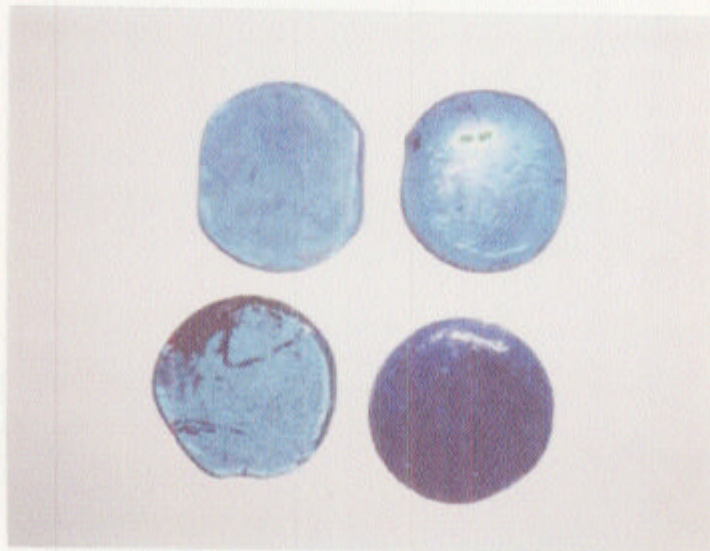
⑥酸化鉄+塩化すず

0.5%+0.5%



LoT.27

- | | |
|-------------------------------|---|
| ①クリスタルガラス+酸化銅 (95.5%+0.5%) | ②SiO ₂ +炭酸ナトリウム+ガラスコップ+酸化銅 (45%+45%+10%+0.5%) |
| ③びんガラス (100%) | ④クリスタルガラス (100%) |



LoT.28

- | | |
|-------------------------------|---|
| ①クリスタルガラス+酸化銅 (95.5%+0.5%) | ②SiO ₂ +炭酸ナトリウム+ガラスコップ+酸化銅 (45%+45%+10%+0.5%) |
| ③びんガラス (100%) | ④クリスタルガラス (100%) |

写真-6 ガラス流動性写真

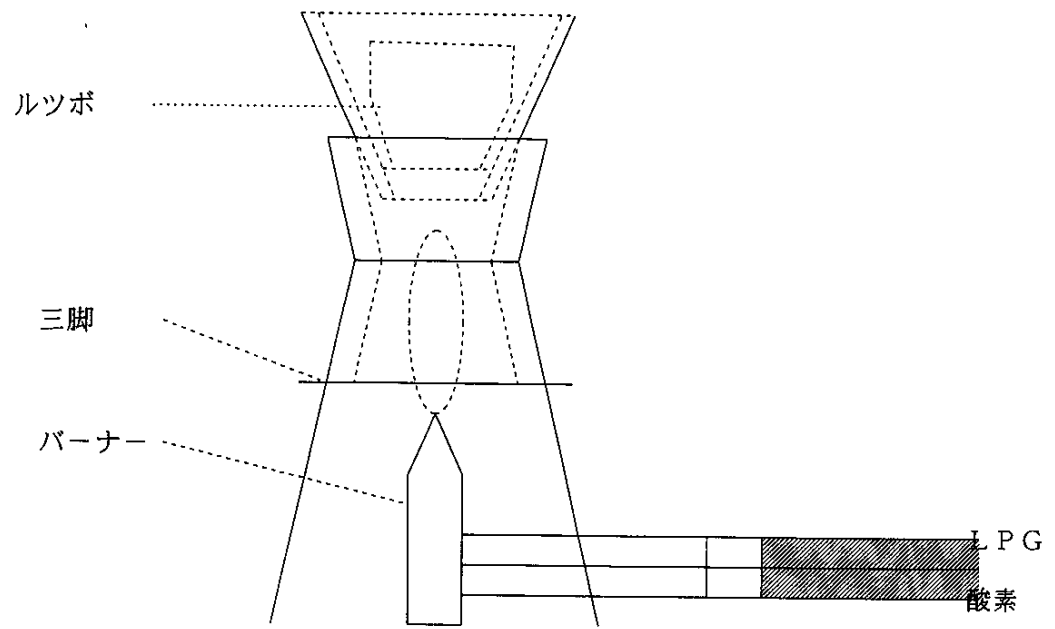


図-1 ガスバーナーマッフル囲い無し

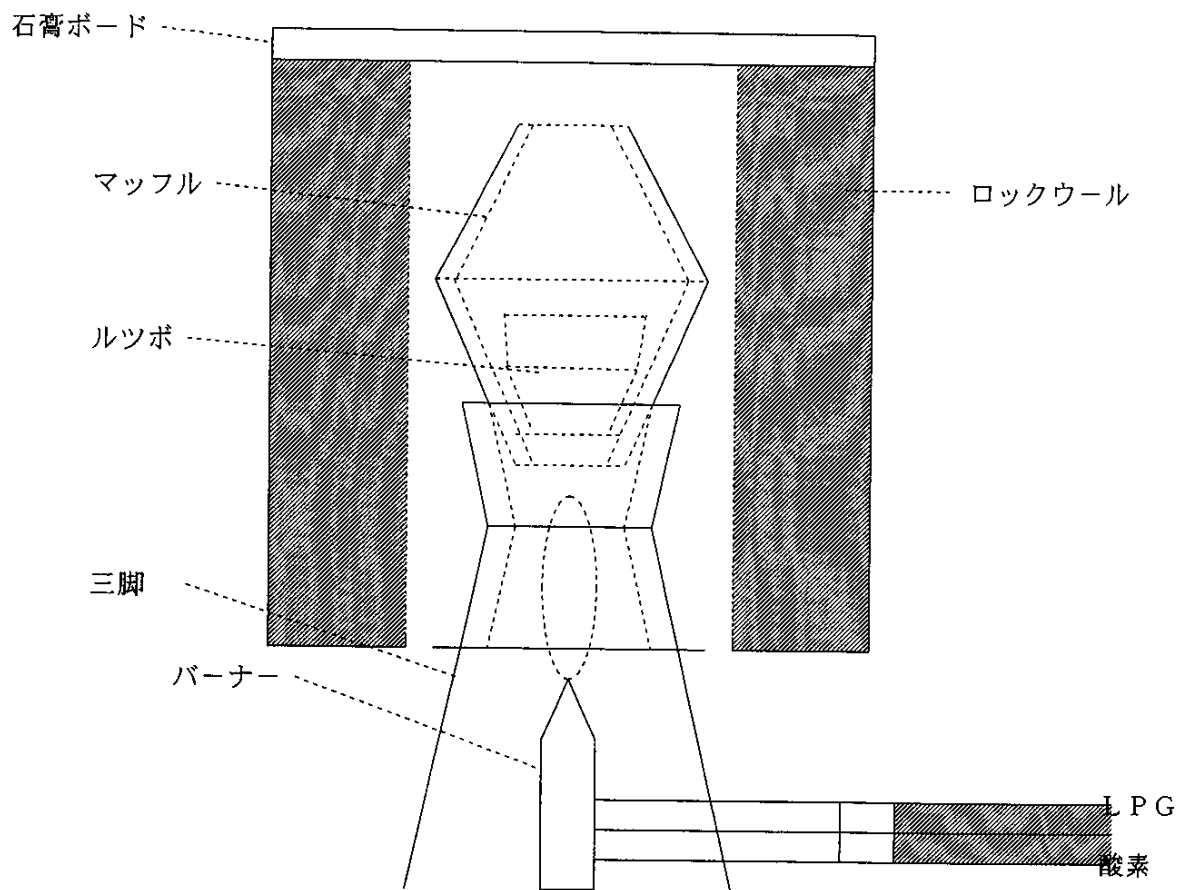


図-2 ガスバーナーマッフル囲い有り

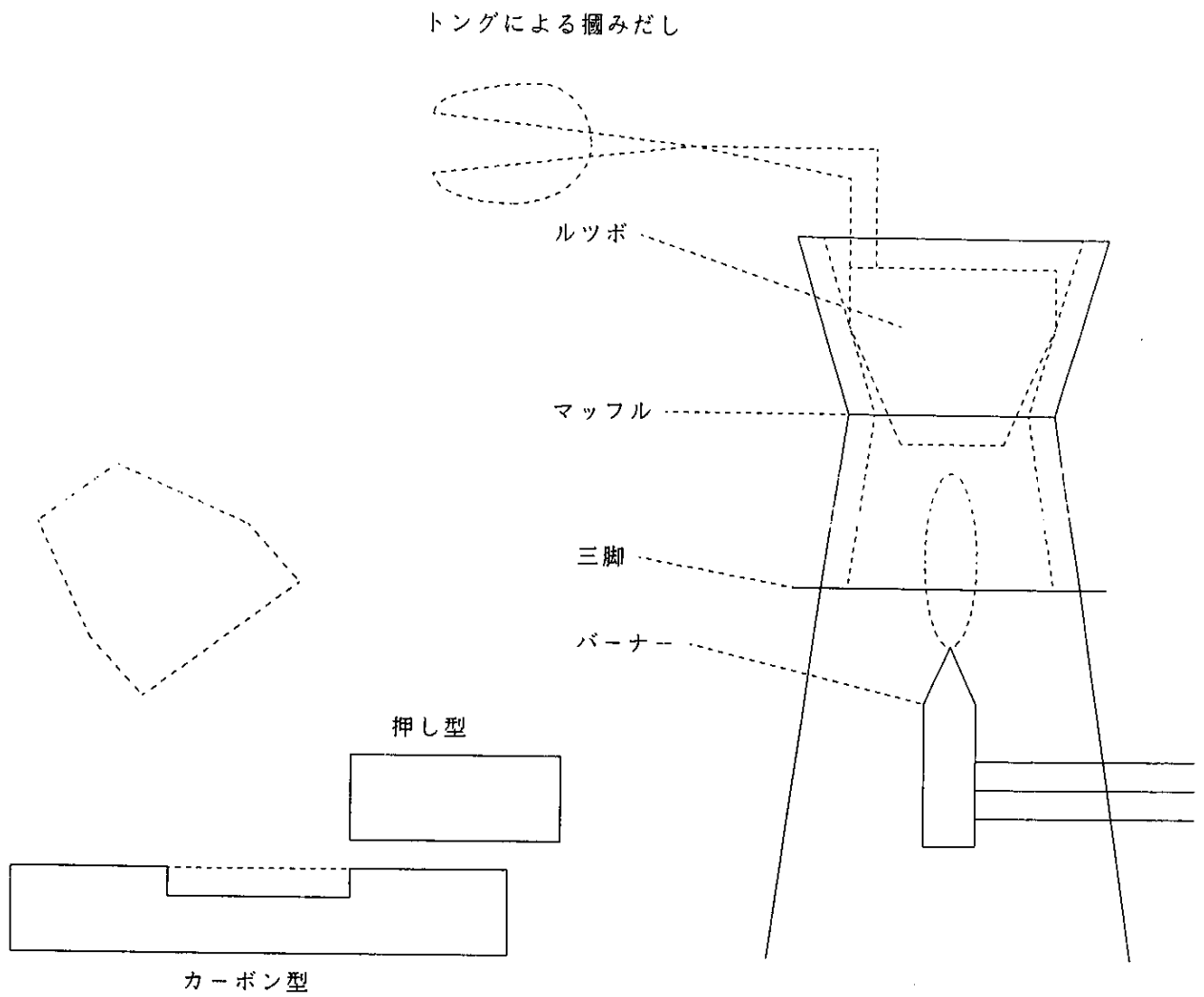


図 - 3 ガラス流動性試験

| Lot. No | 加熱条件 | 成分 | 添加量 | 文献 | | | 観察結果 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|---|---|--|------|-----|-----|------|----|------|-----|-----|------|-------|-----|----|-------|------------------------------------|---|------|-----|-----|----|----|------|-----|----|----|---|-----|----|-------|------------------------------------|--|------|-----|-----|----|----|------|-----|----|----|---|-----|----|
| | | | | 文献 | 着色 | 原料色 | ひび | 割れ | 透明度 | 発砲 | 溶解度 | 不溶解物 | 最高添加量 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Lot. 1~2 低融点ガラス (γ-調整) | 加熱条件 RT~約1000℃30分 昇温条件 赤熱約30分 降温条件 パーナー絞り込み | ガラスバーナー (口径大) 空気混合ダイナマツツル 酸化珪素 炭酸ナトリウム 酸化カルシウム アルミナ | 21.9g 4.5g 3.6g 0.54g | 〈文献〉 | 濃い青 | 青+茶 | 黒色 | 無し | 割れ有り | 不透明 | 無し | 多量 | 良 | 不完全 | 有り | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | 0.3% | 酸化珪素 炭酸ナトリウム 酸化カルシウム アルミナ | 21.9g (7.3g) 4.5g (1.5g) 3.6g (1.2g) 0.54g (0.18g) | 〈文献〉 | 濃い青 | 青+茶 | 黒色 | 無し | 割れ有り | 不透明 | 無し | 多量 | 良 | 不完全 | 有り | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 0.09g | 酸化珪素 炭酸ナトリウム | 21.9g 4.5g | 〈文献〉 | 濃い青 | 青+茶 | 黒色 | 無し | 割れ有り | 不透明 | 無し | 多量 | 良 | 不完全 | 有り |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Lot. 1.3(30g) Lot. 2(30g) | 加熱条件 ガスバーナー (口径小) 酸素混合ダイナマツツル 昇温条件 RT~約1800℃30分 赤熱約10分~20分 降温条件 パーナー絞り込み | 酸化珪素 炭酸ナトリウム 酸化カルシウム アルミナ | 21.9g 4.5g 3.6g 0.54g | 〈文献〉 | 濃い青 | 青+茶 | 黒色 | 無し | 割れ有り | 不透明 | 無し | 多量 | 良 | 不完全 | 有り | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | 0.15g | 酸化珪素 炭酸ナトリウム 酸化カルシウム アルミナ | 21.9g 4.5g 3.6g 0.54g | 〈文献〉 | 濃い青 | 青+茶 | 黒色 | 無し | 割れ有り | 不透明 | 無し | 多量 | 良 | 不完全 | 有り | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 0.15g | 酸化珪素 炭酸ナトリウム 酸化カルシウム アルミナ | 21.9g 4.5g 3.6g 0.54g | 〈文献〉 | 濃い青 | 青+茶 | 黒色 | 無し | 割れ有り | 不透明 | 無し | 多量 | 良 | 不完全 | 有り |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Lot. 1.5 低融点ガラス (γ+調整) | 加熱条件 RT~約1800℃30分 昇温条件 赤熱約10分 降温条件 パーナー絞り込み | 酸化珪素 炭酸ナトリウム 酸化カルシウム アルミナ | 21.9g 4.5g 3.6g 0.54g | 〈文献〉 | 濃い青 | 青+茶 | 黒色 | 無し | 割れ有り | 不透明 | 無し | 多量 | 良 | 不完全 | 有り | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | 0.15g | 酸化珪素 炭酸ナトリウム 酸化カルシウム アルミナ | 21.9g 4.5g 3.6g 0.54g | 〈文献〉 | 濃い青 | 青+茶 | 黒色 | 無し | 割れ有り | 不透明 | 無し | 多量 | 良 | 不完全 | 有り | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 0.15g | 酸化珪素 炭酸ナトリウム 酸化カルシウム アルミナ | 21.9g 4.5g 3.6g 0.54g | 〈文献〉 | 濃い青 | 青+茶 | 黒色 | 無し | 割れ有り | 不透明 | 無し | 多量 | 良 | 不完全 | 有り |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Lot. 1.6 低融点ガラス (γ+調整) | 加熱条件 RT~約1000℃30分 昇温条件 赤熱約30分 降温条件 パーナー絞り込み | 酸化珪素 炭酸ナトリウム 酸化カルシウム アルミナ | 36.5g 7.5g 6.0g 0.9g | 〈文献〉 | 濃い青 | 青+茶 | 黒色 | 無し | 割れ有り | 不透明 | 無し | 多量 | 良 | 不完全 | 有り | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | 0.25g | 酸化珪素 炭酸ナトリウム 酸化カルシウム アルミナ | 36.5g 7.5g 6.0g 0.9g | 〈文献〉 | 濃い青 | 青+茶 | 黒色 | 無し | 割れ有り | 不透明 | 無し | 多量 | 良 | 不完全 | 有り | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 0.25g | 酸化珪素 炭酸ナトリウム 酸化カルシウム アルミナ | 36.5g 7.5g 6.0g 0.9g | 〈文献〉 | 濃い青 | 青+茶 | 黒色 | 無し | 割れ有り | 不透明 | 無し | 多量 | 良 | 不完全 | 有り |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Lot. 7 低融点ガラス (γ+調整) | 加熱条件 基礎試験室、電気炉 昇温条件 ~650℃、700℃、750℃、800℃、850℃、900℃ 降温条件 昇開、自然降温 | 酸化珪素 炭酸ナトリウム 酸化カルシウム アルミナ | (7.3g)↑ (1.5g) (1.2g) (0.18g) | 〈文献〉 | 濃い青 | 青+茶 | 黒色 | 無し | 割れ有り | 不透明 | 無し | 多量 | 良 | 不完全 | 有り | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | 0.5% | 酸化珪素 炭酸ナトリウム 酸化カルシウム アルミナ | (7.3g)↑ (1.5g) (1.2g) (0.18g) | 〈文献〉 | 濃い青 | 青+茶 | 黒色 | 無し | 割れ有り | 不透明 | 無し | 多量 | 良 | 不完全 | 有り | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 0.5% | 酸化珪素 炭酸ナトリウム 酸化カルシウム アルミナ | (7.3g)↑ (1.5g) (1.2g) (0.18g) | 〈文献〉 | 濃い青 | 青+茶 | 黒色 | 無し | 割れ有り | 不透明 | 無し | 多量 | 良 | 不完全 | 有り |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Lot. 9 低融点ガラス (γ+調整) | 加熱条件 基礎試験室、電気炉 昇温条件 ~500℃、700℃、750℃、800℃、850℃、900℃ 保持条件 1100℃、30分 降温条件 昇開、自然降温 | 酸化珪素 炭酸ナトリウム 酸化カルシウム アルミナ | 0.05g 0.25g 0.25g 0.25g | 〈文献〉 | 濃い青 | 青+茶 | 黒色 | 無し | 割れ有り | 不透明 | 無し | 多量 | 良 | 不完全 | 有り | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | 0.05g | 酸化珪素 炭酸ナトリウム 酸化カルシウム アルミナ | 0.05g 0.25g 0.25g 0.25g | 〈文献〉 | 濃い青 | 青+茶 | 黒色 | 無し | 割れ有り | 不透明 | 無し | 多量 | 良 | 不完全 | 有り | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 0.05g | 酸化珪素 炭酸ナトリウム 酸化カルシウム アルミナ | 0.05g 0.25g 0.25g 0.25g | 〈文献〉 | 濃い青 | 青+茶 | 黒色 | 無し | 割れ有り | 不透明 | 無し | 多量 | 良 | 不完全 | 有り |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Lot. 10g ①(10g) ②(10g) ③(10g) | 加熱条件 基礎試験室、電気炉 昇温条件 ~1100℃ 90分 毎時730℃ 保持条件 1100℃、30分 降温条件 昇開、自然降温 | 酸化珪素 炭酸ナトリウム 酸化カルシウム アルミナ | 0.02g 0.05g 0.02g | 〈文献〉 | 濃い青 | 青+茶 | 黒色 | 無し | 割れ有り | 不透明 | 無し | 多量 | 良 | 不完全 | 有り | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | 0.02g | 酸化珪素 炭酸ナトリウム 酸化カルシウム アルミナ | 0.02g 0.05g 0.02g | 〈文献〉 | 濃い青 | 青+茶 | 黒色 | 無し | 割れ有り | 不透明 | 無し | 多量 | 良 | 不完全 | 有り | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 0.02g | 酸化珪素 炭酸ナトリウム 酸化カルシウム アルミナ | 0.02g 0.05g 0.02g | 〈文献〉 | 濃い青 | 青+茶 | 黒色 | 無し | 割れ有り | 不透明 | 無し | 多量 | 良 | 不完全 | 有り |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

表-5 ガラス製造条件、着色結果、外觀観察結果

| Lot. No | 加熱条件 | 成分 | 添加量 | 文献 | 着色 | 原料色 | 観察結果 | | | | | | | | | | | | | | |
|------------------|------------------------------|---|-------------------------------|------------------------------------|-----------------|-----|------|----|-----|----|-----|------|-------|-------|----|----|-----|----|-----|------|-------|
| | | | | | | | ひび | 割れ | 透明度 | 発泡 | 溶解度 | 不溶解物 | 最適添加量 | | | | | | | | |
| Lot. 10 | 加熱条件 昇温条件 保持条件 降温条件 | 基礎試験室 電気炉 るつぼ↑ RT~約1100℃ ~1100℃ 90分 毎時730℃ 1100℃、30分 昇温条件 保持条件 降温条件 | 7.3g 1.5g 1.2g 0.18g | 酸化珪素 炭酸ナトリウム 酸化カルシウム アルミナ | カルシウムコーティングの剥離性 | 透明 | 薄い桃色 | 無し | 無し | 透明 | 多有り | 不完全 | 白濁 | 時間的過多 | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | ひび | 割れ | 透明度 | 発泡 | 溶解度 | 不溶解物 | 最適添加量 |
| | | | | | | | | | | | | | | | ひび | 割れ | 透明度 | 発泡 | 溶解度 | 不溶解物 | 最適添加量 |
| | | | | | | | | | | | | | | | ひび | 割れ | 透明度 | 発泡 | 溶解度 | 不溶解物 | 最適添加量 |
| ①(10g) ②(10g) | 加熱条件同上 | カルシウムコーティング | 0.02g 0.05g | 酸化セリウム0.2% 酸化セリウム0.5% | カルシウムコーティング | 透明 | 薄い桃色 | 無し | 無し | 透明 | 多有り | 不完全 | 白濁 | 時間的過多 | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | ひび | 割れ | 透明度 | 発泡 | 溶解度 | 不溶解物 | 最適添加量 |
| Lot. 11 | 加熱条件同上 | カルシウムコーティング | 同上 | 酸化セリウム0.2% 酸化セリウム0.5% | カルシウムコーティング | 透明 | 薄い桃色 | 無し | 無し | 透明 | 多有り | 不完全 | 白濁 | 時間的過多 | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | ひび | 割れ | 透明度 | 発泡 | 溶解度 | 不溶解物 | 最適添加量 |
| Lot. 12 | 加熱条件同上 | カルシウムコーティング | 同上 | 酸化セリウム0.2% 酸化セリウム0.5% | カルシウムコーティング | 透明 | 薄い桃色 | 無し | 無し | 透明 | 多有り | 不完全 | 白濁 | 時間的過多 | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | ひび | 割れ | 透明度 | 発泡 | 溶解度 | 不溶解物 | 最適添加量 |
| Lot. 13 | 加熱条件同上 | カルシウムコーティング | 同上 | 酸化セリウム0.2% 酸化セリウム0.5% | カルシウムコーティング | 透明 | 薄い桃色 | 無し | 無し | 透明 | 多有り | 不完全 | 白濁 | 時間的過多 | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | ひび | 割れ | 透明度 | 発泡 | 溶解度 | 不溶解物 | 最適添加量 |
| Lot. 14 | 加熱条件同上 | カルシウムコーティング | 同上 | 酸化セリウム0.2% 酸化セリウム0.5% | カルシウムコーティング | 透明 | 薄い桃色 | 無し | 無し | 透明 | 多有り | 不完全 | 白濁 | 時間的過多 | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | ひび | 割れ | 透明度 | 発泡 | 溶解度 | 不溶解物 | 最適添加量 |
| | | | | | | | | | | | | | | | ひび | 割れ | 透明度 | 発泡 | 溶解度 | 不溶解物 | 最適添加量 |
| | | | | | | | | | | | | | | | ひび | 割れ | 透明度 | 発泡 | 溶解度 | 不溶解物 | 最適添加量 |
| Lot. 15 | 加熱条件同上 | カルシウムコーティング | 同上 | 酸化セリウム0.2% 酸化セリウム0.5% | カルシウムコーティング | 透明 | 薄い桃色 | 無し | 無し | 透明 | 多有り | 不完全 | 白濁 | 時間的過多 | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | ひび | 割れ | 透明度 | 発泡 | 溶解度 | 不溶解物 | 最適添加量 |
| | | | | | | | | | | | | | | | ひび | 割れ | 透明度 | 発泡 | 溶解度 | 不溶解物 | 最適添加量 |
| | | | | | | | | | | | | | | | ひび | 割れ | 透明度 | 発泡 | 溶解度 | 不溶解物 | 最適添加量 |
| Lot. 16 | 加熱条件同上 | カルシウムコーティング | 同上 | 酸化セリウム0.2% 酸化セリウム0.5% | カルシウムコーティング | 透明 | 薄い桃色 | 無し | 無し | 透明 | 多有り | 不完全 | 白濁 | 時間的過多 | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | ひび | 割れ | 透明度 | 発泡 | 溶解度 | 不溶解物 | 最適添加量 |
| | | | | | | | | | | | | | | | ひび | 割れ | 透明度 | 発泡 | 溶解度 | 不溶解物 | 最適添加量 |
| | | | | | | | | | | | | | | | ひび | 割れ | 透明度 | 発泡 | 溶解度 | 不溶解物 | 最適添加量 |
| | | | | | | | | | | | | | | | ひび | 割れ | 透明度 | 発泡 | 溶解度 | 不溶解物 | 最適添加量 |
| | | | | | | | | | | | | | | | ひび | 割れ | 透明度 | 発泡 | 溶解度 | 不溶解物 | 最適添加量 |

| No. | 試料名 | 加熱条件 | 成分 | 添加量 | 文獻 | | 原料色 | | （事象） | | 観察結果 | | 発泡 | 溶解度 | 不溶解物 | 最適添加量 |
|--------|-----------------------------|--|---|--|----|----|-----|--------------------------------|------|------|------|-----|-----|------|-------|-------|
| | | | | | 文獻 | 着色 | ひび | 割れ | 粘着性 | 透明度 | 発泡 | 溶解度 | | | | |
| L01.17 | 低融点ガラス (1-ナリオン型) るつぼ↑ | 加熱条件 RT~約1100℃ 昇温条件 ~1100℃ 90分 保持条件 1100℃、30分 降温条件 自然降温 | 酸化珪素 炭酸ナトリウム 酸化カルシウム アルミナ | 7.3g 1.5g 1.2g 0.18g | 文獻 | 着色 | 原料色 | 脱泡は強制的に1400℃以上が理想的 発泡 溶解度試験 | （事象） | 観察結果 | 透明度 | 発泡 | 溶解度 | 不溶解物 | 最適添加量 | |
| ①(10g) | | | ①酸化ナトリウム0.2% ②酸化アルミニウム0.5% ③ガラス原料のみ ④酸化銅0.2% ⑤酸化酸化0.5% | 0.02g 0.05g 0.02g 0.05g | 文獻 | 着色 | 原料色 | | （事象） | 観察結果 | 透明度 | 発泡 | 溶解度 | 不溶解物 | 最適添加量 | |
| L01.18 | | 加熱条件同上 | 同上 | 同上 | 同上 | 着色 | 原料色 | | （事象） | 観察結果 | 透明度 | 発泡 | 溶解度 | 不溶解物 | 最適添加量 | |
| ①(10g) | | | ①酸化ナトリウム1%+、ガラス酸化ナトリウム1% ②酸化セリウム1%+酸化チタン1% ③酸化銅0.5%+酸化チタン0.5% ④酸化銅0.5%+酸化チタン0.5% ⑤二酸化マンガン0.5%+ ⑥過マンガン酸カリウム0.5% | 0.1g+0.1g 0.1g+0.1g 0.05g+0.05g 0.05g+0.05g 0.05g+0.05g 0.05g | 文獻 | 着色 | 原料色 | | （事象） | 観察結果 | 透明度 | 発泡 | 溶解度 | 不溶解物 | 最適添加量 | |
| L01.19 | | 加熱条件同上 | 同上 | 同上 | 同上 | 着色 | 原料色 | | （事象） | 観察結果 | 透明度 | 発泡 | 溶解度 | 不溶解物 | 最適添加量 | |
| ①(10g) | | | ①酸化銅0.5%+酸化チタン1% ②酸化ナトリウム+2%+、ガラス酸化ナトリウム2% ③酸化銅0.3%+酸化チタン2% ④酸化セリウム2%+酸化チタン2% ⑤酸化ナトリウム2%+二酸化マンガン0.1% | 0.1g+0.1g 0.05g+0.05g 0.05g+0.05g 0.05g 0.05g+0.05g | 文獻 | 着色 | 原料色 | | （事象） | 観察結果 | 透明度 | 発泡 | 溶解度 | 不溶解物 | 最適添加量 | |
| L01.21 | 再溶解 | 加熱条件 室温~1400℃ 昇温条件 毎時350℃ 保持条件 2時間 降温条件 ~室温12時間 | 炭酸ナトリウム 酸化珪素 酸化銅 酸化セリウム 酸化チタン 酸化ナトリウム | 同上 | 文獻 | 着色 | 原料色 | | （事象） | 観察結果 | 透明度 | 発泡 | 溶解度 | 不溶解物 | 最適添加量 | |
| ①(10g) | | | ①酸化ナトリウム0.5% ②酸化銅0.5% ③酸化銅0.5% ④酸化ナトリウム+2%+、ガラス酸化ナトリウム2% ⑤酸化セリウム0.5% | 0.5g 0.02g 0.05g 0.2g+0.2g 0.05g | 文獻 | 着色 | 原料色 | | （事象） | 観察結果 | 透明度 | 発泡 | 溶解度 | 不溶解物 | 最適添加量 | |
| L01.22 | ソーダガラス | 加熱条件 室温~1100℃ 昇温条件 ~1100℃ 90分 保持条件 2時間 降温条件 約12時間、自然降温 | 酸化珪素 炭酸ナトリウム ガラス酸化ナトリウム | 4.5g 4.5g 1.0g | 文獻 | 着色 | 原料色 | | （事象） | 観察結果 | 透明度 | 発泡 | 溶解度 | 不溶解物 | 最適添加量 | |
| ①(10g) | | | ①酸化銅0.5%+ ②酸化銅0.5%+ ③酸化銅0.5%+ ④酸化銅0.5%+ | 0.01g 0.05g 0.01g 0.05g | 文獻 | 着色 | 原料色 | | （事象） | 観察結果 | 透明度 | 発泡 | 溶解度 | 不溶解物 | 最適添加量 | |

脱泡による吹きこぼれ有り、蒸気化の青濁発生、異臭有り。
カルシウムコーティングはガラスと溶融、白濁、殆ど蒸発した。
耐火煉瓦8割に減少した。
低融点化による低融点化が原因か。

①②るつぼに溶解ひび有り。
③④カルシウムコーティング殆ど溶融。

