

鉛-カリ-ソーダ ガラス溶解炉内の生成物

岸 井 貫⁽¹⁾

Crystalline Materials Produced by Reaction in A Melting Furnace for Lead-Potash-Soda Glass

By Toru KISHII

Mechanical and Material Engineering Department, (in Field of Lamp and Tube), Tokyo Shibaura Electric Co., Ltd.

Crystals produced by reaction in a melting furnace for lead-potash-soda glass were microscopically observed. X-ray diffraction studies on crystals were not always conclusive owing to high lead content (about 30 wt. %) of the glass. Crystals shown or presumed in this article are: silica crystals (tridymite, cristobalite and quartz) devitrified from the glass, surface devitrification (tridymite and cristobalite), feldspars (adularia, orthoclase and soda-feldspar) and feldspasoids (nepheline and leucite) devitrified from glass contaminated by alumina from refractory, feldspasoids from stagnant glass, pyroxene and iron aluminium silicate.

[1] は し が き

鉛-カリ-ソーダガラスを溶解するタンク炉の補修時に試料を採取して、生成した結晶を観察した。ガラス中の PbO は 30 wt. % くらいである。ガラスからの失透生成物としては、石英、クリストバライト、トリジマイトが認められただけであった。しかし、ガラスは各所で耐火物を侵食して Al_2O_3 に富んだものとなっており、これらからは長石類（水長石、そう（曹）長石-正長石系に属する長石など）、準長石類（ネフェリン、リュサイトなど）、輝石類などが晶出していた。

物質の判定はできるだけ X 線回折写真によって行なった。しかし、ガラス中の PbO 含量が大きいため、明りょうな写真が常に得られるとは限らなかった。したがって判定が不確実な場合もあると思われる。図に記入した尺度の単位は mm である。

[2] ガラスからの失透結晶

2.1 ガラスからの厳密な意味での失透と考えられたものはシリカ類だけであった。そうしてこれら



図 3. 比較的大きくてひび割れを示すトリジマイトの板

Considerably large plates of tridymite with shattering

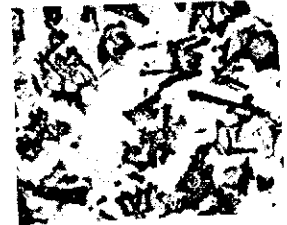


図 4. 毛皮様の縁を持つトリジマイトの六角板

Hexagonal plates of tridymite with fur-like edges

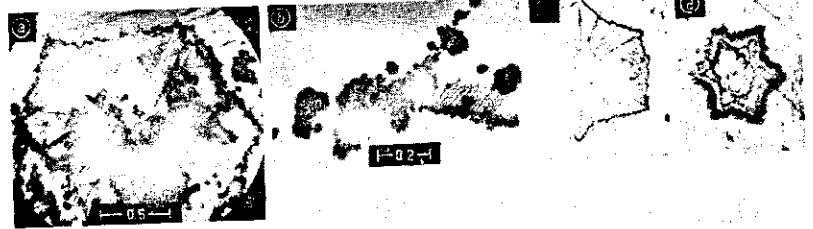


図 5. トリジマイト結晶のいろいろ

Various tridymite crystals

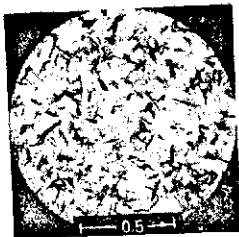


図 1. トリジマイトの微小な板の集合

Mass of minute plates of tridymite



図 2. トリジマイトの半日形あるいは六角形の板の拡大

Enlargement of subhedral or hexagonal plates of tridymite

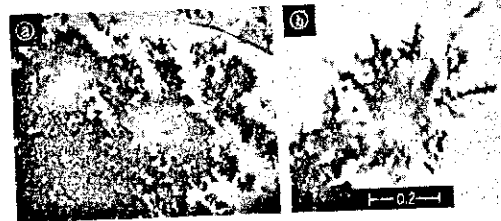


図 6. (a) 樹枝状結晶の集合 (b) 樹枝状結晶の拡大

(a) Mass of dendrites
(b) Enlargement of a dendrite

(1) 機材技術部

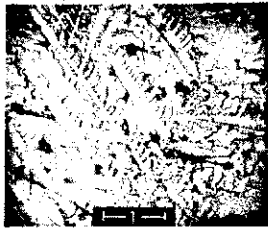


図 7. 表面失透——トリジマイト

Surface devitrification—
Tridymite



図 8. 表面失透——トリジマイト微晶の集合

Surface devitrification—
Mass of minute crystals
of tridymite

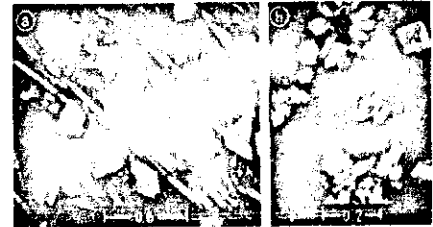


図 13. 直交ニコル——トリジマイトの (a) 大形板および (b) 微晶の間に散在する石英粒

Crossed nicols — Grains of quartz flocking
between (a) large and (b) minute plates of
tridymite

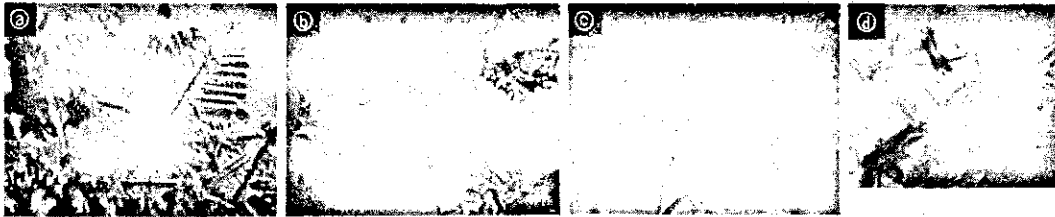


図 9. 表面失透——いろいろのトリジマイト結晶

Surface devitrification — Various tridymite crystals



図 14. 表面に蝕刻を持つ骨格
石英粒の集合

Mass of skeletal grains
of quartz with etching
patterns on surfaces



図 10. 表面失透——クリスト
パライト放射状集合体

Surface devitrification
—Radiating aggregate
of cristobalite

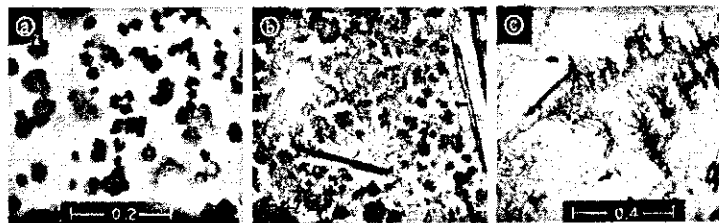


図 11. クリストパライトと推定されるいろいろの結晶
(a), (b) 球晶, (c) 樹枝状晶

Various crystals presumed to be cristobalite
(a), (b) spherulites, (c) dendrite

度に保たれたガラスから晶
出したものである。

2.3 図 7, 8 は炉中で
冷却されたガラスの表面に
発生したトリジマイトであ
る。図 8 は微晶の集合であ
って、その中のいくつかを
図 9 に拡大して掲げた。図
10 も同じ状態で発生した

表面失透であって、X線回折ではクリストパライトと認められた。

2.4 図 11 にクリストパライトと推定される結晶を掲げた。い
ずれもタンクブロックのつぎ目から採集された。

2.5 図 12 は左方にトリジマイトの板晶、右方に石英の粒がそ
れぞれ密集した状況を示す。図 13 はトリジマイトの大形の板、ま
たは微晶の間に石英粒が散在しているものである。図 14 は比較的
大きい石英粒の集合であって、骨格状発達の傾向を見せ表面に食刻
がある。図 15 も同様であるが、表面がなめらかな粒であるため直
交ニコル下では美しく見える。図 16 はいろいろの大きさの粒子の
集合である。図 17 に X 線回折図を示す。鉛ガラス中にあるため少

が最も多量であり、またその中でもトリジマイトがいちばん多かつた。石英もしばしば見られたが、クリストパライトは特別な場合しか認められなかったようである。

2.2 図 1 はトリジマイト (SiO_2) の小板が密集したものである。六角形らしい特長を見せ、板面にはときにひび割れがある (図 2)。図 3 はより低温で生じたと考えられる大形の板である。図 4, 5 は比較的興味ある形を示すトリジマイトを掲げた。図 6 は板の代わりに樹枝状晶が密集したものである。

これらの失透はタンクブロックのつぎ目に進入して、比較的低温

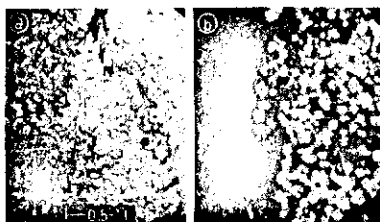


図 12. トリジマイト板と石英粒との密集
(b) 直交ニコル

Closed mass of plates of
tridymite and grains of quartz
(b) crossed nicols

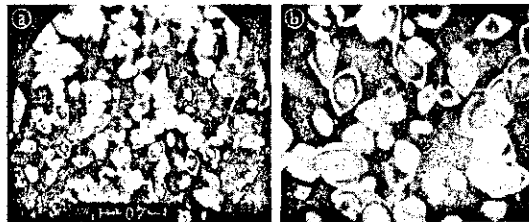


図 15. 直交ニコル——なめらかな表面を持つ石英粒
の集合 (b) 拡大

Crossed nicols — Mass of grains of quartz
with smooth surfaces (b) enlargement

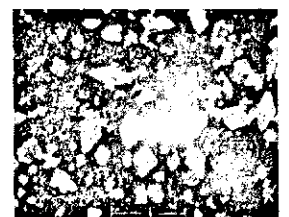


図 16. 直交ニコル——いろい
ろの大きさの石英粒の集合

Crossed nicols — Mass
of grains of quartz of
various sizes



図 17. 石英のX線回折図
X-ray diffraction pattern of quartz

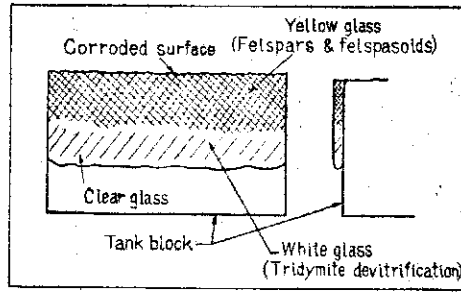


図 18. タンクブロックの接合面に付着したガラスの外観
Appearance of glass which stuck on joining surface of tank block

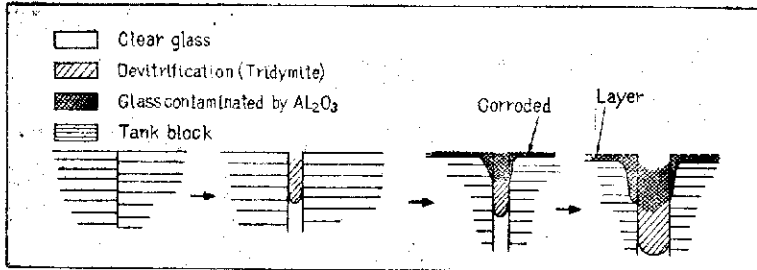


図 19. タンクブロックのつぎ目にアルミナに富んだガラスが形成される過程
Processes of formation of glass abundant in alumina in joints between tank blocks

数の回折線しか表われなかった。

[3] アルミナに富んだガラスから析出した長石類

3.1 鉛ガラスが耐火物をよく侵すことはよく知られている。溶融室の底に使用されたタンクブロックどうしのつぎ目を試料採取時に観察すると、大体図 18 のようであった。この原因は次のとおりだと推定される(図 19)。使用中にブロックが焼結、収縮してつぎ目が開くとここにガラスが進入するであろう。ガラスの先端は炉の外面に近づき冷えて固化するが、炉の内面の高温部ではガラスは耐火物と反応してアルミナに富んでくる。ブロックの収縮はなお徐々に進行するので、ガラスはさらにつぎ目に押し込まれるだけでなく、ガラスの熱伝導度がブロックのそれより大きいのでつぎ目の温度も上昇し、固化した進入ガラスの先端はふたたび軟化して前進して行く。したがってブロックの侵食された層は浅いとしても、アルミナに富んだガラスはつぎ目のかなり深くまで進入することになる。アルミナを溶かさないうガラスからはトリジマイトが失透して乳白化した外見を示し、アルミナに富んだガラスからは長石類、準長石類が失透する。アルミナに富んだガラスは、おそらく耐火物に起因する TiO_2 、 Fe_2O_3 などが PbO と共存するためであろうが、黄色、茶色に着色していた。

3.2 図 20 は四角形の台板 (tablet) 状結晶が密集しているものを示す。このような結晶をX線回折にかけたところ、図 21、表 1

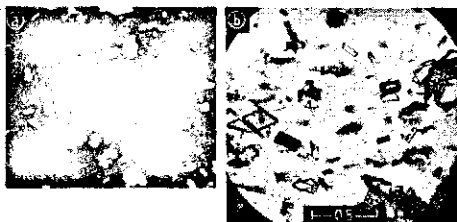


図 20. 四角形の台板状結晶の集合 (a) 直交ニコール
Mass of tetragonal tablets (a) crossed nicols

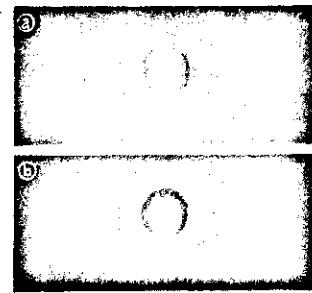


図 21. 台板状結晶のX線回折図
(a) 氷長石? (a) 正長石?

X-ray diffraction patterns of tabular crystals (a) adularia?, (b) orthoclase?

表 1. 台板状結晶のX線回折図

X-ray diffraction patterns of tabular crystals

Fig. No.	21 (a)	21 (b)
	3.2_2 \AA	4.0_2 \AA
	2.9_2	3.5_2
	2.7_2	3.1_2
	2.5_2	2.9_2
		2.4_2

に掲げたような2種類の回折図が得られた。これらから、氷長石 (adularia $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$) および正長石 (orthoclase $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$) であろうと推定された。板面がなめらかによく発達したものが氷長石に属するのかわからない。またそう長石 ($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$) をかなり多く固溶していることもあり得よう。双晶や放射状結晶は普通であり、しばしば微細な針状結晶をともなっていた(図 22)。後者も長石類と思われる。柱状のものもかなり見出された(図 23, 24, 25)。

3.3 上記の結晶にともなって見出された六角板状結晶を図 26 に掲げた。コランダム (corundum, $\alpha-Al_2O_3$) かも知れないが、晶癖からは少し疑わしい点がある。

3.4 図 28 ないし図 33 に正長石 (あるいは正長石とそう長石との固溶体) と認められたものを示す。これらの中の数個についてX線回折をしたところでは、図 27 によって代表されるような比較

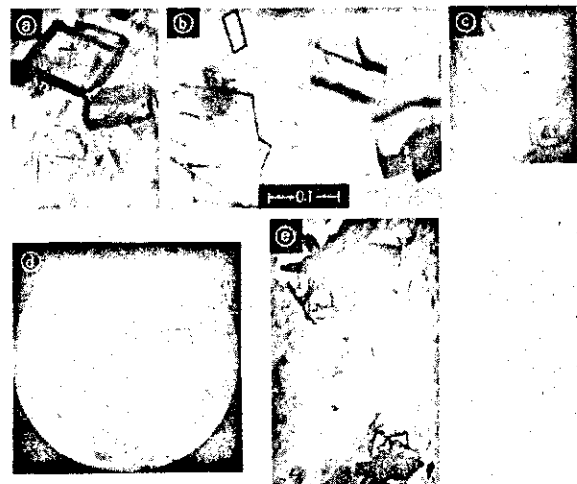


図 22. 台板状結晶の双晶および放射状集合体
Twins and radiating aggregates of tabular crystals

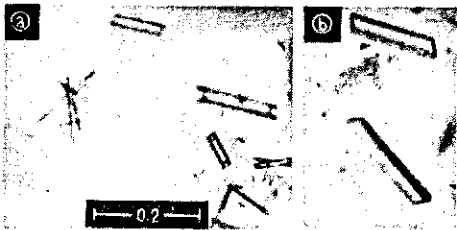


図 23. 長石類の針状および柱状結晶
Needles and columns of feldspars

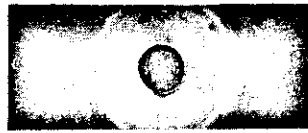


図 27. 正長石と思われる長石のX線回折図
X-ray diffraction pattern of a feldspar presumed to be orthoclase

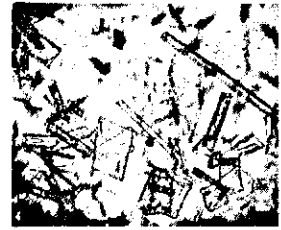


図 28. 板状および柱状の長石の集合
Mass of tabular and columnar feldspars

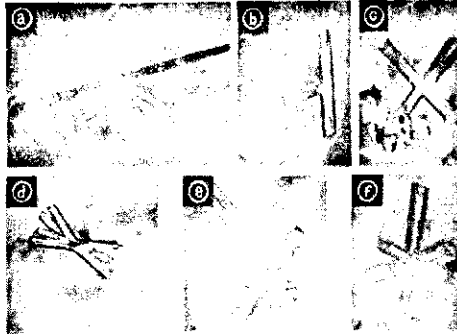


図 24. 長石類の双晶
Twins of feldspars

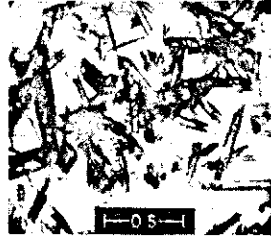


図 29. 柱状の長石の集合
Mass of columnar feldspars



図 30. 直交ニコル——平板状の長石の双晶および放射状集合体
Crossed nicols — Twins and radiating aggregates of lamellar feldspars



図 25. 粗な表面を持つ長石類の双晶
Twins of feldspars with rough surfaces

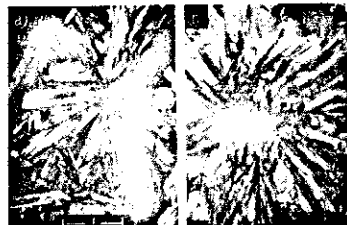


図 31. 種類の放射状結晶
(a) 直交ニコル
Various radiolites
(a) crossed nicols



図 32. 種類の放射状結晶
Various radiolites

的明りょうな回折図が得られた。

3.5 図 34 の結晶は外見上前記のものと同様だが、X線回折図(図 35、表 2) が違うから掲げた。ソーダ長石の一種であるパービエライト (barbierite $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) と見てよいようである。

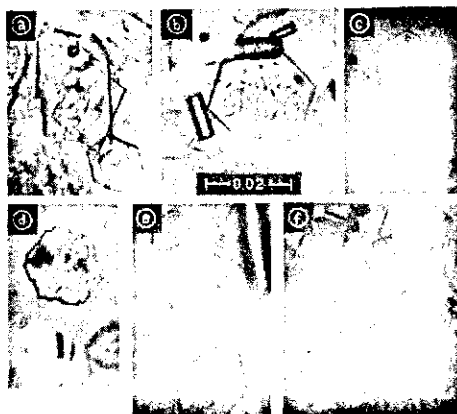


図 26. 長石類および六角形結晶 (コランダム?)
Feldspars and hexagonal crystals (corundum?)



図 33. 直交ニコル (a) 放射状結晶 (b) 放射状結晶をなす角柱の断面
Crossed nicols (a) radiolite (b) cross sections of columns composing a radiolite



図 34. 放射状結晶
Radiolite

(4) アルミナに富んだガラスから析出した準長石類

4.1 アルミナを多量に溶かしシリカがもっと少なくなってきたガラスからは、長石類のかわりに準長石類が析出して来る。

筆者が採集した試料では、耐火物の侵食の程度が進んだ部分からのものには準長石類が多い傾向が見られたが、長石類と準長石類とが混在する場合もしばしばあった。

4.2 図 36 ないし図 40 はブロックのすきまに発生したネフェリン (かすみ石 nepheline $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) である。六角形の図形が特長的である。図 36 は六角柱の断面で、表面に衣をつけて



図 35. 図 34 に示した結晶のX線回折図 (パービエライト?)

X-ray diffraction pattern of crystals such as is shown in Fig. 34 (barbierite?)

表 2. 図 34 に掲げた結晶のX線回折図 (パービエライトと推定される)

X-ray diffraction pattern of crystal as is shown in Fig. 34 (presumed to be barbierite)

4.1 _g Å	w
3.7 _g	w
3.1 _o	s
2.6 _o	w
2.4 _g	w
2.1 _l	w
1.9 _g	w
1.8 _l	m
1.7 _o	m



図 41. ネフェリンのX線回折図

X-ray diffraction patterns of nepheline



図 36. 外核をともなうネフェリン六角柱の断面 (c) 直交ニコル—ネフェリンの外核

Cross sections of hexagonal columns of nepheline with mantles (c) Crossed nicols — mantles of nepheline

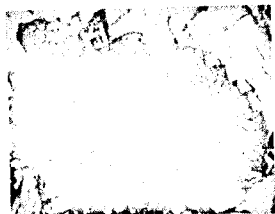


図 37. ネフェリン六角柱の束
Parallel grouping of hexagonal columns of nepheline



図 38. ネフェリンによる六角模様

Hexagonal patterns of nepheline



図 39. 直交ニコル—ネフェリンの短柱の断面の集まり

Crossed nicols — mass of cross sections of short prisms of nepheline

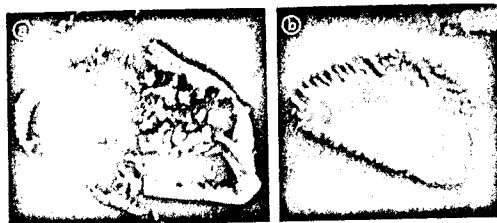


図 42. 直交ニコル—滞留ガラスから発生したネフェリン粒 (b) 表面模様

Crossed nicols — a grain of nepheline which devitrified from stagnant glass (b) surface pattern

いる。衣はネフェリンの微晶とも考えられたが、複屈折が大き目なので、ネフェリン晶出時の残液からの結晶かも知れない。図 37 は六角柱の束であり、図 38 は六角形をよく示している例を掲げた。図 39 は短い六角柱の集合であるが、直交ニコル下なので軸に垂直六角形断面は暗くて見えない。図 40 はかなり大きいネフェリンが残液を包んで骨格状に発達した場合で、薄片の切断方向によっていろいろおもしろい図形を示した。これらのネフェリン試料の代表的なX線回折図を図 41 に掲げた。

ブロックの間に進入したガラスのほかにも、たとえば炉室の一部に滞留してアルミナに富んだガラスからも準長石類が失透した。図 42 の試料はこのようにして発生したネフェリンである。

4.3 図 43 に滞留ガラスから失透したリュサイト (白りゅう石 leucite $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$) を示す。図 44 はブロックの間で発生したリュサイトであって、木の葉形の図形がおもしろい。このようなリュサイトは多量に発生しているのが認められた。

[5] 輝石類

図 45 ないし図 47 に輝石類と推定されたものを示す。緑色に着色しており複屈折は高い。斜消光をするらしいが消光角は大きくない。放射状晶をなすものが多く、個々の形は針状 (図 45 (a), (b)), 平らな柱状 (図 45 (c), (d)), 微細な細い平板状 (図 46) などがある。図 47 は針から成る放射状晶であるが、針が



図 40. 直交ニコル—骨格状に発達したネフェリンのいろいろの断面模様

Crossed nicols — various patterns by cross sections of skeletal nepheline



図 48. 滞留ガラスから発生したリュサイト

Leucite which devitrified from stagnant glass



図 49. 直交ニコル (a) 放射状品 (b) 柱の断面 (c) ほりき状の集合 (d) 柱の集まり

Crossed nicols (a) radiolite (b) cross sections of columns (c) brush-like development (d) mass of columns

無定形に近いので特別な外見を示している。代表的なX線回折図を図 48, 表 3 に示した。すい輝石 (acmite $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$) ではないかと思われるが, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ (人工的には高圧下で

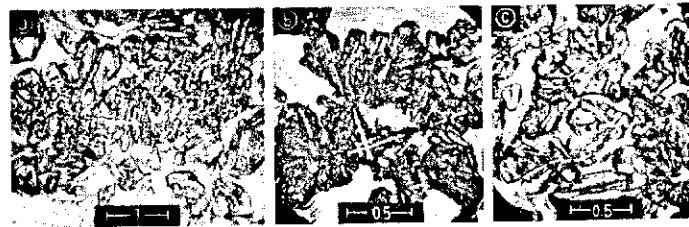


図 44. リュサイトによるいろいろの模様

Various patterns of leucite

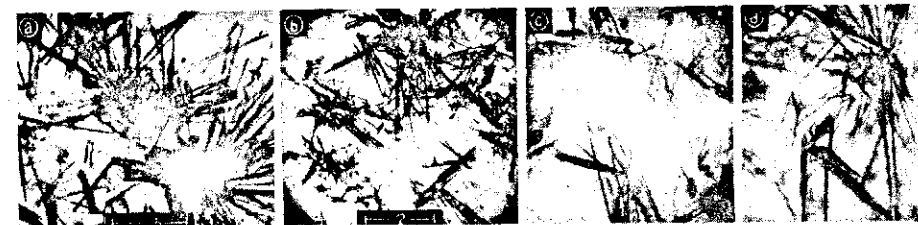


図 45. 緑色の柱状, 針状の輝石類

Columns and needles of green pyroxene

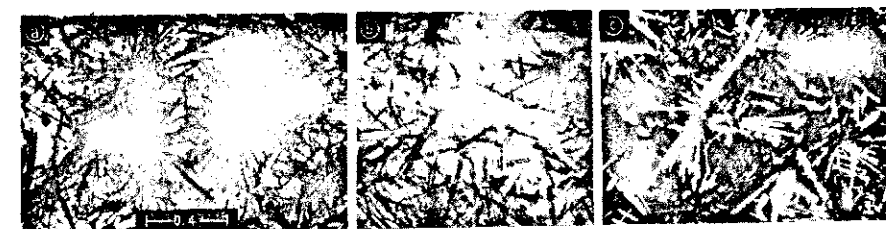


図 46. 緑色の細い平板から成る放射状品 (c) 直交ニコル

Radiolites composed of green, thin lamellar pyroxene



図 47. 無定形の緑色の針から成る放射状品

Radiolite composed of subhedral needles



図 48. 緑色の輝石のX線回折図 (すい輝石?)

X-ray diffraction pattern of green pyroxene (acmite?)

表 3. 緑色の輝石のX線回折図 (すい輝石と推定される)

X-ray diffraction pattern of green pyroxene (presumed to be acmite)

4.0 _A	m
2.9 _B	s
2.4 _C	s
2.1 _D	w
1.7 _E	w
1.5 _F	w
1.4 _G	w
1.3 _H	w

図 50. 図 49 に掲げた結晶のX線回折図 (アルマンダイト?)

X-ray diffraction patterns of crystals shown in Fig.49 (almandite?)

合成れざる) なる輝石を固溶している可能性はあろう。

[6] その他

図 49 に掲げた鉱物は鉄によると思われる緑色の汚染ガラスから晶出したものである。鉱物自体の着色はそれほど強くない。外形は長石類によく似ているが、複屈折が大きくて直交ニコル下では美し

表 4. 図 49 に掲げた結晶のX線回折図 (アルマンダイトと推定される)

X-ray diffraction patterns of crystals shown in Fig.49 (presumed to be almandite)

2.9 _A	m
2.6 _B	m
2.0 _C	w
1.6 _D	w
1.5 _E	w

く見える。鉱物が密集しているにもかかわらず、あまり明りょうな回折図を示さなかった (図 50, 表 4)。それゆえ、確実ではないけれども、アルマンダイト (almandite $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{FeO} \cdot 3\text{SiO}_2$) ではないかと推定した。

[7] むすび

鉛-カリ-ソーダガラスの溶解炉中の生成物から、ガラスおよび多少変質したガラスから失透してきた結晶を集録した。これ以外に、耐火物の侵食生成物などにもいろいろ興味あるものがあつたので、これらは第二報として報告したいと考えている。