

ガラスから晶出した石英結晶の観察

岸 井 貫

(東京芝浦電気株式会社 硝子技術部)

Quartz Crystals in a Devitrified Soda-Lime-Magnesia Glass

By

Toru KISHII

(Glass Engineering Division, Tokyo Shibaura Electric Co., Kawasaki, Japan)

A considerable amount of quartz crystals were found in devitrification products of a soda-lime-magnesia glass used for bulbs of electric lamps or receiving vacuum tubes.

Devitrified specimens of a soda-lime-magnesia glass of the composition: SiO_2 , 67; Na_2O , 19; CaO , 7; MgO , 4; Al_2O_3 , 3 wt.%, which had been repeatedly heated under its liquidus temperature in block joints of a tank furnace in which the glass was melted, were collected during repair of the furnace. Well developed quartz crystals of surface devitrification had an appearance of the high temperature modification. There were several cases of coexistence with one or two of other minerals such as tridymite, devitrite and sodium disilicate as expected from the phase diagram of the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$, two cases of them corresponding to tridymite-devitrite-quartz triple point and devitrite-sodium disilicate-quartz eutectics respectively. Furthermore albite and diopside were observed with quartz in some specimens.

[Received May 10, 1963]

I. は し が き

石英は造岩鉱物として広く存在し、また窯業原料にも多く使われる。特にガラス工業ではガラス原料と耐火物に利用されている。 SiO_2 とアルカリまたはアルカリ土金属の酸化物とを含む成分系では、比較的広い組成域、温度域にわたって石英が晶出する範囲が認められた例が多い^{1)~9)}。実用ガラスからも石英が晶出しようと予想されるが、特別な熱履歴、処理を受けた場合¹⁰⁾¹¹⁾ をのぞけば、実用ガラスからは石英が発生しないとされており¹²⁾¹³⁾、実用ガラスに現われた石英は、すべて原料または耐火物に起因するものであった^{14)~17)}。

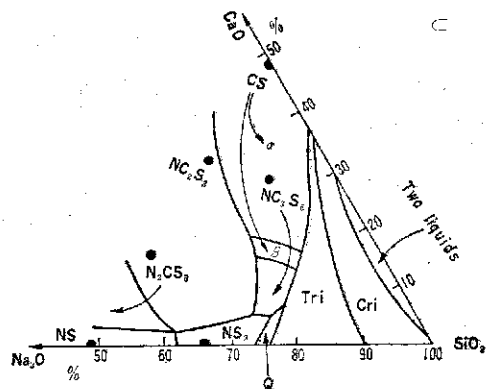
著者は各種ガラスの熔解炉での生成物を観察し、石英がガラスからの晶出物として普通に存在することを見出した¹⁸⁾¹⁹⁾。その後も、かなり興味ある形態や他の鉱物との共生状態を示すものを認めたので報告する。

II. 試 料

観察したガラスは、電球または受信管バルブ用のソーダ石灰 マグネシアガラスで、組成は SiO_2 67, Na_2O 19, CaO 7, MgO 4, Al_2O_3 3 wt. % であった。タンクがで熔融されており、試料は炉の冷間修理の時に集めた。タンクブロックの合わせ目にガラスが進入すると、外面近くで固化し、そのまま1回あるいは数回の操業期間にわたり液相温度以下に保持され、結晶を析出して失透する。試料はこのような失透ガラスであった。

III. 石英の発生状況

$\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系の相図(図-1)によれば、石英は初晶面を持ち、これはまたトリジマイト (SiO_2)、デビトライト ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$)、二珪酸ソーダ ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$) の初晶面と接している。それ故石英は、これらのうちの1または2種類と共に発生、存在しうる。もちろん、観察した石英がすべて初晶として発生したとは言えないが、予想された共生状態がすべて見出されたのは興味深かった。なおそのほかに、透輝石 ($\text{MgO} \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$)、曹長石 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) とも共存した石



Q: Quartz, Tri: Tridymite, Cri: Cristobalite, NC_2S_2 : Devitrite, NS_2 : Sodium disilicate, CS: Wollastonite (α -, β -)

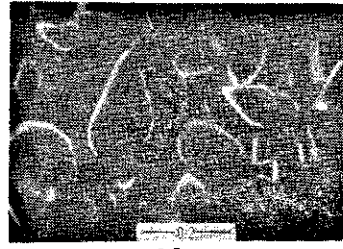
Fig. 1. Phase equilibrium diagram of the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ showing boundary curves (After Morey and Bowen)

英が認められた。

つきに掲げた写真中の尺度は mm を単位とした。

IV. 表面失透

図-2.1~2.14 は表面失透として発生した石英を示す。六角形または菱形の外見を見せている。菱形は双六角錐を側面から見た場合に相当する。これらを直交ニコル下で調べると、表面または輪郭だけが結晶化したものが多く、従って骨格状になりやすい。これは結



2.7



2.8

Fig. 2.7~2.8. Crossed nicols : Surface devitrification—Quartz which crystallized only at the borders of rhombic grains. In Fig. 2.8, bundles of devitrite are also seen. (unit : mm)



2.1



2.2

Fig. 2.1~2.2. Quartz crystals showing rhombic, hexagonal or pebble-like appearance—Surface devitrification (unit : mm)



Fig. 2.9. Crossed nicols : Surface devitrification—Aggregates of massive and minute grains of quartz (unit : mm)



Fig. 2.3. Crossed nicols : Showing skeletal growth—Surface devitrification (unit : mm)

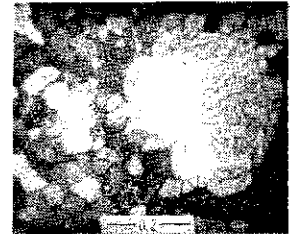


Fig. 2.10. Quartz grain showing complicated surface grooving (unit : mm)



Fig. 2.11. Quartz grains with hexagonal surface patterns (unit : mm)

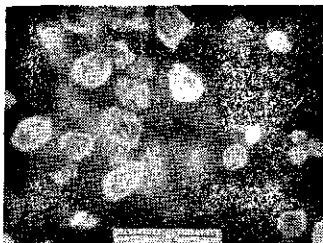


2.4



2.5

Fig. 2.4~2.6. Crossed nicols : Skeletal grains (unit : mm)

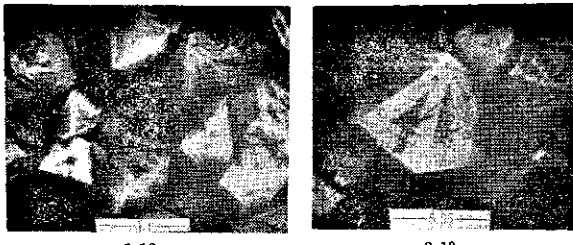


2.6

晶の発達する方向に制限があることが一因であろう。かなり大きく発達したものがあるのが注目される。図-2.14 は針状のデビトライトが石英粒と近接して見出された。これらの石英はすべて側面を欠いており、高温形石英として晶出したと考えられる。

V. トリジマイトとの共生

図-3.1~3.3 はトリジマイトとともに見出された石英の例である。石英は双六角錐形だが、これを横から眺めると菱形よりもむしろ正方形に近く、錐面間の角度が図-2に示したものと違っている。内部まで充実して結晶化しているが、微細な包含物が多いのでごたごたした外見を持つ。直交ニコ



2.12
2.13
Fig. 2.12~2.13. Crossed nicols: Mass of hexagonal and skeletal pyramids—Surface devitrification (unit: mm)

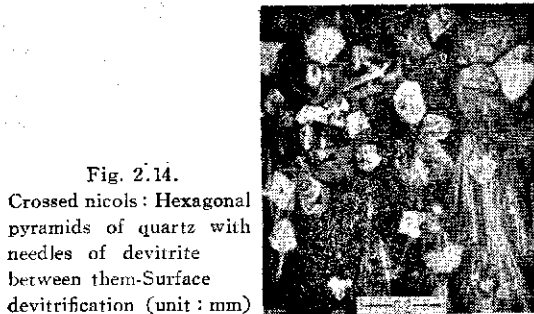


Fig. 2.14. Crossed nicols: Hexagonal pyramids of quartz with needles of devitrite between them—Surface devitrification (unit: mm)



Fig. 3.1. Mass of grains of quartz with tridymite (lath-like aggregates) and devitrite (needles) (unit: mm)

Fig. 3.2. Same as Fig. 3.1—Crossed nicols: Showing tetragonal appearance of quartz grains (unit: mm)

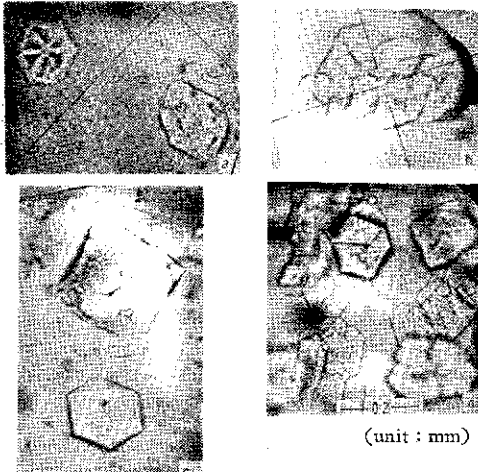


Fig. 3.3. Quartz grains which grew with tridymite—Hexagonal and bipyramidal shapes are seen and some show skeletal structure or surface patterns (unit: mm)

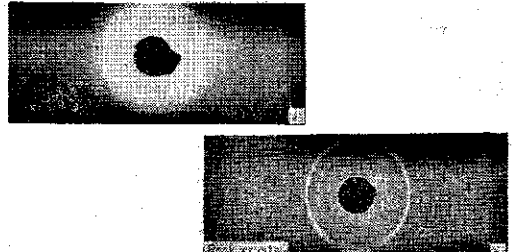


Fig. 3.4. Comparison of X-ray powder diffraction patterns of a) hexagonal bipyramidal crystals shown in Fig. 3.1~3.4 and of b) rock crystal

ル下ではかなり大きい複屈折を示し美しい。このような試料について X 線粉末回折写真をとることができ、石英であることを確認した (図-3.4)。3.35, 1.82, 1.54, 1.375 Å に相当する回折線が明瞭に現われ、2.45, 2.24, 2.13, 1.98, 1.67 Å の線も弱いながら認められた。またこれらのフィルム上での位置は水晶のそれと完全に一致した。

VI. デビトライトとの共生

図-4.1 はデビトライトが密な束となって集まっている所で、その空隙に微小な石英粒が多数群がっていたものである。粒の外見はかなり尖った菱形であった (図-4.2)。通常のソーダ石灰ガラスからデビトライトが晶出すると、残液は $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系に近い組成になり、石英またはトリジマイトの初晶域に達する。このような過程のみが実現すると思われるのは正しくないであろうが、少なくともこの場合は上記の経過をたどったのだとの感を起させる。

図-4.3, 4.4 も石英とデビトライトが混在したもので

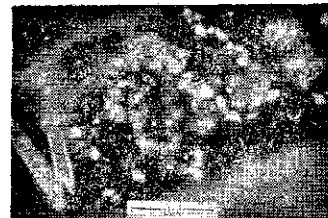


Fig. 4.1. Minute quartz grains which grew in an open space surrounded by bundles of devitrite—Crossed nicols (unit: mm)



Fig. 4.2. Enlarged view of quartz grains shown in Fig. 4.1. indicating rhombic appearance, twinning or grouping (unit: mm)

Fig. 4.3.
Crossed nicols :
Quartz grains inter-
mingled with needles
of devitrite
(unit : mm)

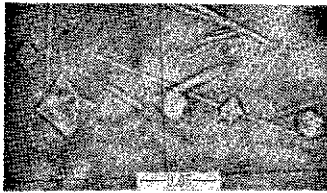


Fig. 4.4.
Bipyramidal quartz
grains with devitrite
(unit : mm)

ある。石英粒は正方形に近い外見を示す双六角錐になっていた。

VII. デビトライト、トリジマイトとの共生

図-5 は石英、デビトライト、トリジマイトの3種の結晶が混在した例である。石英粒の外見は正方形に近い。デビトライト晶出によってガラス残液がトリジマイトの初晶域に達し、その後これら結晶を析出しながら温度降下を続けると石英の晶出を開始するであろう。このような過程に対応する結晶集団をしている点で興味深い。

Fig. 5.
Crossed nicols : Quartz
(grains of tetragonal
appearance), devitrite
(needles) and tridymite
(lath-like aggregate
with low birefringence)
mingled together
(unit : mm)



VIII. 二珪酸ソーダとの共生

図-6 は、石英の微粒が二珪酸ソーダと推定される結晶とともに見出されたものである。後者は細長い平板または角柱形をしており、複屈折は中位、屈折率がガラスに近いため輪郭のコントラストが弱い。これらの点で曹長石によく似ているが、偏光下で伸長が正であることで区別できる。X線回折の結果を合成した二珪酸ソーダ結晶のそれと比べて、上記の推定がある程度確かめられ



Fig. 6.1.
Minute rhombic
grains with sodium
disilicate (plates or
columns with rela-
tively low relief)
(unit : mm)

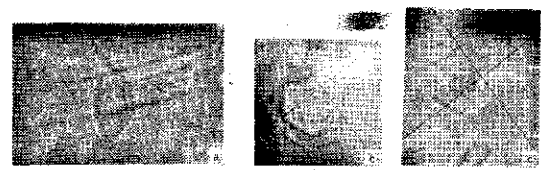
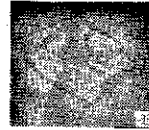


Fig. 6.2. Enlarged view of quartz
grains shown in Fig. 6.1



ている²⁰⁾。

この鉱物の組み合わせが初晶として発生したのならば母液は原ガラスよりややアルカリに富んでいたはずである。炉内では蒸発、飛散、凝縮、拡散などによる激しい物質の移動、偏在化が起きているであろうから、いろいろの予期されない結晶化過程が生じうる。著者の経験では、二珪酸ソーダはタンク炉から多く採集される鉱物である。

IX. デビトライト、二珪酸ソーダとの共生

図-7 は、デビトライト、二珪酸ソーダ、石英が共存した場合を示す。この3種は、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系の共融点(平衡温度 725°C)の構成物として同時に存在しうる。

Fig. 7.
Crossed nicols : Quartz (grains
showing tetragonal or rhombic
appearance), devitrite (bundles
of needles) and sodium disilicate
(birefringent columns) mingled
together—Showing constitution
which corresponds to eutectic
composition of the $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$
system (unit : mm)



X. デビトライト、曹長石との共生

図-8 は、石英、曹長石、デビトライトの3種が混在したものである。曹長石は四辺形の板または長柱の形を



Fig. 8. Crossed nicols : Quartz (Q),
devitrite (d) and albite (a)—Some
crystals of albite show twinning
(unit : mm)

とり、双晶をしている場合も多い。曹長石もタンク炉でしばしば見出される鉱物で、ガラス中の Al_2O_3 や、炉材に原因する Al_2O_3 をもとにして発生するのであろう。

XI. 透輝石との共生

図-9.1~9.3 は透輝石とともに見出された例で、発生時の温度条件のためか無定形のものが多かった。しかし六角形の特長をいくらか残すものもあり、外見、複屈折の大きさなども考えて石英だと推定した。Na₂O-CaO-SiO₂ 系に Al_2O_3 , MgO が加わった時の相平衡はまだ十



Fig. 9.1. Anhedral grains of quartz with diopside (columns or grains showing high relief) (unit: mm)

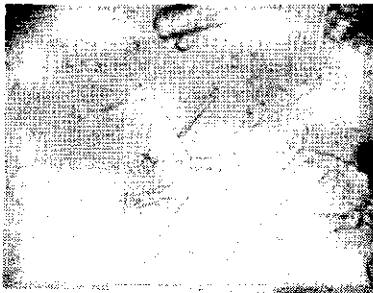


Fig. 9.2. Anhedral grains of quartz, devitrite (needles) and diopside (unit: mm)

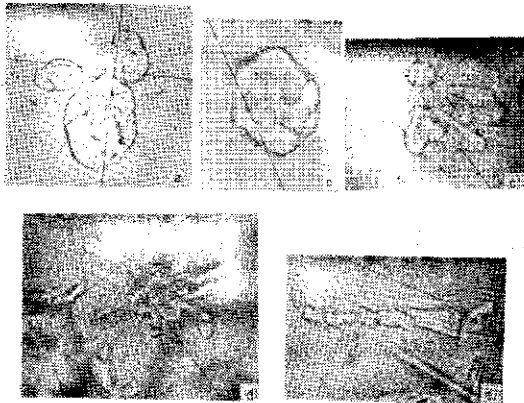


Fig. 9.3. Various anhedral grains of quartz

分研究されていないから、石英晶出時の条件も今のところ推測しえない。

XII. 討 論

石英がしばしば実用ガラスから晶出するにもかかわらず、今まで見出されなかった理由は、その発生する温度が比較的低いので炉内の流れには現われず、従って製品の石ぶつにもならなかったからである。同様に、二硅酸ソーダ、曹長石も多く見出されるが、従来は石ぶつとしては軽視されていた。タンク炉の耐火物の隙間には、低温で長時間保たれたガラスがあって、鉱物発生に関する興味ある資料になる。

石英の外形、たとえば錐面間の角度や頂角に差がある理由は、もちろん発生条件の差に求められようが現在では詳しいことはわからない。外形の変化に富む点で、石英は顕微鏡下で注意を引きやすい。

今まで著者が観察した石英のほとんど全部は、側面のない双六角錐で、高温型の石英として晶出したと考えられるものであった。側面を持つ石英と推定される唯一の例はすでに報告した¹⁹⁾。本報に掲げた無定形のものうちには、低温型として発生したものがあるかも知れないが、結論を得るためにはもっと検討を要するであろう。

引用文献

- 1) G.A. Rankin, F.E. Wright. *Am. J. Sci.*, **39**, 1 (1915)
- 2) G.W. Morey, N.L. Bowen. *J. Phys. Chem.*, **28**, 1167 (1924); *J. Soc. Glass Tech.*, **8**, 226 (1925)
- 3) F.C. Kracek, N.L. Bowen, G.W. Morey. *J. Phys. Chem.*, **33**, 1857 (1929)
- 4) F.C. Kracek. *J. Phys. Chem.*, **34**, 1583, 2641 (1930)
- 5) G.W. Morey, F.C. Kracek, N.L. Bowen. *J. Soc. Glass Tech.*, **14**, 149 (1930); **15**, 57 (1931)
- 6) O.W. Flörke. *Glastech. Ber.*, **32**, 1 (1959)
- 7) A. Dietzel, O.W. Flörke. *Glastech. Ber.*, **28**, 423 (1955)
- 8) J.H. Shulman, E.W. Claffy, R.J. Ginther. *Am. Mineral.*, **34**, 68 (1949)
- 9) G.D. Rieck, J.M. Stevels. *J. Soc. Glass Tech.*, **35**, 284 (1951)
- 10) L.J. Trostel. *Bull. Am. Ceram. Soc.*, **15**, 85 (1936)
- 11) A.Q. Tool, H. Insley. *J. Res. N.B.S.*, **21**, 743 (1938)
- 12) H. Jebens-Marwedel. "Glastechnische Fabrikationsfehler" p. 197 (1959)
- 13) H. Insley. *J. Am. Ceram. Soc.*, **7**, 14 (1924)
- 14) H. Jebens-Marwedel. "Glastechnische Fabrikationsfehler" (1959)
- 15) H.E. Taylor, D.K. Hill. "Identification of Stones in Glass by Physical Methods" (1952)
- 16) M.A. Knight. *Glass Ind.*, **28**, 69, 90 (1947)
- 17) "ガラス工学ハンドブック" p. 414 (1963)
- 18) 岸井 貫. 東芝レビュー, **14**, 1072 (1959)
- 19) 岸井 貫. 東芝レビュー, **15**, 61, 132, 537, 1138 (1960); **16**, 54 (1961)
- 20) 岸井 貫. 窯協研究発表講演集 (1962) 4 月, p. 80

(5/10/63 受付)