

バリウムガラスからの失透結晶

岸 井 貫⁽¹⁾Crystals Produced by Devitrification of Glass
Containing Barium Oxide

By Toru KISHII

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

Crystals produced by devitrification of glass containing BaO (>10%) were microscopically observed. Other constituents of the glass were Na₂O, K₂O, Al₂O₃ (>5% each), refining, fluxing or colouring reagents (<1%) and SiO₂ (residual). The glass was melted in a tank furnace, and samples were obtained during cold repair of the furnace.

Crystals found were quartz, tridymite, nepheline (surface devitrification), feldspar presumed to be closely related to albite, barium disilicate showing various X-ray diffraction patterns and crystalline habits, nepheline or leucite which might be reaction products between glass and refractory materials and last, though not conclusive, barium metasilicate.

〔1〕 は し が き

バリウムガラスの溶解炉で見出した失透結晶について簡単に報告する。ガラスは BaO (>10%), Na₂O, K₂O, Al₂O₃ (それぞれ 5% 以上) となお 1% 以下の少量成分を含み, 他は SiO₂ であった。試料は炉の修理のときに集めた。以下の写真にしるした尺度の単位は mm である。特記しない場合は通常光で見たものである。

〔2〕 失透による鉱物

2.1 石英 (SiO₂)

図1は石英が小柱形結晶(バリウムダイシリケートらしい)とともに散在しているもので, 図2は石英粒を拡大して示した。図3も石英と思われる粒子で小柱形結晶と近接して発生したためか, 表面の食刻や融食によってやや外見が特長的であった。いずれも外形は柱面を欠く双六角すいで, 高温形石英として発生したことを示している。

2.2 トリジマイト (SiO₂)

図4はトリジマイト板の切断面の集合である。板には冷却時の転移にもなる異常収縮のためひび割れ模様ができている。

2.3 ネフェリン (Na₂O·Al₂O₃·2SiO₂)

図5は炉からしみ出したガラスに生じた表面失透で, X線回折でネフェリンであることを確認した。ネフェリンの特長である六角形

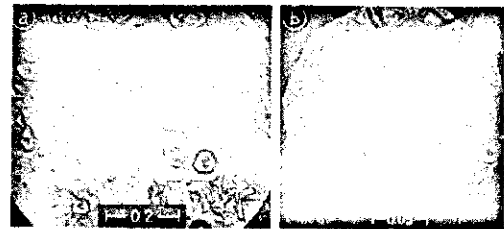


図2. 石英粒
Quartz grains

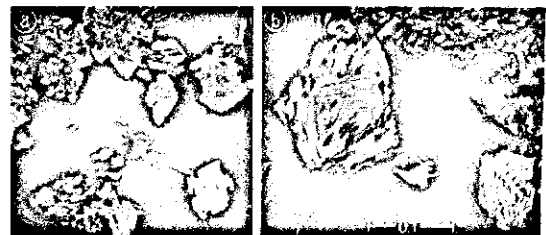


図3. 直交ニコール 食刻を持つ粒(恐らく石英)
Crossed nicols—Grains with etching patterns (presumably quartz)

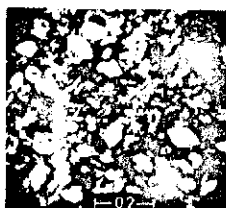


図1. 直交ニコール 小柱形結晶と石英粒(双六角すい)

Crossed nicols—Mass of laths and quartz grains (hexagonal bipyramids)



図4. ひび割れを持つトリジマイト板の集合
Mass of tridymite plates with shattering



図5. 直交ニコール 表面失透(ネフェリン)
Crossed nicols—Surface devitrification (nepheline)

(1) 機材技術部

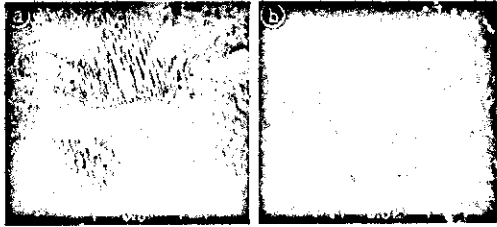


図 6. 直交ニコル ネフェリンの表面模様
Crossed nicols—Surface patterns of nepheline



図 12. バリウムダイシリケートのほうき状発達
(a) 通常光 (b) 直交ニコル
Brush-like developments of barium disilicate
(a) Ordinary light (b) Crossed nicols



図 7. 長石類 (曹長石に近い組成のもの)
Feldspars (closely related to albite)

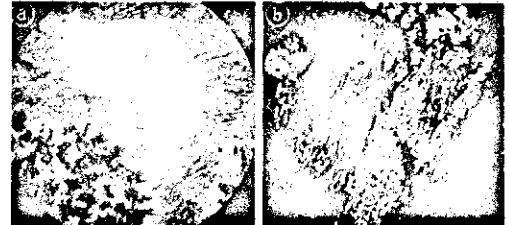


図 13. バリウムダイシリケートのほうき状発達
(b) 直交ニコル
Brush-like developments of barium disilicate
(b) Crossed nicols



図 8. 直交ニコル 長石の大形四角柱および管の集合
Crossed nicols—Mass of massive tetragonal columns and tubes of feldspar



図 9. 直交ニコル (a) くぼんだ端を持つ柱 (b) ひび割れを持つ柱
Crossed nicols—(a) Columns with concave ends, (b) Columns with sectional cracks



図 14. バリウムダイシリケートの樹枝状晶と球晶
Dendrites and dendritic spherulites of barium disilicate



図 10. 直交ニコル 長石類の集合
Crossed nicols—Mass of feldspars



図 11. 直交ニコル 長石類の羽状発達
Crossed nicols—Feather-like developments of feldspar



図 15. バリウムダイシリケートの柱および板のほうき状発達
Brush-like developments of laths and plates of barium disilicate

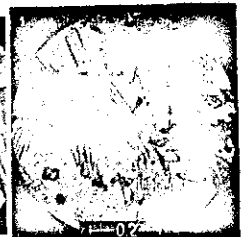


図 16. へき開を持つ板の断面
Cross sections of cleaved plates



図 17. 直交ニコル 食刻を持つバリウムダイシリケートの自形板状結晶

Crossed nicols—Euhedral plate of barium disilicate with etching patterns



図 23. バリウムダイシリケートの大形柱形および管形結晶 (a) 直交ニコル (b) 通常光

Massive laths and tubes of barium disilicate— (a) Crossed nicols (b) Ordinary light



図 24. せんい状の縁を持つ柱形結晶

Laths with fibrous fringes

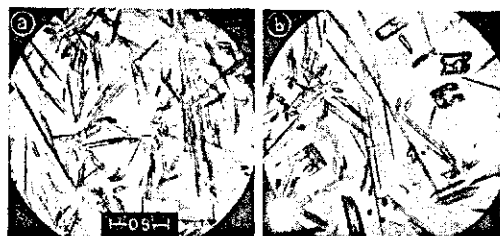


図 18. バリウムダイシリケートの大形柱形および管形結晶の集合

Mass of massive tetragonal laths and tubes of barium disilicate



図 25. せんい状の縁を持つバリウムダイシリケートの粒 (a) 直交ニコル (b), (c) 通常光

Grains of barium disilicate with fibrous fringes— (a) Crossed nicols (b), (c) Ordinary light



図 19. 粒の樹枝状集合 (a) 通常光 (b) 直交ニコル 背景の羽状結晶を示す

Dendritic masses of grains—(a) Ordinary light (b), Crossed nicols.—Showing feather-like crystals in the background



図 26. 直交ニコル 柱形結晶のほうき状発達

Crossed nicols—Radiating development of laths



図 27. 粒とそれらをつなげる柱形結晶

Grains with laths connecting them



図 20. 直交ニコル バリウムダイシリケートの小柱の集合

Crossed nicols—Mass of laths of barium disilicate



図 21. 樹枝状の球晶

Dendritic spherulites



図 22. 直交ニコル バリウムダイシリケートのほうき状発達

Crossed nicols—Brush-like development of barium disilicate

の表面模様が、微細ながら興味深い。

2.4 長石類 (Feldspars)

図7は大形柱形結晶の間をせんい状のものが埋めている。また図8は柱形、管形の結晶が集合しているもので、図9~11も同種類だが晶相が異なる結晶を示した。図7, 8, 10の結晶はたがいに似たX線回折図を示し、曹長石 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) に近いものと推定された。鉱物学的に詳しく調べれば正長石 ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$)、バリウム長石 ($\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) 等と固溶体を作っているかどうかは知れよう。回折図を図32に掲げた。

2.5 バリウムダイシリケート ($\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2$)

図12~18はX線回折によりバリウムダイシリケートと推定された鉱物である。回折図は図33, 34に示すように試料ごとに様子が違う場合があったが、全体として見ると互いに明りょうな類似点があり同一の鉱物だと考えられた。回折図はASTMのデータファイル⁽¹⁾⁽⁴⁾のそれとあまりよくは一致しなかったが、Thomas⁽²⁾の報告によるものに類似していたので、上記のように推定した。図19~27も同じ鉱物であろうと類推した。

晶相とX線回折図とが多様なのは、晶出条件の差のほか、この鉱物に多形があること⁽³⁾、ほかの鉱物を固溶する可能性が推測され

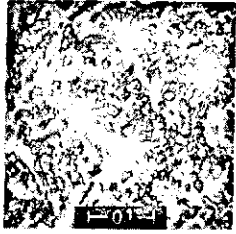


図 28. バリウムシリケートと想われる微粒

Minute grains presumed to be barium metasilicate



図 29. 表面に六角形の模様を持つネフェリンの柱

Columns of nepheline with hexagonal patterns on the surfaces



図 30. 偏光ニコール 層状双晶を示すリュサイト粒の集合

Crossed nicols—Mass of grains of leucite showing lamellar twinning

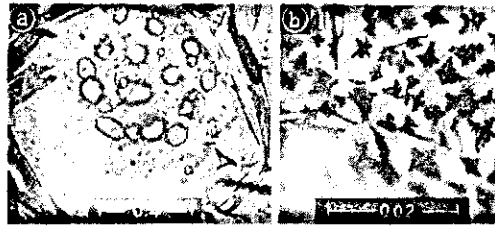


図 31. リュサイトの包含物

Inclusions of leucite

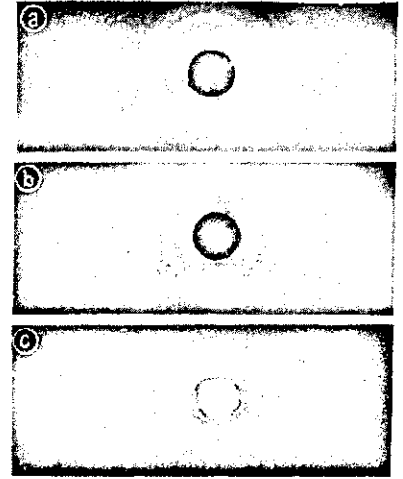


図 33. バリウムダイシリケートと推定される鉱物の回折図 (a) 図 13 に示した結晶 (b), (c) (顕微鏡写真は省略されている)

X-ray diffraction patterns of crystals presumed to be barium disilicate—(a) Crystals shown in Fig.13 (b), (c) (photomicrographs are not shown in the text)

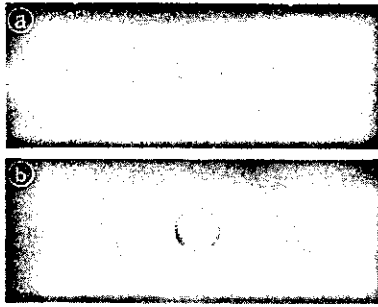


図 32. 長石類の X 線回折図 (a) 図 8 および (b) 図 10 に示した結晶
X-ray diffraction patterns of feldspars—
Crystals shown in (a) Fig. 8 and (b) Fig. 10

ていること^{(6)~(7)}, したがって結晶学的な特性も一定不変ではないこと⁽²⁾等の事実に対応しているのであろう。

2.6 バリウムメタシリケート ($\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$)

図 28 の鉱物は X 線回折図 (図 35) によりバリウムメタシリケートと推定された。この場合には Thomas のデータより ASTM のそれに近い。しかし一致が完全でないだけでなく、このような試料がただ 1 個見出されたに過ぎず、また実用バリウムガラスからの失透としては報告されていないので、多少疑問が持たれる。

2.7 ネフェリンとリュサイト ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$)

図 29 はネフェリン、図 30 はリュサイトである。耐火れんがが間隙にあったので、耐火物を溶かして Al_2O_3 に富んだガラスから発生したものかも知れないが、耐火物は原形を全然止めていない。ネフェリンの表面の六角模様は特長的であり、またリュサイトの層状双晶や、内部の包含物の配列状態 (図 31) 等も文献にしるされたものと全く一致する。ネフェリン、リュサイトの双方とも X 線回折に

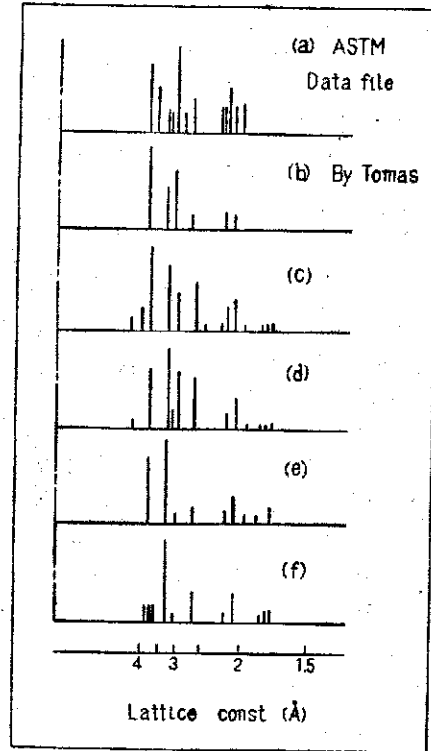


図 34. バリウムダイシリケートと推定される鉱物の回折図の比較 (a), (b) 文献値 (c) 図 13 および (d) 図 15 に示した結晶 (e) 図 36 (b) および (f) 図 36 (c) に掲げた回折図

Comparison of X-ray diffraction patterns of crystals presumed to be barium disilicate—(a), (b) reference values, (c) crystals shown in Fig. 13, (d) crystals shown in Fig. 15, and diffraction patterns shown in (e) Fig. 36 (b) and (f) Fig. 36 (c)

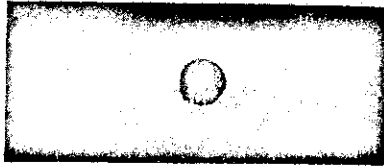


図 35. バリウムメタシリケートと推定される鉱物の (図 28) の回折図

X-ray diffraction pattern of crystals presumed to be barium metasilicate (Fig.28)

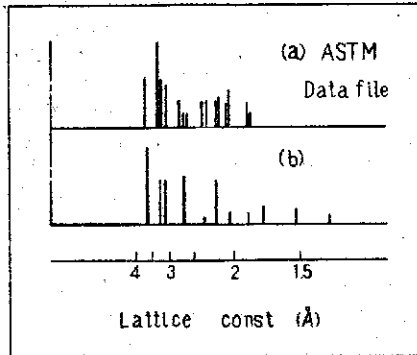


図 36. バリウムメタシリケートと推定される鉱物の回折図の比較 (a) 文献値 (b) 図 28 に示した結晶

Comparison of X-ray diffraction patterns of crystals presumed to be barium metasilicate—(a) reference value, (b) crystals shown in Fig.28

よって確認された。

[3] む す び

失透生成物がガラス製品中に現われると、製品不良の原因になる。本報の観察はこのような場合に鉱物を判定し対策を立てるための参考とする目的で行なった。それゆえ、一応の物質種類の判定の可能性を認めえたことは幸いであった。鉱物学的に調べれば、さらにいろいろと興味ある事実も見出されるであろう。

文 献

- (1) ASTM (American Society for Testing Materials) X-ray Powder Data File
- (2) R. H. Thomas: Phase Equilibrium in a Portion of the Ternary System BaO-Al₂O₃-SiO₂, J. Amer. Cer. Soc., 33 2, p. 35 (1950)
- (3) A. E. Austin: X-ray Diffraction Data for Compounds in Systems Li₂O-SiO₂ and BaO-SiO₂, J. Amer. Cer. Soc., 30 7, p. 218 (1947)
- (4) E. M. Levin, G. M. Ugrinic: The System Barium Oxide-Boric Oxide-Silica, J. Res. N. B. S., 51 1, p. 37 (1953)
- (5) K. S. Roth, E. M. Levin: Polymorphism in Barium Disilicate, Amer. Mineralogist, 44 3-4, p. 452 (1959)
- (6) R. M. Douglas: Crystal Structure of Sanbornite, Ba Si₂O₆: Amer. Mineralogist, 43 5-6, p. 517 (1958)
- (7) N. A. Toropow, F. J. Galachow, I. A. Bondor: Das Zustandsdiagramm des Systems BaO-Al₂O₃-SiO₂, Silikattech., 6 11, p. 459 (1955)