

ソーダ—石灰—苦土ガラスからの失透結晶

岸 井 貫⁽¹⁾

Crystals Produced by Devitrification in a Melting Furnace for a Soda-Lime-Magnesia Glass

By Toru KISHII

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

Crystalline materials produced by devitrification in a glass melting furnace were microscopically observed.

The glass submitted to the experiment was that generally used as bulbs of lamps and tubes, containing SiO_2 , Na_2O , CaO , MgO and Al_2O_3 , and test pieces were taken during the cold repair of the furnace.Crystals were identified mainly by referring reports of forgoing investigators, and in some cases by examining X-ray diffraction patterns. Materials identified were devitrite, β -wollastonite, diopside, albite and plagioclase. Various crystalline habits were also observed.

〔1〕 ま え が き

管球のバルブに用いられるガラスから発生した失透を観察した。類似のガラスは板ガラス、びんガラスとして多く使われていて、失透の研究も行なわれた。結晶は発生した環境によって晶相を変えるから、ここに掲げたものはなんらかの意味で従来の研究をおぎない参考になる点があると思われる。結晶の種類は文献を参照しまたX線回折写真をとって推定したが、なお不十分な点があると思われるさらに詳しい研究の必要を痛感している。

シリカ質の結晶（石英、クリストバライト、トリジマイト）についてはすでに述べたので⁽⁷⁾本報には除いてある。

〔2〕 試 料

ガラスの主成分は SiO_2 , Na_2O , CaO , MgO , Al_2O_3 であり、他の成分は合計 1wt% 以下である。溶解炉はそう窯 (tank furnace) で、ガラスは耐火レンガのブロックを並べて作ったタンク中に保持されて溶解される。試料は炉の冷間修理時に集めた。

ブロック間に進入したガラスに失透が多く、炉から流し出されたガラス中にもいくらか見出された。ガラスの屈折率は 1.52 であった。

〔3〕 観 察 方 法

試料を薄片として顕物顕微鏡で観察した。外形、直消光か斜消光かの別、伸長の正負、輪郭の円りょう度（ガラスとの屈折率の差による）、複屈折の大小等を文献と比較し、なおできるだけX線回折を行なって物質を判定した。文献⁽¹⁾⁽²⁾によれば結晶の性質は表1のとおりである。X線回折の結果を表2に示す。また試料のあった場所を表3に記した。

表1. 失透によって生じた結晶の性質

Properties of crystals produced by devitrification of glasses

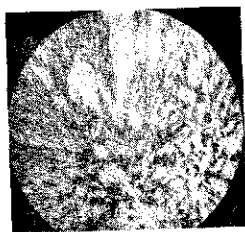
| Crystals | Crystal system | Refractive index | Birefringence | Elongation | Extinction | Crystalline habits |
|---|--|------------------|---------------|----------------------|-------------------------------|---|
| Devitrite $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ | Orthorhombic | 1.564~1.579 | Moderate | + | Parallel | Fan-shaped radiolite, fibrous, prismatic needles, feathery structure |
| β -wollastonite $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ | Mono-clinic | 1.616~1.631 | Moderate | + or - | Parallel or inclined slightly | Prisms, needles, short laths, radiating or spherulitic aggregate |
| Diopside $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ | Mono-clinic | 1.66~1.69 | High | Symmetry or inclined | Inclined up to 44° | Grains of 4 or 8 sides with high relief, subhedral laths and grains, laths show inclined extinction |
| Albite $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ | Triclinic | 1.528~1.538 | Moderate | Inclined 12°~19° | | |
| Plagioclase | (Solid solution of albite and anorthite $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) | | | | | |

表2. 失透結晶に対するX線回折実験結果

Results of X-ray diffraction study on devitrified crystals

| Figure No. | Lattice constants Å | Presumption |
|--|---|-----------------------|
| Fig. 2 (b) | 3.2 ₃ , 3.0 ₆ , 2.9 ₉ , 4.4, 3.8 ₀ , 4.1 ₀ , 2.7 ₃ , 2.6 ₄ , 2.4 ₆ , 1.8 ₀ , 2.0 ₁ , 1.5 ₈ , 1.4 ₈ | Devitrite |
| Fig. 3 (a), (c) | * | Devitrite |
| Fig. 7 Fig. 25 (c) | 2.9 ₁ , 2.2 ₆ , 3.2 ₆ , 3.6 ₅ , 4.2 ₀ , 2.4 ₃ , 2.1 ₃ , 1.9 ₈ , 1.8 ₂ , 1.70 | β -wollastonite |
| Fig. 8 Fig. 25 (d) | 2.8 ₇ , 2.2 ₆ , 2.1 ₆ , 2.3 ₉ , 1.7 ₀ , 1.8 ₀ | do. |
| Devitrification from Mn-glass Fig. 25 (e) | 2.8 ₈ , 3.1 ₈ , 3.4 ₆ , 3.7 ₆ , 3.1 ₆ , 2.1 ₃ , 2.2 ₆ , 2.4 ₃ , 1.6 ₀ , 1.6 ₀ , 1.8 ₁ , 1.4 ₅ , 1.5 ₂ , etc. | do. |
| Fig. 12 (a) Fig. 25 (f) | 3.0 ₀ , 2.5 ₀ , 3.3 ₄ , 1.6 ₄ , 1.4 ₁ , 2.0 ₇ , 2.1 ₈ , 2.3 ₃ | Diopside |
| Fig. 20 Fig. 25 (g) | 3.1 ₀ , 2.5 ₀ , 4.0 ₄ , 3.8 ₂ , 2.9 ₇ , 2.1 ₁ , 1.8 ₂ , 1.5 ₁ | Albite or Plagioclase |
| Fig. 23 (b) Fig. 25 (i) | 3.1 ₁ , 4.0 ₄ , 2.4 ₆ , 3.7 ₆ , 2.9 ₁ , 2.0 ₆ , 1.8 ₀ , 1.4 ₆ , 1.2 ₆ | do. |
| Fig. 22 (d) | 3.1 ₁ , 3.7 ₆ , 4.3, 2.9 ₀ , 2.4 ₄ | do. |
| Fig. 23 (a) Fig. 25 (h) | 3.1 ₀ , 4.0 ₄ , 3.7 ₆ , 2.5 ₀ , 2.1 ₀ , 2.9 ₀ , 2.7 ₈ , 1.4 ₆ , 1.3 ₆ , 1.2 ₆ , 1.2 ₂ | do. |

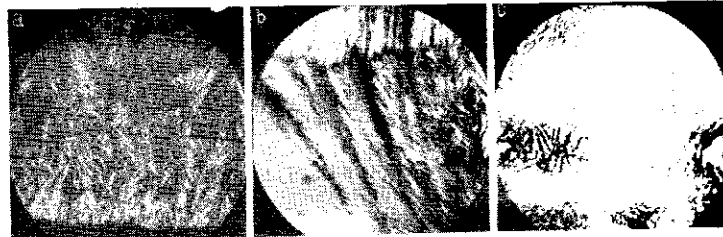
* Though they showed inconclusive patterns, they could be recognized to be identical with that of Fig. 2 b)



0.5

図1. 針状デビトライトの放射状発達 通常光

Radiating growth of needles of devitrite. Ordinary light



0.5

0.5

0.5

図2. 針状デビトライトのほうき状発達 重なった結晶層の (a) 平面, (b) 斜視および (c) 断面図 (a), (b): 直交ニコル, (c): 通常光

Brush-like development of needles of devitrite (a) Plane, (b) inclined and (c) cross sectional views of piling up of crystalline layers (a) and (b): crossed nicols, (c): ordinary light



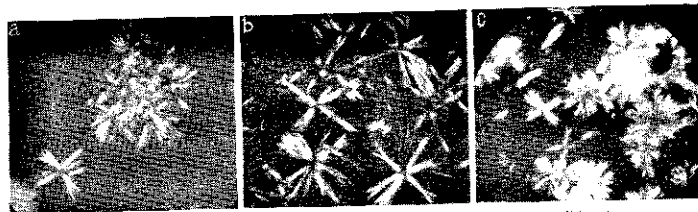
0.5

0.5

0.5

図3. デビトライト (a) ほうき形発達の集まり (b) 羽形発達 (c) せんい状品の重なり 直交ニコル

(a) Mass of brush-like developments, (b) feather-like growth, and (c) pilling up of fibrous growth of devitrite. Crossed nicols



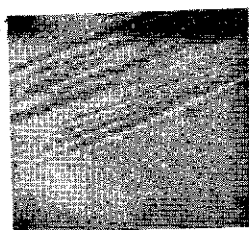
0.2

0.2

0.5

図4. デビトライトによる花べん状模様 直交ニコル

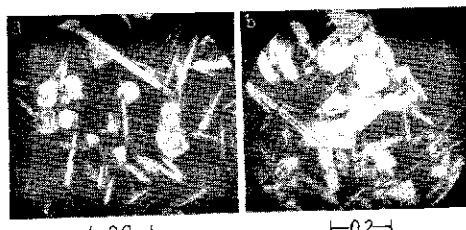
"Flower garden" patterns of devitrite. Crossed nicols



0.02

図5. 軸方向のへき開と枝分れを示すデビトライトの針晶 通常光

Needles of devitrite showing axial groovings and branching. Ordinary light



0.2

0.2

図6. (a) 石英および (b) 四角形結晶 (おそらくそう長石) と共存する針状デビトライト 直交ニコル

Needles of devitrite together with (a) granular quartz and (b) tetragonal (presumably albite) crystals. Crossed nicols

表3. 試料が得られた位置

Locations from which samples were obtained

| Figure No. | Location |
|----------------------------------|---|
| 1, 2, 3a, 3b, 4, 6, 12~16, 18~20 | Spaces between tank blocks of the melting chamber |
| 7, 8, 9, 10, 11, 21~24 | Glasses which offused from the fining chamber |
| 17 | Glasses which stuck near the feeding ends |

[4] デビトライト

デビトライト ($\text{NaO} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$) と推定されるものを図1~図5に示す。針状、せんい状の結晶がほうき形、放射状に配列して特長ある外見を見せている。結晶は比較的太いものでも長さ方向の枝別れやへき開が多く、せんい束状になっていることがある(図5)。簡単にいえば細く短いもの(図4)が低温で、太く長いもの(図1等)

がより高い適温で発達したと思われる。

このガラスの失透ではデビトライトが最多量であって、他の結晶、たとえば石英、そう長石(図6)、透輝石(図12a)ともしばしば共存していた。

[5] β -ウォラストナイト

β -ウォラストナイト ($\beta\text{-CaO} \cdot \text{SiO}_2$) と推定されるものを図7~図11に示す。図7は小柱からなる放射状品である。大きく発達したものは四角形長柱、長さ方向のへき開をもつ板(図8, 9)等になる。これらの両端はしばしばへこみ、時には中空の管となる(図10, 11)。このような管形の発達は他種の失透結晶にもよく見られる。結晶発達時の環境(融液の粘度、イオンの拡散速度等)条件が共通だから、類似した発達をするのであろう。

[6] 透輝石

透輝石 (Diopside $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$) と推定されるものを図12~図17に示す。屈折率が高いため輪郭が明りょうである。両端にすい面をもつ明確な結晶形を見せるものが多い(図12, 13, 16)が、微晶では時に無定形に近くなる(図15, 17)。時には中空管形となり(図14)、双晶、多重晶、放射状品は非常に多い(図15ないし17)。透輝石はデビトライトについて多く存在していた。

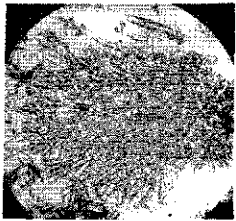
[7] そう長石または斜長石

ここに掲げたものは、たがいに類似したX線回折図形を示した。あるものはガラスと屈折率が近くて通常光下では外形がほとんど見えない(図18~20)が他のものは輪郭が認められる(図21a)。筆者はこれらはいずれもそう長石 (Albite $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) と灰長石 (Anorthite $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) とが固溶してできた斜長石 (Plagioclase) であって、前者はほとんどそう長石に近く、後者はやや灰長石を含むものと推定した。

これらはデビトライト、透輝石としばしば共存し、四角形の平板、台、角柱形をなし、時には双晶、連晶をなして集合する(図21, 22, 23, 24)。角柱の端部はやはりへこんでいることが多い。これらの伸長はいずれも負であった。

[8] 簡単な考察

炉内の低温部分に停留したガラスが失透し、これがガラス製品中に現われると石ぶつとなり、製品の歩止り、品質に悪い影響をあたえる。失透は母体ガラスの履歴を推定し、石ぶつ防止対策の手がかりを示すものとして、実用上の目的からも詳しく研究された⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾。



—0.2—

図 7. β -ウォラストナイト小柱の放射状集合 通常光

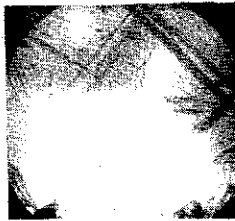
Radiating aggregate of laths of β -wollastonite
Ordinary light



—0.5—

図 8. 板状および柱状晶の集合 (恐らく β -ウォラストナイト) 通常光

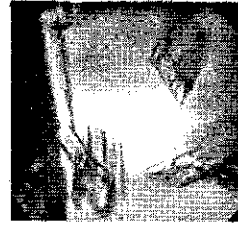
Mass of plates and laths (presumably β -wollastonite) Ordinary light



—0.2—

図 9. 長軸方向へのき開をもつ板晶 通常光

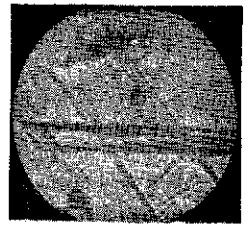
Plates with axial cleavage
Ordinary light



—0.2—

図 10. 四角管形の断面 通常光

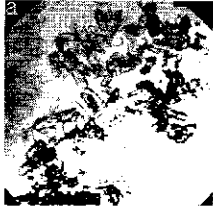
Cross sections of tetragonal tubes
Ordinary light



—0.2—

図 11. β -ウォラストナイトの柱状および矩形結晶、端部の食刻とへこみを示す。通常光

Columnar and rectangular crystals of β -wollastonite, showing etching and grooving patterns at the ends Ordinary light



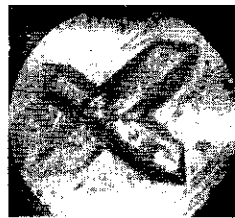
—0.5—

図 12. 透輝石のプリズム形粒子の集合 通常光

Masses of prismatic grains of diopside
Ordinary light



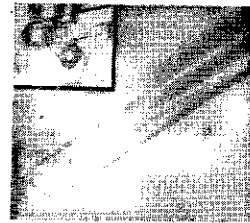
—0.2—



—0.1—

図 13. 透輝石の十字形双晶 背景はデビトライト 通常光

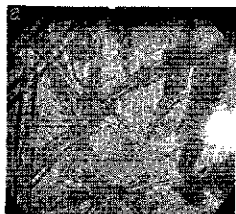
Cruciform twin of diopside
Background: Devitrite
Ordinary light



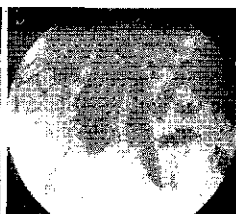
—0.2—

図 14. 中空になっている透輝石 左方は四角形管の断面を示す 通常光

Prism of diopside with cavity
Left: Showing cross section of a tetragonal tube. Ordinary light



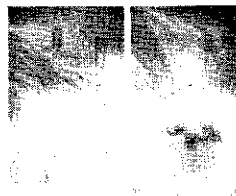
—0.1—



—0.2—

図 15. 透輝石の柱形の放射状発達 あるものは微細な結晶でおおわれている。通常光

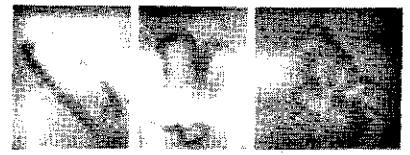
Radiating growth of laths of diopside. Some are covered with minute crystals. Ordinary light



—0.02—

図 16. 透輝石の微晶 通常光

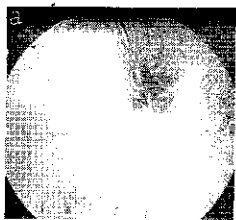
Minute crystals of diopside
Ordinary light



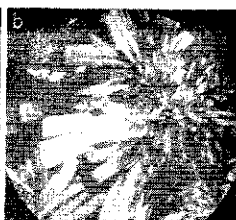
—0.02—

図 17. 透輝石の微細な双晶 通常光

Minute twins and aggregates of diopside. Ordinary light



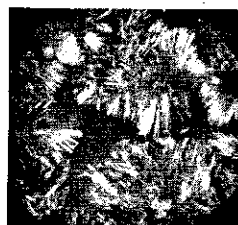
—0.2—



—0.2—

図 18. (a) デビトライトと推定される針状晶の放射状発達 通常光 (b) 直交ニコル下ではそう長石と思われる他種結晶の放射状晶が同心的に現われる。

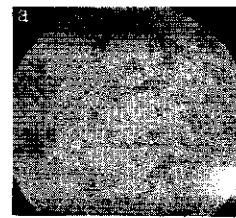
(a) Radiating growth of needle-like crystals (presumably devitrite). Ordinary light
(b) With crossed nicols, concentric radiolite of other material is also seen (presumably albite)



—0.5—

図 19. 放射状晶の集まり 直交ニコル

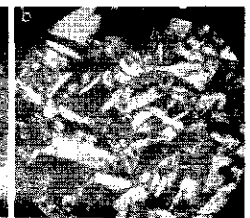
Mass of radiolite.
Crossed nicols



—0.2—

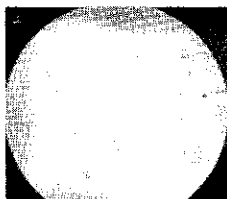
図 20. (a) 散在する透輝石小柱 通常光

(a) Laths of diopside flocking together. Ordinary light

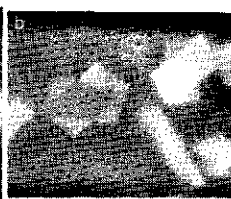


—0.2—

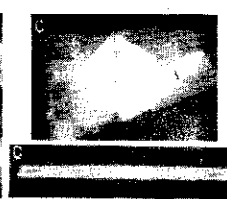
(b) With crossed nicols, tetragonal crystals are also seen.



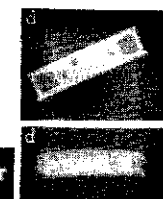
—0.05—



—0.1—



—0.1—



—0.1—

図 21. 四角形板、台、柱形の結晶 恐らく斜長石 板状の双晶と柱形におけるへこんだ端部とがしばしば見られる。

(a) Ordinary light, (b),(c) and (d) crossed nicols
Tetragonal plates, tabulets and columns, presumably plagioclase. Twins of plate-like crystals and concave ends of columns are often seen.

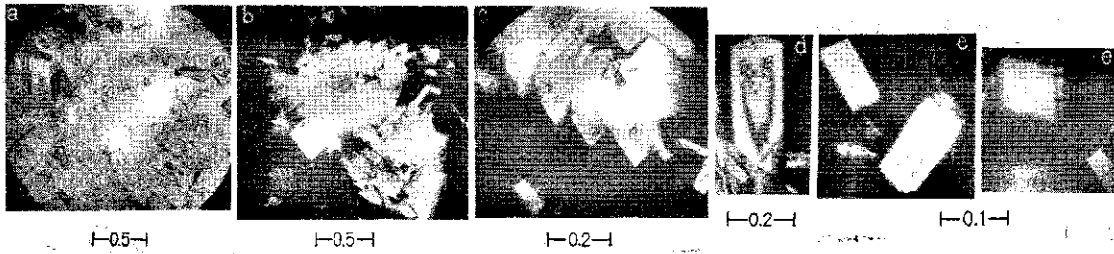


図 22. 四角形板、柱形の集合と重なり合い (a) 通常光、かなり不明りょうな輪かくを示す、(b) 直交ニコル (c) 重なり合いを拡大して示す、(d), (e) 直交ニコル 柱形および板形結晶

Piling up and flocking of tetragonal plates and columns. (a) Ordinary light showing low reliefs (b) Crossed nicols (c) Crossed nicols enlargement showing piling up (d), (e) Crossed nicols columnar and tabular crystals

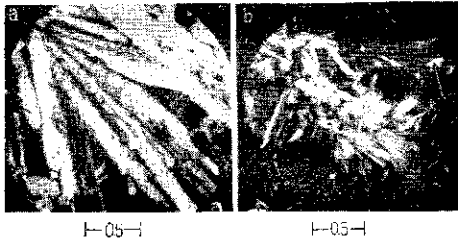


図 23. そう長石あるいは斜長石と推定されるもの各種の晶出 直交ニコル

Various crystalline habits of albite or plagioclase Crossed nicols

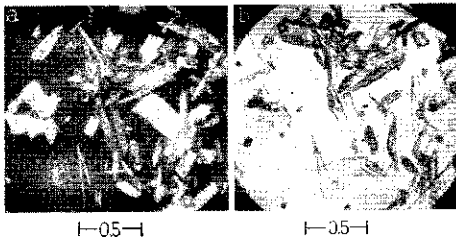


図 24. 前に同じ、 β -ウォラストナイトと推定される結晶とともに集合したものを、後者は通常光 (b) の明りょうな輪かくで区別できる。

ditto. Showing flocking with (presumably) β -wollastonite crystals. Crystals are distinguished with high reliefs under ordinary light ((b)).

本報のような、ブロック間で発達した失透は石ぶつとして現われることは少ない。実際に、このガラス溶解炉では失透ぶつの発生は全然なく、補修時まで失透の存在は注意されなかった。しかし晶相からその温度条件を推定したり、結晶発達過程を想像することは理論的に興味がある。たとえばデビトライトの晶出によって SiO_2 に富んできたガラス残液から石英が、 MgO に富む液から透輝石が発達することは、Morey等の研究結果⁽⁴⁾を参照すると容易にうなずかれる。

斜長石のような Al_2O_3 に富む失透がこのようなガラスから発生する理由はよくわからない。タンクブロックはけい酸アルミナ質およびアルミナ質れんがであるが、これらの構成粒子の残存は全然認められない。この失透がガラス固有のものであるか、あるいは耐火物を溶解して Al_2O_3 に富んだガラスから発生したものかは検討の必要がある。

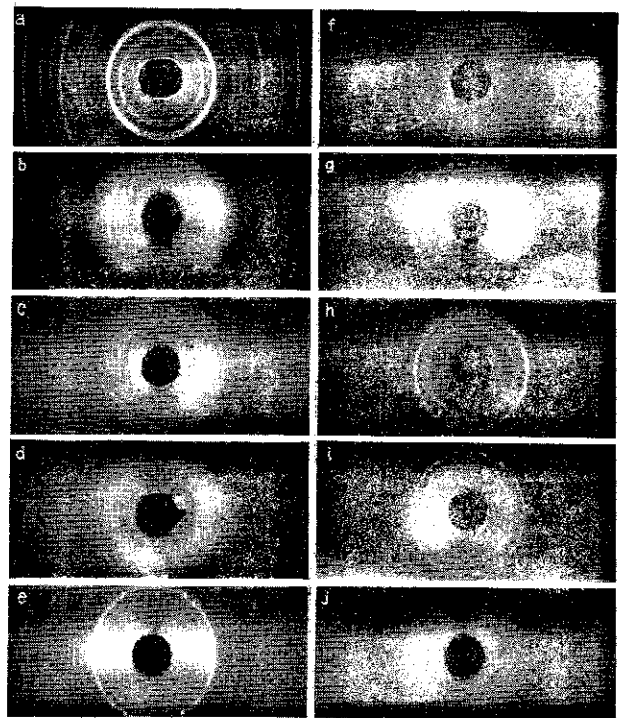
石英、斜長石は実験室的ガラスあるいは相平衡図の研究ではしばしば失透生成物として見出された⁽⁶⁾。実用ガラスではこれらの失透は報告されていないが、その理由としてはこれらが低温で粘度の高いガラス中に発生するので、流動をしないことが考えられよう。

[9] X 線 回 折 図

参考のために特に明りょうに現われた回折図を図 25 に掲げた。

十分に細い棒状に固めなかったものがある。

マンガンガラスからの、 β -ウォラストナイトと推定される結晶の回折線は表 2 の通りで、本報のガラスのそれと比べると強度比にやや差があり、特に大きい格子常数に対応する線を欠いている。現在のところ、他の鉱物 (たとえば透輝石) を固溶する程度が違ってい



(a) 標準試料: 水晶(低温形石英)
(b) ソーダ・石灰・マグネシヤガラスからのデビトライト
(c) 図 7 に示したような β -ウォラストナイトと推定される球晶
(d) β -ウォラストナイトと推定される柱状、板状の結晶
(e) マンガンガラスから失透した β -ウォラストナイトと推定される結晶
(f) 図 12 のような透輝石と推定されるプリズム形粒子
(g) 図 20 に示すような板晶の集合 (そう長石または斜長石)
(h) 図 23 (a) に示した結晶
(i) 図 23 (b) に示した結晶
(j) マンガンガラスから失透したそう長石と推定される結晶

図 25. 種々の失透結晶の X 線回折図

X-ray diffraction patterns of various crystals devitrified from glasses

- (a) Standard sample: Rock-crystal (low quartz)
- (b) Devitrite from soda-lime magnesia glass
- (c) Spherulite presumed to be β -wollastonite such as is shown in Fig. 7
- (d) Laths and plates presumed to be β -wollastonite
- (e) Crystals presumed to be β -wollastonite devitrified form Mn-glass
- (f) Prismatic grains presumed to be diopside such as in shown in Fig. 12
- (g) Mass of plates such as is shown in Fig. 20 (Albite or Plagioclase)
- (h) Crystals shown in Fig. 23 (a)
- (i) Crystals shown in Fig. 23 (b)
- (j) Crystals presumed to be albite from Mn-glass

るためだと解釈しているが、あるいは本報または前報における判定を再検討する必要があるかも知れない。

[10] む す び

本報ではソーダ-石灰-マグネシヤガラスの失透の中、文献を参照して比較的確実に判定できたものを報告した。これら以外にも種々の結晶形を見せる物質が多く見出された。これらはほとんど判定できなかったが、別の機会に報告して御教示を仰ぎたいと考える。

文 献

- (1) M. A. Knight: Glass-Plant Guide to Identification of Stones in Glass, Glass Ind., 28, 2, p. 69 (1947)
- (2) H. E. Taylor, D. K. Hill: The Identification of Stones

in Glass by Physical Methods, The Glass Delegacy of The Univ. of Sheffield (1952)

- (3) 杉江: ガラス結晶の研究, 甲島書林 (1943)
- (4) G. W. Morey, N. L. Bowen: The Ternary System Sodium Metasilicate Calcium Metasilicate-Silica, J. Soc. Glass Tech., 9, p. 226 (1925)
G. W. Morey: The Devitrification of Soda-Lime-Silica Glasses, J. Am. Ceram. Soc., 13, p. 683 (1930)
- (5) G. W. Morey: The Effect of Alumina on the Devitrification of a Soda-Lime-Silica Glass, J. Am. Ceram. Soc., 13, p. 718 (1930)
- (6) 岸井: マンガン着色ガラスの溶解炉に見られる失透および侵食生成物, 東芝レビュー 14, p. 755 (1959)
- (7) 岸井: ガラス溶解炉の失透によるシリカ結晶, 東芝レビュー - 14, p. 1072 (1959)

発 明 と 考 案

真 空 そ う じ 機

考 案 者 篠 原 幹 興

この考案は騒音を少なくし、かつ排気を有効に使用しようとした真空掃除機に関するものであって、真空掃除機の小型化に伴い電動機の回転数が増加したが、このため電動機および送風機の騒音が大きくなった。排気穴の断面積を大きくしてそれを通る空気速度を低下することにより騒音を防止することが考えられるが、排気を利用できない不便がある。この考案は排気穴を大きくするとともに、その部に排気管取付用穴を有するふたを着脱自在に設けたものである。すなわち吸気管(12)の一端を吸引穴(3)に接続し、電動機(5)を回せば吸引部から吸引されるじんあいを含んだ空気は管(12)から集じん袋(4)に至り、そこでじんあいを除去された後掃除機本体の底部を通過して電動送風機により排気穴部(6)から排出される。この場合排気穴は吸気穴よりはるかに大きいから、排出空気の流速は低下し騒音は小さくなる。つぎに排気を利用する場合は図2に示すようにふた(9)を上方に回して排気穴部(6)のわく内にはめ込み、ついで排気管(14)を排気管連結部(11)にさしこむ。しかるときは空気は前述の経路を経た後排気管(14)から噴出し、じんあいを吹き飛ばすことができるばかりでなく、この排気管(14)を金具(15)にさしこむときはこの排気は噴出管(16)から噴出する。したがっておうとつ部あるいはすみの部分等に吸引部(13)をあてると、その部にあるじんあいは噴出管から吹き出す排気により飛散し、ついで吸引部から吸い込まれ、排気管(12)を経て前述の経路を通りじんあいを除去することができる。しかしてこの場合排気穴が小さくても排気管により消音され騒音はほとんど生じない。

このようにこの案によればふた(9)を排気穴部(6)に対し着脱自在としたため、排気を利用して掃除を有効に行ない得る効果がある。
(実用新案第 500889 号) (阿部記)

