

ソーダ-石灰-苦土ガラス からの失透結晶

(第二報)

岸 井 貫⁽¹⁾

Crystals Produced by Devitrification of Soda-Lime-Magnesia Glass (Part 2)

By Toru KISHII

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

As a part of the observation on crystals produced by devitrification of soda-lime-magnesia glass, photomicrographs of various crystals are shown. Identifications have not been concluded even by X-ray diffraction studies, but according to the writer's bold presumption, some of them are pyroxenes of $MgO \cdot SiO_2 \cdot MgO \cdot CaO \cdot 2SiO_2$ series and alkali pyroxenes containing oxide of iron.

Several kinds of minute crystals of unidentified minerals are also shown.

[1] ま え が き

前報⁽¹⁾⁽²⁾において電球バルブ用のソーダ-石灰-苦土ガラスの溶解炉から見出された結晶(石英, クリストパライト, トリジマイト, β -ウォラストナイト, デビトライト, 透輝石, そう長石, 斜長石)について述べた。本報では同じ溶解炉から採集したもののうち、十分に判定できなかった種類を報告する。

[2] 試 料

ガラスは SiO_2 , Na_2O , CaO , MgO , Al_2O_3 を主成分とし、そうよう (tank furnace) で溶解される。試料は炉を補修のため冷却した時に集めた。試料を採集したところを表1に掲げける。X線回折図を図23, 表2にまとめてしめす。結晶のあるものはガラス固有の失透生成物ではなく、耐火物の溶解, 原料物質の偏在等によって組成が変わったガラスから発生したと考え方が適当であろう。写真の

表1. 試料が見出された場所

Places from which samples were obtained

Figure No.	Places from which samples were obtained
1-4	Glasses which flowed over from the refining end
6-11, 12a, 14-18	Spaces between tank blocks of the melting chamber
19, 20	Glasses which stuck near the feeder
21, 22	Glasses which were drained out from the furnace
12b, 13	Uncertain

表2. X線回折試験の結果

Results of X-ray diffraction studies on crystals

Figure No.	Lattice constants Å
1	3.9 ₁ , 3.3 ₂ , 3.2 ₀ , 2.8 ₀ , 2.3 ₀
7, 23(a)	3.1 ₂ , 2.7 ₂ , 2.6 ₂ , 2.4 ₄ , 3.7 ₂ , 1.9 ₂ , 1.5 ₂ , 1.7 ₄ , 1.7 ₀ , 1.4 ₀ , 3.5 ₂
23(b)	2.9 ₂ , 2.8 ₂ , 2.4 ₂ , 2.1 ₀ , 2.0 ₁ , 1.6 ₁ , 1.4 ₂ , 3.9 ₄ , 3.2 ₂
23(c)	2.9 ₂ , 2.8 ₂ , 2.4 ₂ , 3.9 ₂ , 1.6 ₁ , 1.4 ₁ , 1.5 ₀
13, 23(e)	5, 4.7, 4.2 ₄ , 4.0 ₁ , 3.1 ₁ , 2.5 ₇ , 2.3 ₁ , 3.4 ₈ , 1.5 ₇ , 1.6 ₅ , 1.7 ₀

尺度の単位は mm である。

[3] 写真の説明

3.1 輝石類と推定されるもの

ここに掲げた結晶は屈折率と複屈折とが大きく、伸長したものは消光角もかなり大きい。

3.1.1 図1は針状結晶が密集したもので、あるものは緑色に着色する(図2)。酸化鉄を含有すると考えられる。針は四角形断面を持ち、端部は非常に鋭いものが多い。中空管も見られた(図3)。これらの微晶も混在していたが、やはり鋭い先端を持つ(図4)。こ

図23. 各種結晶のX線回折図
X-ray diffraction patterns of various crystals

(a) 透輝石-環状輝石系の輝石と推定される粒状結晶(図7)

Granular crystals presumed to be pyroxene of diopside-enstatite series(Fig. 7)

(b) (a)に同じ

The same as (a)

(c) (a)に同じ

The same as (a)

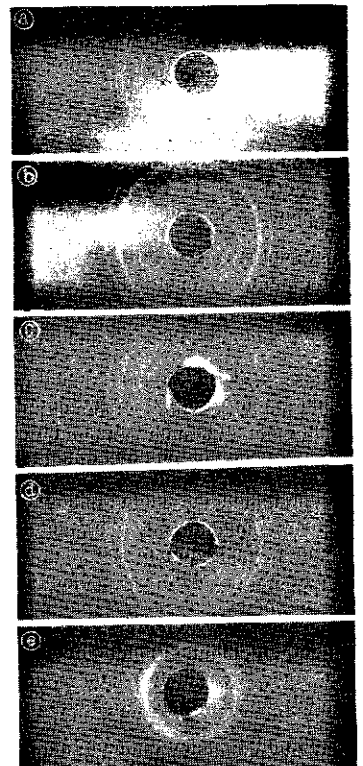
(d) 透輝石

Diopside

(e) 図13に見られる結晶

Crystals shown in Fig. 13

13



(1) 機材技術部

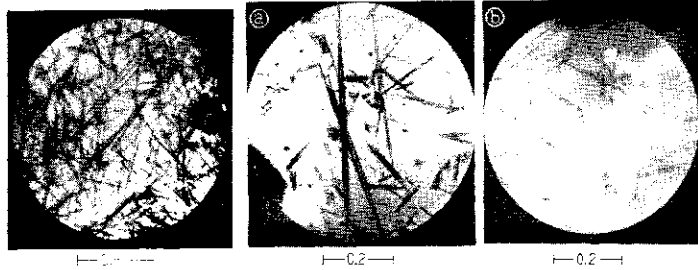


図1. 輝石類の針状品の集合
あるものは酸化鉄のため緑に着色している 通常光
Mass of fine needles
(pyroxene group) Some
are coloured green with
oxide of iron. Ordinary
light

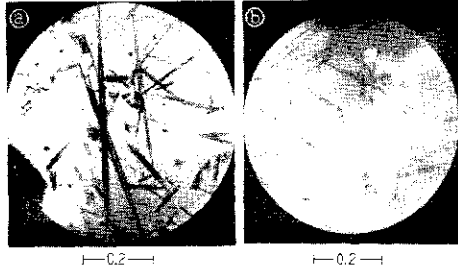


図2. (a) 着色した柱状品 通常光
(b) 着色および無色の柱状品 通常光
(a) Coloured laths. Ordinary light
(b) Coloured laths with colourless
ones. Ordinary light

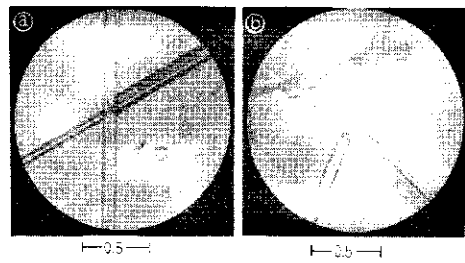


図6. 着色した柱状および板状品 通常光
Coloured laths and plates.
Ordinary light

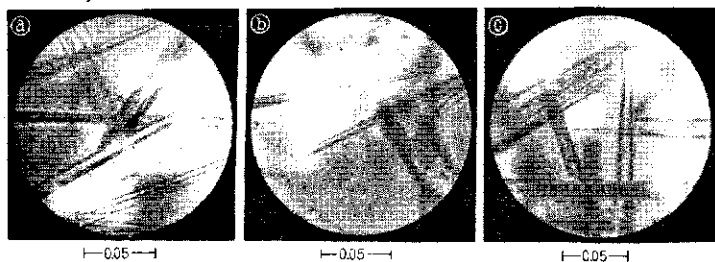


図3. 種種の晶癖, 通常光
(a), (b) 細い針ととがつた先端 (c) 軸方向に走るくぼみまたはへき開 (d), (e) 四角柱および管の断面
Various crystalline habits. Ordinary light.
(a), (b) Fine needles and acute points, (c) Axial cleavage or grooving, (d) and
(e) Cross sections of tetragonal columns and tubes



かに異なる。回折図はがん火輝石 (enstatite $MgO \cdot SiO_2$) にやや近い。おそらく透輝石-がん火輝石系にぞくするものであろう。図11 (a) は粒形に分離せず連結しているもので、原料中の MgO 分が集

中した部分から品出し、この状態から粒形、プリズム状の順序で発達するのではないかと想像される。図11 (b) は粒間にトリジマイトが見られる。

3.1.4 図23 (b), (c) は上記と同様な外見を持つ結晶の回折図で、もっと透輝石に近い組成はんいにぞくするものと考えられる。

3.1.5 図12 に無定形長柱状の輝石を掲げた。無

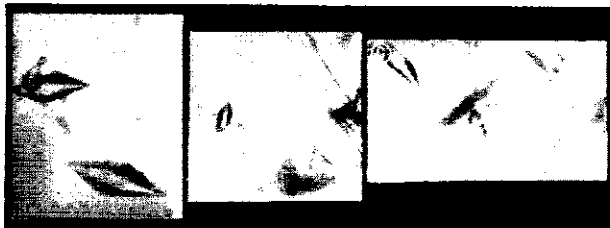


図4. とがつた先端をもつ微結晶 通常光
Minute crystals with acute points.
Ordinary light

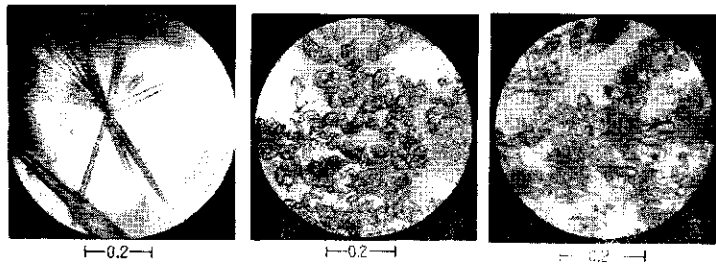


図7. 無定形粒の集合おそらく輝石類 通常光
Mass of anhedral grains
(presumably pyroxene).
Ordinary light

図8. 柱状に発達を始めた無定形粒 通常光
Anhedral grains
commencing prismatic
growth. Ordinary light

の特長からすい輝石 (acmite $Na_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot 4SiO_2$)、エジル輝石 (aegirime: すい輝石-透輝石 $CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ 系の固溶体) 等のアルカリ輝石と推定されるが、X線回折 (表2) によればすい輝石に近い組成はんいのもではない。ただし酸化鉄を含む輝石はなお多種類あるし、透輝石でもかなりとがつた先端をもつものがある (図5)。周囲のガラスも酸化鉄含量が多く緑色であった。酸化鉄はガラスが接触していた耐火物から拡散してきたと思われる。

3.1.2 図6も緑色ガラス中に緑色の柱、板状の結晶が見られたものである。板状結晶も消光角が大きく、輝石類だと考えられる。

3.1.3 図7は無定形の粒状結晶が密集するのを示す。あるものはプリズム状発達を始めており (図8)、またかなり完全に発達したものもある (図9)。しかしいずれも表面は微細な突起でおおわれている (図10)。外見上は透輝石とよく似ているが、X線回折図形 (図23 (a)) は透輝石のそれ (図23 (d)) と明ら

定形であるのは周囲の状況の影響を受けたためで、組成は透輝石あるいはこれとがん火輝石との固溶体に相当し、本質的に異なるものではないと予想される。

3.2 種々の微結晶

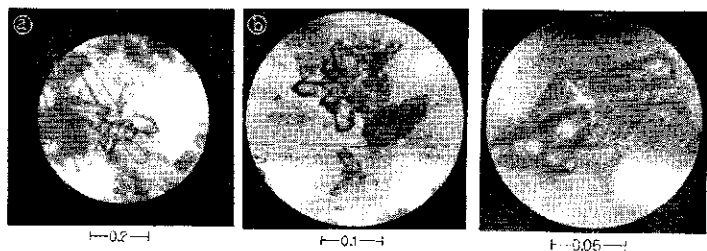


図9. 柱状、放射状発達 通常光
Prismatic or radiating growth.
Ordinary light

図10. 凹凸のある表面をもつ粒子の拡大 通常光
Enlarged view of grains
showing rugged surfaces.
Ordinary light

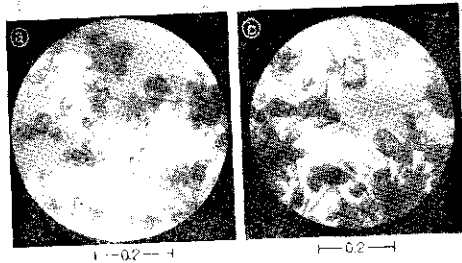


図 11. (a) 無定形で連続した集合体 (b) 中間にトリジマイト板を生じている粒状晶 通常光
(a) Anhedra and joined masses
(b) Grains with plates of tridymite between them Ordinary light

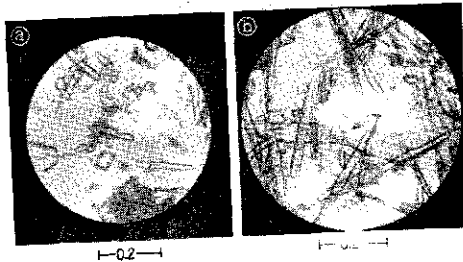


図 12. 無定形の輝石類 通常光
Anhedra pyroxenes. Ordinary light

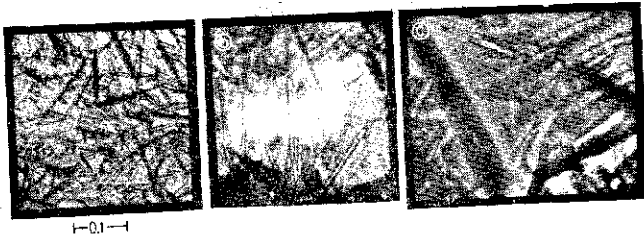


図 13. (a) 板 (陰影をもち無定形 ; おそらくトリジマイト) と小柱の集合 (b) 針状の発達 (c) 小柱の拡大 いずれも通常光
(a) Mass of plates (shadowed and anhedra; presumably tridymite) and laths
(b) Needle-like development
(c) Enlargement of minute laths
(a), (b) and (c) Ordinary light

てトリジマイトと推定される無定形板晶が混入しており、これは図 13(a) に陰影をもつ板として現われている。明りよくな X 線回折図 (図 23c) が得られたが、種類の判定ができなかった。

3.2.2 図 14 はタンクブロック (電鍍アルミナ質) のギャップから採集したガラスで、黄緑色に着色していた。着色は鉄その他の

ここで述べるものは物質を判定することができなかった。外見的な性質を簡単に記しておく。

3.2.1

図 13 は小柱形結晶が密集したものである。屈折率も複屈折も比較的高く、消光角は大きい。あるものは長く発達して針状になる (図 13 (b)). 屈折率がガラスより低く

酸化物が耐火物から進入したためであろう。六角板、針状、小柱状、粒状等の多種類の結晶が見出された (図 15~図 18)。

図 15 は六角板状の結晶で表面に模様刻まれている。屈折率が高い。六方晶系にぞくすると考えられ、図のような姿勢では複屈折が認められない。このような外形はコランダム (corundum α - Al_2O_3) によく似ている。このガラスからコランダムが晶出する可能性はないが、もしコランダムならば Al_2O_3 は耐火物から供給されたのであろう。

図 16 は針状の結晶が小柱形の結晶とともに見られる。どちらも屈折率が高い。針晶は複屈折は中位、直消光に近く伸長は正、小柱形結晶は複屈折が非常に大きく、直消光に近い。

小柱形のも

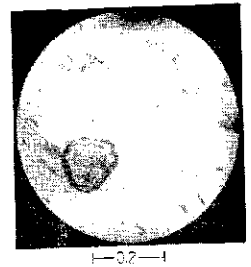


図 14. 多面体、針、小柱形微品の集まり物質は不明、通常光

Mass of polyhedrons, needles and laths. Materials were not identified. Ordinary light.

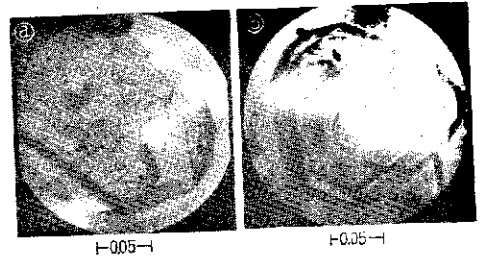


図 15. 表面に刻み模様を持つ六角板 通常光
Hexagonal tabulets with etching patterns on the surfaces. Ordinary light.

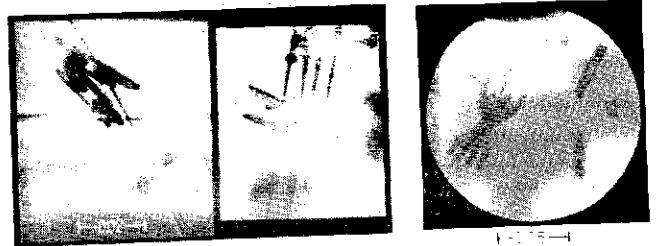


図 16. 針状およびH形小柱状結晶の集合 通常光
Mass of needles and H-shaped laths. Ordinary light

図 17. H形小柱と四本足に発達したものの集合 通常光
H-shaped laths and four-footed aggregate flocking together. Ordinary light

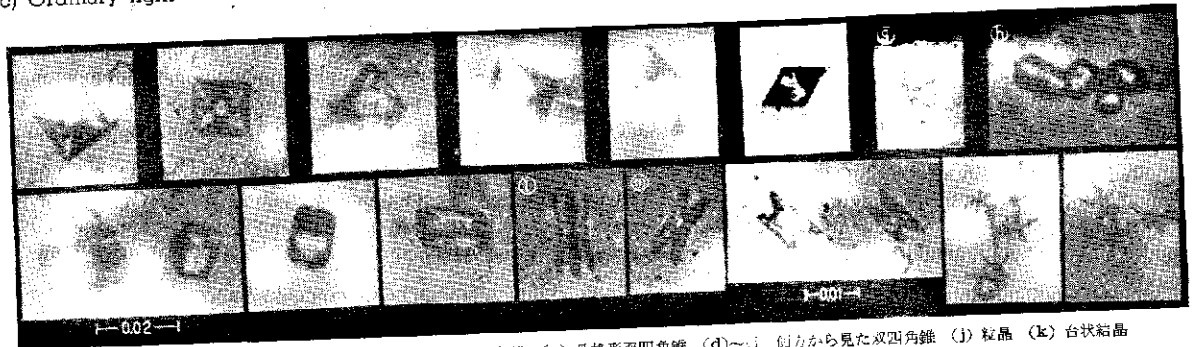


図 18. 種々の微晶 (a), (b) 軸方向から見た双四角錐 (c) 骨格形双四角錐 (d)~(j) 側方から見た双四角錐 (j) 粒晶 (k) 台状結晶 (l)~(n) 四本足の微晶 (o), (p) 星形の集合
Various minute crystals (a), (b) Axial view of tetragonal bipyramids. (c) Skeletal bipyramid. (d)~(j) Side view of tetragonal bipyramids. (h, i) Granular crystals. (j, k) tabular crystals. (l)~(n) four-footed crystals. (o), (p) Star-shaped aggregates

のは大多数が両端に切れこみを持ち、H字形である (図 16, 17, 図 18 (l), (m), (n)). 図 17 のフォーク形のものも四本足で、H字形がやや発達したものであろう。図 18 (o), (p) もおそらく同じもので、

足が中心の胴体に比べて長く伸びたものである。

図 18 (a)~(g) は双四角すい形結晶を示す。屈折率は高い。双四角すいといっても、正方両錐よりは対称の低いものらしく、水平なりょうは多くの場合一平面内にない。複屈折は非常に大きい。図 18 (h), (i) は粒状, (j), (k) は台状に発達したもので複屈折が大きい。

針状のものはムライト (mullite $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) かまたはある種の輝石、小柱状、粒状、双すい形、等の微晶は耐火物に起因する酸化物 (たとえば TiO_2) を含む輝石であろうと推定している。

3.2.3 図 19 はデビトライトに混ざって見出された微晶である。図 19 (a)-(f) は無定形粒子から角が発生しているものである。

角の出方から見れば六回対称軸を持っているらしい。(g)~(j) も形は違うが同様な対称性を示す。(k) は粒子から多くの柱形が放射状に発生しているものである。複屈折は大きく、直消光に近い。

六方晶系にぞくする失透結晶としては α -ウォラストナイト (α -wollastonite α - $CaO \cdot SiO_2$) が知られているが、上記のものは外形からは α -ウォラストナイトとは考えられない。

3.2.4 図 20 もデビトライトとともに見出された。図 20 (a) は小柱形で外形はあまり規則的でない。複屈折は低いか中位と思われ、消光角はかなり大きい。(b) は小柱と樹枝晶に近い塊状結晶とが共存するもの、(c) は塊状晶の拡大である。塊状晶は複屈折は小さい。

3.2.5 図 21 は樹枝晶の集合を示す。屈折率は高く複屈折は小さい。デビトライトとともに見出された。

3.2.6 図 22 は立方形結晶が密集しているものである。複屈折は認められない。立方形が双晶をなし(図 22 (d), (e)), 泡を含むこともある(図 22 (f))。

3.2.5 と 3.2.6 に記した結晶は、炉から取り出されたガラスから採集したもので、原料物質に起因する可能性もある。

[4] 結 言

この種のガラスの失透については現在まで多くの研究があるが、くわしく調べるとなお多種の結晶が見出されるのは意外でもあり興味深い。本報では多くの結晶が不確定のまま掲げられた。この観察を始めた当時はこれらの存在を予期していなかったため、試料採取の量などが不十分で、現在では外形観察以外の調査を行なえないものがある。したがって、顕微鏡写真と簡単な記述とだけを掲げて、一応の結びとしたい。

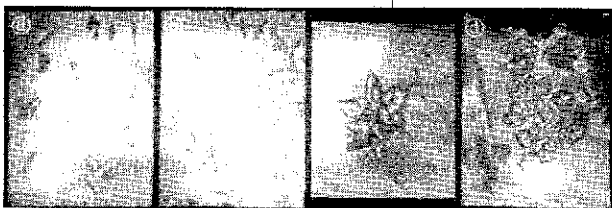


図 20. (a) 小柱の集まり (b) 小柱と樹枝状粒子との集合
(c) 樹枝晶の拡大 (d) 粒子の集まり
(a) Mass of minute laths
(b) Laths and dendritic grains
(c) Enlargement of a dendritic grain
(d) Mass of grains

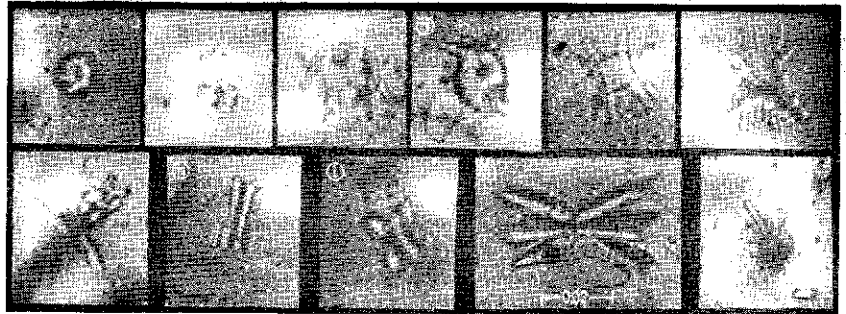


図 19. 各種の六本足の微晶 通常光
(a),(b) 角を出し始めた粒子 (c),(d) 六本足をもつ粒子 (e) 六本足をもつ角柱
(f),(g) 星形分枝 (h)~(j) 六角柱と六角の集合体 (k) 放射状集合
Various six-footed minute crystal. Ordinary light.
(a),(b) Grains beginning to raise their horns. (c),(d) Six-footed grains.
(e) Six-footed column. (f),(g) Stelliform branching. (h)~(j) Hexagonal columns and aggregate. (k) Radiating aggregate



図 21. (a) 小さい樹枝晶の集合 物質は不明 通常光
(b) 背景のせみ状デビトライトとともに散在する樹枝晶
(c) 樹枝晶の拡大
(a) Mass of minute dendrites. Material was not identified. Ordinary light. (b) Dendrites flocking together with fibrous fan-shaped devitrite crystals in the background. (c) Enlargement of dendrites.



図 22. (a),(b) 立方体結晶の集合 物質は不明 通常光
(c) 針状晶とともに散在する (d),(e) 双晶
(f) 泡を含む立方体結晶
(a) and (b) Mass of cubic crystals. Ordinary light
(c) Flocking with needle-like crystals Ordinary light
(d),(e) Twins (f) Cubes containing bubbles

文 献

- (1) 岸井, ガラス溶解炉中の失透によるシリカ結晶, 東芝レビュー, 14 [10] 1072 (1959)
- (2) 岸井, ソーダ-石灰-マグネシヤガラスからの失透結晶, 東芝レビュー, 15, [1] 61 (1960)