

# ガラス溶解炉中の失透によるシリカ結晶

岸 井 貫<sup>(1)</sup>

## Silica Crystals Produced by Devitrification in Glass Melting Furnaces

By Toru Kishii

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

In a melting furnace, when glass is held in temperature range lower than its liquidus temperature for sufficiently long time, the glass is often devitrified by crystallizing out some minerals which are prescribed by glass composition and the temperature. In some cases these crystals come out from the furnace as devitrification stones in glass wares, and in other cases they can be collected during cold repair of the furnace.

In this article, photomicrographs of silica crystals are shown. Glasses concerned were soda-lime-magnesia glass for lamp bulbs, lead-potash-soda glass for tube stems, ampoule glass and soda-borosilicate hard glass, and crystals observed were quartz, cristobalite and tridymite.

Although most of these much resembled to those already reported, some showed interesting crystalline habits, i.e., twins, groupings and coexistence.

### 〔1〕 緒 言

実用ガラスの大部分はけい酸塩ガラスあるいはほうけい酸ガラスであってシリカ  $\text{SiO}_2$  が主成分である。 $\text{SiO}_2$  はまた耐火性で溶解炉の煉瓦としても用いられる。したがってガラスは原料、溶解、成形、使用の各過程において  $\text{SiO}_2$  と密接に関連し、 $\text{SiO}_2$  がガラス状態ではなく結晶として見出されることが多い。本報には筆者がいろいろの機会に採集しあるいは見聞した  $\text{SiO}_2$  結晶を集録した。

$\text{SiO}_2$  は非常に多くの変態を持ち、その一つである低温形石英の良品は水晶として有名である。一方、ガラスでは、その高温で安定な変態であるところのクリストバライト、トリジマイトもしばしば現われる。これらの相平衡関係は多くの研究者によりくわしく調べられ<sup>(4)</sup>、観察されている<sup>(1)(2)(3)</sup>。特に本報と同一内容のものがすでに専門の研究者である Flörke によって発表されているので<sup>(3)</sup>、学問的な点について筆者がつけ加えることはほとんどない。しかし実用上は  $\text{SiO}_2$  結晶はガラスに現われる欠陥の一つの原因で、これらの観察は欠陥の発生する原因を知り対策を立てるため必要であり、本報はそのための参考資料になり得るであろう。

結晶の判定は外観を文献に記述されたものと比べて行なった。ある場合にはX線回折図も撮影したが、主成分を確認するに止めてある。本報に関係あるガラスを表1にあげた。管球ガラスを主とする実用ガラスである。写真に付記した尺度の単位はmmである。

### 〔2〕 ガラスからの失透

ガラスは  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$  等と金属酸化物 ( $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  等) とからなるもので、十分高温においてはこれらは均一な混液となり得る。しかし温度が低下するとこれらはある場合には不混溶性となって2種の液相に分離し、他の場合には固相の結晶を析出していわゆる失透状態となる。析出する物質の組成はガラスの成分と温度とによって相律的に定まる。

実用ガラスは失透の速度が十分小さいように組成がえらばれているから、失透が見られることは稀である。しかし溶解炉中ではある部分が低温となってガラスが長く停滞することがあり、特に耐火レンガの間に入りこんだガラスは炉の長い操業期間を通じて低温に保持され、しばしば失透する。また炉中のガラス表面は金属酸化物の蒸発、原料として装入された物質の偏在等によって組成が変化し失透を生じやすい。これらの失透はガラスにともなって炉外に取り出されていわゆる石ブツとなり、また炉の修理時に採集することもできる。

本報の結晶は上記のようにして集められたものである。

### 〔3〕 ソーダ-石灰-マグネシヤガラスからの失透

図1はB-ガラスの溶解炉から取り出されたガラス塊でβ-ウォラストナイト ( $\beta\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ) の四角板状、柱状の結晶が密集しており、これらの一例を図2に示す。β-ウォラストナイトにともなってシリカ結晶が見られた(図3ないし図19)。

図3ないし図7は石英であって、水晶についてよく知られているように六方晶系に属するので双六角すい形をしばしば示す。図3は単結晶、図4,5は二重、三重の平行連晶である。図6はいわゆる日本式双晶をなす扁平な結晶と見られる。図7は両端に六角すいを持つ六角柱である。なお石英がクリストバライトとともに存在する場合を図19にあげた。

表1. ガラスの種類  
Specification of glasses

Glass	Major constituents*	Principal use
B-glass	$\text{SiO}_2$ , $\text{Na}_2\text{O}$ , $\text{CaO}$ , $\text{MgO}$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$	lamp bulb
P-glass	$\text{SiO}_2$ , $\text{PbO}$ , $\text{K}_2\text{O}$ , $\text{Na}_2\text{O}$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$	stems for incandescent lamp and receiving tube
Ampoule glass	$\text{SiO}_2$ , $\text{B}_2\text{O}_3$ , $\text{BaO}$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Na}_2\text{O}$ , $\text{K}_2\text{O}$	ampoule
D-glass	$\text{SiO}_2$ , $\text{B}_2\text{O}_3$ , $\text{Na}_2\text{O}$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$	pressed ware

\*: >1 wt. %

(1) 機村技術部

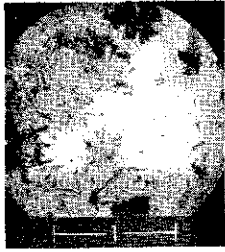


図 1. B-ガラス境中の失透結晶の集まり  
Mass of devitrification crystals in a block of soda-lime-magnesia glass

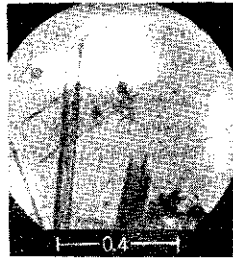


図 2.  $\beta$ -ウォラストナイトの板状および小柱状結晶  
Laminar and columnar crystals of  $\beta$ -wollastonite

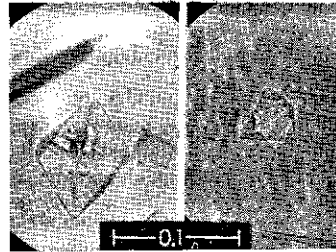


図 3. 石英の単結晶 (双六角錐)  
Single crystals of quartz (hexagonal bipyramids)

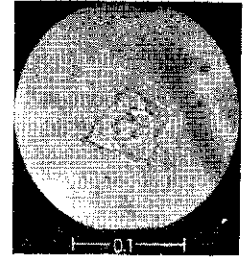


図 4. 石英の平行連晶  
Parallel grouping of quartz

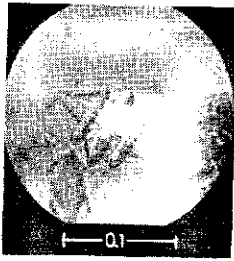


図 5. 石英の平行連晶  
Parallel grouping of quartz

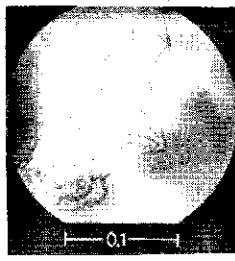


図 6. 石英の日本式双晶  
Twins of quartz

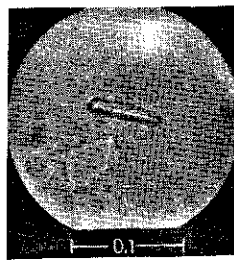


図 7. 石英の六角柱形結晶  
Hexagonal column of quartz crystal

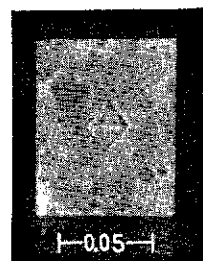
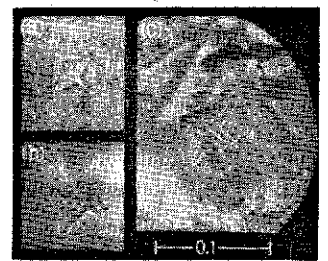


図 8. クリストバライトの微細な八面体結晶  
Minute octahedral crystal of cristobalite



(a) 左上および (b) 左下: 各面のくぼんだ八面体, (c) 右: 樹枝状発達への傾向を示す結晶  
図 9. クリストバライト結晶  
Cristobalite crystals  
(a) upper left and (b) lower left: Octahedrons with concave surfaces, (c) right: Crystal commencing dendritic growth

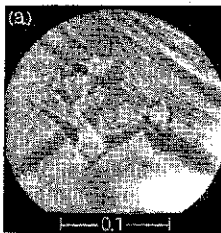


図 10. クリストバライトの双晶あるいは連晶  
Twins or parallel groupings of cristobalite

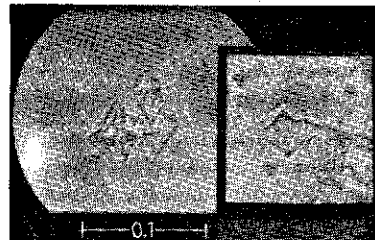
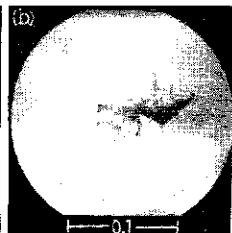


図 11. 樹枝状発達を始めたクリストバライトの連晶  
Grouping of cristobalite crystals commencing dendritic growth

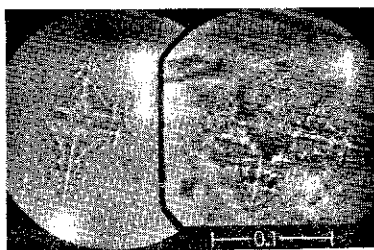


図 12. クリストバライトの骨格形結晶  
Skeletal crystals of cristobalite

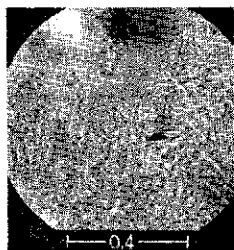


図 13. クリストバライトの樹枝状結晶  
Dendrites of cristobalite

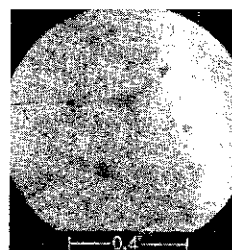


図 14. クリストバライトの微細な樹枝状結晶  
Minute dendrites of cristobalite

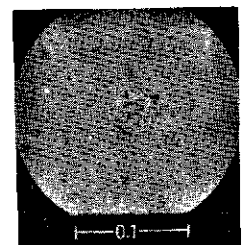
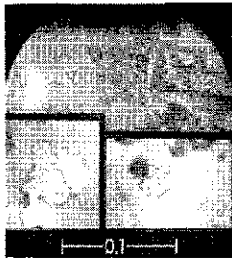


図 15. クリストバライトと推定される八面体結晶  
Octahedral crystal presumed to be cristobalite

図 8 ないし図 16 はクリストバライトである。ただしクリストバライトとトリジマイトとの厳密な区別はかなりむずかしい<sup>(9)</sup>ので、ここでは常識的な意味で判定してある。

クリストバライトの外形は立方晶系に層し、しばしば八面体を作る。これを図 8, 9 に示す。図 8 はほう芽結晶ともいふべき小結晶である。八面体はしばしば各面がへこみ、図 9 (a) のようになる。

クリストバライトは大形の単結晶になりにくく、小結晶が直角に連結して骨格状あるいは樹枝状結晶を作る。これを図 11 ないし図 14 にあげる。図 9 (c) は八面体と樹枝状結晶との中間的なものと思われる。図 15 は珍しい形であるがやはりクリストバライトの八面体結晶と推定される。同様なものが図 18 にトリジマイトにもなって現われている。



左上: 微細な三角形結晶  
左下: 3方向へ発達したもの  
右上: 八面体結晶  
右下: 六角形の外観を示すもの

図 16. クリストバライトの結晶  
Cristobalite crystals

Upper left: Minute trigonal crystal, lower left: Development to three directions, upper right: Octahedral crystals, lower right: Crystal with hexagonal appearance

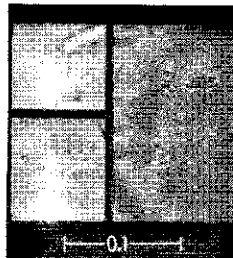


図 17. トリジマイトの板状結晶  
Plate-like crystals of tridymite



図 18. トリジマイトの多重板状結晶  
左下: クリストバライト  
Piling up of tridymite crystals, lower left: cristobalite

クリストバライトが、立方体のりょうに相当する方向に発達した場合、立方体の対角線に相当する方向からながめるとあたかも三対称軸を持つかのように見える。この例は図 16 である。

図 17 ないし図 18 にトリジマイト結晶を示す。六角の樹枝状結晶と六角形平板との間の、種々の変化の段階を現わしている。これは多くの場合、クリストバライトを中間生成物としてトリジマイトができる<sup>(1)(2)(3)</sup>からである。広い平板、多重平板もしばしばある。

図 19 にシリカ結晶が共存している例をあげた。

図 20 は溶解炉の耐火物のつき目に進入して失透したガラスで、針状のデビトライト ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ ) 結晶の間に粒状の石英結晶が散在しているのが見える。このような試料はかなり多く集めることができた。

図 21 は細長い板状の  $\beta$ -ウォラストナイトと樹枝状のクリストバライトとが見られる。図 22 は  $\beta$ -ウォラストナイトとトリジマイトが混在しており、トリジマイトは広い平板で、板に平行に近くながめた場合、黒い影として見える。またこれらは一部にひび割れを生じている。

#### [4] 鉛-カリガラスからの失透

図 23, 24 には P ガラスの溶解炉中の失透が製品にいわゆるブツとして現われたものを示す。この種の失透の特長として、試料薄片では、トリジマイト板の断面が密集して木ズリ (lath) 状に見える。

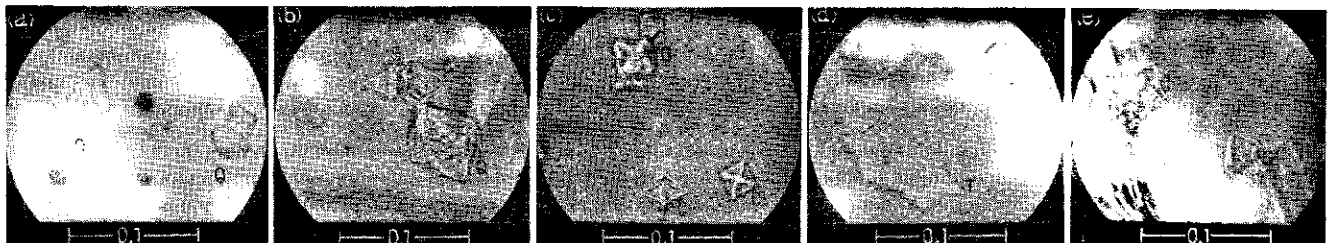


図 19. シリカ結晶の集まり  
Assemblages of silica crystals Q: quartz, C: cristobalite, T: tridymite

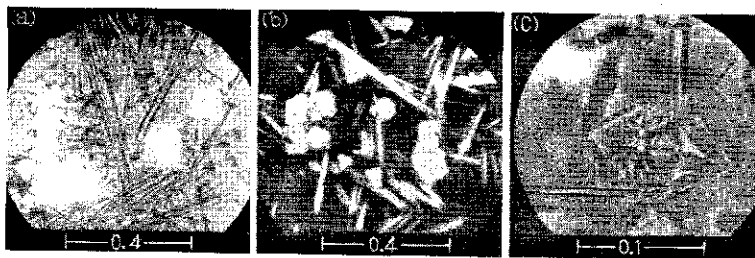


図 20. タンクブロック間隙に見出された失透  
(a) 針状のデビトライトと粒状の石英との集まり (b) 同上, クロスニコル (c) 石英結晶の拡大  
Devitrification found in an opening between tank blocks  
(a) Mass of needle-like crystals of devitrite and granular crystals of quartz, (b) do. crossed nicols, (c) Enlargement of quartz crystal

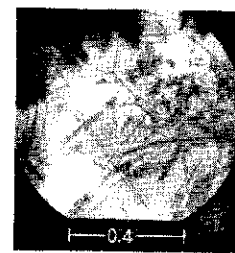


図 21.  $\beta$ -ウォラストナイトと樹枝状クリストバライトとの集まり  
Mass of  $\beta$ -wollastonite crystals and dendrites of cristobalite

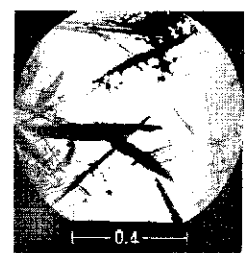


図 22. ウォラストナイトとトリジマイトとの集まり  
Mass of crystals of  $\beta$ -wollastonite and tridymite

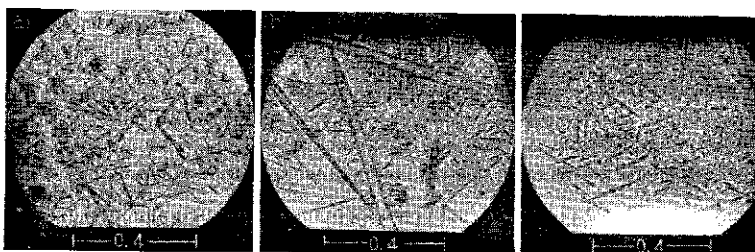


図 23. P-ガラスのトリジマイトの失透  
Tridymite devitrification in a lead-potash-soda glass

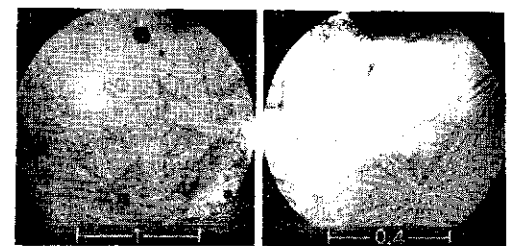


図 24. (a) P-ガラスの表面失透 (b) トリジマイトの拡大  
(a) Surface devitrification of a lead-potash-soda glass, (b) Enlargement of tridymite

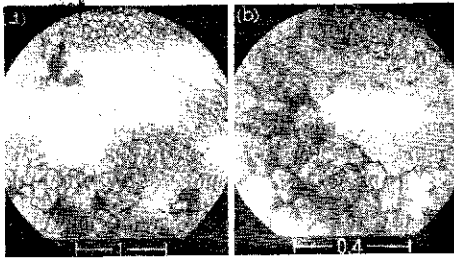


図 25. (a) アンブルガラスのクリストバライトの失透  
(b) 拡大 (クラックを示す)

(a) Cristobalite devitrification of an ampoule glass  
(b) Enlargement (showing minute cracks)

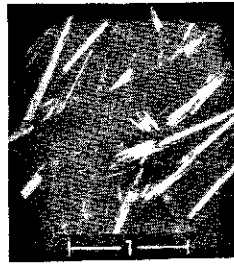


図 26. アンブルガラスのトリジマイトの失透 (クロスニコル)

Tridymite devitrification  
of an ampoule glass  
(crossed nicols)

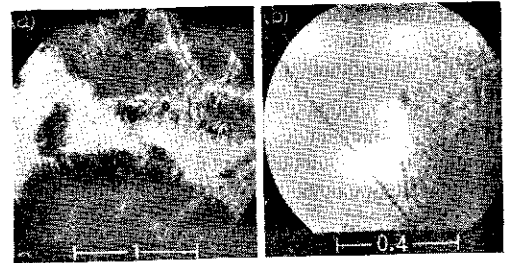


図 27. (a) Dガラスのクリストバライトの失透  
(b) 失透の拡大

(a) Cristobalite devitrification of a  
soda-borosilicate glass  
(b) Enlargement

図 24 はトリジマイトのかなり広い板状結晶を面に垂直に見たものである。

### 〔5〕 アンブル ガラスからの失透

図 25 にアンブルガラスにブツとして現われた失透を示す。クリストバライトであって、全面に細かいひび割れが生じている。これは 250°C 付近で相転移が起こり、体積が急に減少するのともなって発生する。図 26 は〔4〕の場合と同じくトリジマイトが晶出した場合である。

### 〔6〕 ほうけい酸ガラスからの失透

図 27 に D ガラスに現われた失透によるブツを示す。個々の形は判別できないが、ひび割れからクリストバライトと認められる。この種の失透は (SiO<sub>2</sub> 75%, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 15%, Na<sub>2</sub>O 10%, モル比) 付近の組成を持つガラスを 900°C くらいに加熱すると簡単に発生する。しかし実用のほうけい酸ガラスでは Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加等により失透をおさえてあるから、しばしば発生するわけではない。また写真の面に直角な薄片を作るとクリストバライトの樹枝晶が見えることがある。

## 〔7〕 結 言

種々のシリカ結晶について報告した。本報では溶解炉中で発生した失透のみについて述べたが、シリカ質耐火物の侵食、ガラスに加えた熱処理等により発生した結晶については別の機会に報告したいと考える。

## 文 献

- (1) 杉江重誠：ガラス結晶の研究，(1943) 甲鳥書林
- (2) H. E. Taylor and D. K. Hill：The Identification of Stones in Glass by Physical Methods, (1952) The Glass Delegacy of the Univ. of Sheffield.
- (3) O. W. Flörke：Über Kieselsäurekristalle in Gläsern, Gl. Ber., 32, 1, p. 1 (1959)
- (4) 岩井津一：最近のけい酸鉱物に関する知識，窯協誌 65, 12 p. 412C (1957), 66, 1, p. 22C, 66, 5 p. 165C (1958)
- (5) W. L. de Kayser and R. Cypres：Tridymite Formation, Bull. Soc. Franc. Céram., No. 36 p. 29 (1957)