

バルブガラス中の石の結晶学的研究

長岡 為行* 安岡 修一**

Crystallographic Investigation of Stones in Bulb Glass

By Tameyuki Nagaoka and Shūichi Yasuoka
Mobara Works, Hitachi, Ltd.

Abstract

Several years ago, the writers tried to identify the stone in glass, by means of the polarizing microscope and the X-ray diffraction method. By comparison with standard crystalline samples the writers found that the majority of these stones consisted of mullite, quartz, cristobalite and other minerals in crystalline state, which they assumed had come from the refractory material in the glass furnace. Various microscopic photographs and X-ray photographs of these stones are shown on the following pages. The writers also determined the routine method for the identification of the stones during the actual manufacturing process. By the application of this method, it has become possible to make a proper choice of the refractory and the glass melting procedures, which has resulted in the notable improvement of the quality of glass for electron tubes and light bulbs.

〔I〕 緒 言

ガラス工場で通称ブツといわれる、ガラス中の石はその本質不明のため、ガラス工場の技術者を悩ます問題である。文献⁽¹⁾などの調査やその他の状況判断により種々その原因について論議もされ、対策も行われたが、ガラス中の石はあまりにも小さいために化学分析も行い難く、未だガラス中の石が、耐火物の侵蝕されることによつてこれが原因となつて生ずるものか、また調合粉の未溶解残渣物であるのか、または失透（ガラスの結晶化）によるのか、石の本質不明のため、その対策もあまりない状態のようである。

筆者は、たまたま文献の調査中偏光顕微鏡の利用が便利であることを知り⁽²⁾、早速その応用を試みた。ガラス中の石の分類は研究者によりそれぞれ観点が異なるが、外見上より次のように分けることができよう。（第1表）

大体透明な石は調合粉中の珪石粉の溶融不十分のためと考えられ、黒色の石は金属片の混入と考えられているようであるが⁽²⁾、不透明の石（白磁様）に対しては、一般には意見が一致し難いようである。この不透明な石が

* ** 日立製作所茂原工場

第1表 ガラス中の石の外見上の分類表⁽²⁾

Table 1. General Appearance of the Stones in the Glass

透明な石, 不透明な石	着色している石。 無色の石。
無色の石	石の周囲のガラスが着色している石。 石の周囲のガラスが無色である石。

失透に由来するのか、耐火物に由来するのか、または、調合粉の未溶解に由来するのかを調査することとした。本研究は約3年前のものであり、この研究によりつぼ素地および溶解法の改良を促し、爾後の製品は著しく改善されている。

〔II〕 研究の方法

ガラス中の石の中に見出される種々の鉱物の性質は、沢山の書物^{(3)~(7)}が広くとりあつかっている。その一例を第2表（次頁参照）に示す。そして、それらの多くの文献はやはり工場の現場における石についても、こまかく言及し、また、考察もしている。したがつて、ガラス中の石の本質は、単にガラス中の石の中に存在する普通の僅かの鉱物を決定することにほかならない。

第2表 ガラス中の石の鉱物の性質一覽表

No.	名称および組成	結晶系	光学的性質	屈折率	複屈折	伸長方向
1	トリヂマイト SiO ₂	正斜方	二軸性 (+) (大抵一軸性)	$\alpha=1.469$ $\beta=1.47$ $\gamma=1.473$	弱 0.004	負 (-)
2	クリストバライト SiO ₂	正 方	一軸性 (-)	$\epsilon=1.484$ $\omega=1.487$	非常に弱い 0.003	正 (+)
3	ソーダライムガラス	なし	均 質	$n=1.51$	なし	なし
4	カーネギート Na ₂ O, Al ₂ O ₃ , 2SiO ₂	三 斜	二軸性 (-)	$\alpha=1.509$ $\beta=1.514$ $\gamma=1.514$	弱 0.005	なし
5	カナダバルサム	なし	均 質	$n=1.537$	なし	なし
6	ネフェライト Na ₂ O, Al ₂ O ₃ , 2SiO ₂	六 方	一軸性 (-)	$\epsilon=1.536$ $\omega=1.540$	弱 0.004	負 (-)
7	石 英 SiO ₂	六 方	一軸性 (+)	$\omega=1.544$ $\epsilon=1.553$	弱 0.009	なし
8	デビトライト Na ₂ O, 3CaO, 6SiO ₂	正斜方	二軸性 (+)	$\alpha=1.564$ $\beta=1.570$ $\gamma=1.579$	中 0.015	正 (+)
9	擬ウオラストナイト CaO, SiO ₂	普通は単斜	二軸性 (+) (大抵一軸性)	$\alpha=1.610$ $\beta=1.629$ $\gamma=1.631$	非常に強い 0.044	負 (-)
10	β ウオラストナイト CaO, SiO ₂	単 斜	二軸性 (-)	$\alpha=1.616$ $\beta=1.629$ $\gamma=1.631$	中 0.015	正または負 (+) or (-)
11	ム ラ イ ト 3Al ₂ O ₃ , 2SiO ₂	正斜方	二軸性 (+)	$\alpha=1.642$ $\beta=1.644$ $\gamma=1.654$	中 0.012	正 (+)
12	デオプサイト CaO, MgO, 2SiO ₂	単 斜	一軸性 (-)	$\alpha=1.66$ $\beta=1.67$ $\gamma=1.69$	強 0.030	正 (+)
13	コ ラ ン ダ ム α -Al ₂ O ₃	六方菱面体	一軸性 (-)	$\epsilon=1.759$ $\omega=1.767$	弱 0.008	各端が正 (+)
14	デ ル コ ン ZrO ₂ , SiO ₂	正 方	一軸性 (+)	$\omega=1.93$ $\epsilon=1.99$	最 強 0.060	—
15	未溶解粘土	—	—	—	—	—
16	Na ₂ O, 2SiO ₂	正斜方	二軸性 (-)	$\alpha=1.497$ $\gamma=1.508$	中 0.011	—
17	Na ₂ O, SiO ₂	正斜方	二軸性 (-)	$\alpha=1.513$ $\gamma=1.528$	中 0.015	—
18	アルバイト Na ₂ O, Al ₂ O ₃ , 6SiO ₂	三 斜	二軸性 (+)	$\alpha=1.528$ $\beta=1.532$ $\gamma=1.538$	中 0.010	—
19	2Na ₂ O, CaO, 3SiO ₂	—	均 質	$n=1.571$	なし	—
20	アノルサイト CaO, Al ₂ O ₃ , 2SiO ₂	三 斜	二軸性 (-)	$\alpha=1.573$ $\beta=1.579$ $\gamma=1.586$	中 0.013	—
21	Ba ₂ O, 2SiO ₂	正斜方	二軸性 (-)	$\alpha=1.598$ $\gamma=1.620$	や や 強 0.022	負 (-)
22	アンダルサイト Al ₂ O ₃ , SiO ₂	正斜方	二軸性 (-)	$\alpha=1.634$ $\beta=1.638$ $\gamma=1.643$	中 0.011	負 (-)
23	シリマナイト Al ₂ O ₃ , SiO ₂	正斜方	二軸性 (+)	$\alpha=1.659$ $\beta=1.661$ $\gamma=1.680$	や や 強 0.021	正 (+)
24	カイアナイト Al ₂ O ₃ , SiO ₂	三 斜	二軸性 (-)	$\alpha=1.712$ $\beta=1.720$ $\gamma=1.728$	中 0.016	正 (+)

Table 2. Properties of Minerals Found in Stones Occurring in Commercial Glasses

消光位	石の生因	顕微鏡下の形態	他の結晶との特長
直消光	調合粉中の珪石粉(砂), 炉天井からの珪酸の滴, 失透, 珪酸不溶解物	石英の結晶化によるものは, はしの鋭い双晶を示す。失透によるものは, 6面板状で針が短ざくのようにその端縁は見える。松の木型に生長したものは角が 60°をなす。	低い屈折率, 伸長方向(-), 2箇所で消光する。先の鋭つた双晶 60°の角の松の木状結晶。
直消光	石英変成物, 天井からの滴, 失透, 珪酸不溶解物	角が 90°をなす松の木型に生長, 骨格型結晶を示す。針状部は伸長方向(+)双晶のため複屈折はやや弱い。	低い屈折率, 松の木状結晶, 針状形は伸長方向(+), 屈折率 > 1.480 (トリデマイト < 1.480)
暗黒(完全)	—	直交ニコル下では暗黒	—
—	ネフェライトの高温による変成物	多重晶 (直交ニコル下では輝いたのと暗黒との) 薄い部分が交互に見られる	薄片双晶 (Lamellar twims) 屈折率
暗黒(完全)	—	複屈折も形もない。	—
直消光	ソーダガラスあるいはその Vapor が, アルミナ珪酸質の耐火物をおかして出来たもの	針状結晶の位置で消光位を示す。破片のかたまり鋭ピン色板では, 赤と青色を示し, バルサム中では低いうき出しを示す。茶色をおびた Worms はバルサム中では多少うき出したように見える。	伸長方向(-), バルサム中では低いうき出しによりムライトより区別, しばしばコランダム, ムライトと共存す。茶色をおびた Worms 型。
壁間および伸長なし	調合粉(まれには珪石煉瓦)	低いうき出し, 不規則な粒劈開なし, 鋭紫色板で種々の色を示す。	一般に見られるもの。 屈折率低いうき出し。
直消光	ソーダ石灰ガラスの失透	扇のように放射状形, 伸長方向(+)の典型的針状。しばしばウオラストナイト, トリジエイトと共存する。	羽状形, 屈折率と伸長方向
直消光	1,180°C 以上において CaO, SiO ₂ の熱力学的に安定な状態にあるものガラスの失透	特に複屈折の低い 6面板状の短ざくや針状の場合, 伸長方向(-)そして複屈折が強い。	伸長方向の符号により β 型と区別。屈折率によりトリデマイトとコランダムと区別。
直消光	1,180°C 以下での CaOSiO ₂ の安定なかたち, 失透, デビイトライトがしばしば共存する	プリズム形, 針状短い短ざく形は伸長方向(+)で複屈折は低い。放射した翼状または小塊のかたまりのようにも見える。	伸長方向の符号により α 型と区別。短柵型は普通, 直消光する。
直消光	ソーダガラスがアルミナシリケート耐火物をおかしたもののシリマナイト耐火物の拡浸	針状が短ざく形強いうき出しと中間程度の複屈折をもち伸長方向正。	伸長方向の符号によりネフェライトと区別。しばしばコランダムとネフェライトが共存する。
対象斜消光 37°~44°	ドロマイトを使つたガラスの失透 (MgO の % が低い場合に多い)	4~8 辺の粒子, 明瞭なうき出しと強い複屈折がある短ざく形は消光位を示す。	短柵形は斜消光と高い複屈折を示す。 Subhedral grains
結晶外縁で直消光	ガラスがアルミナ耐火物またはアルミナシリケート耐火物をおかしたもの	非常に高い複屈折を示す。高い屈折率の 6 角板状伸長方向(+), Cr ₂ O ₃ を含むと緑色を呈す。正確なかたちものはガラスの溶解不十分のため浸しよくされた。不規則な形のものに耐火物ブロックから来たもの。	高い屈折率, 六角形, ムライト ネフェライトがしばしば共存する。
直消光	ZrO ₂ 耐火物の侵しよくされたもの失透が伴う	特に高い屈折率と複屈折を示す。きれいな松の木状を示す。	最も高い屈折率(この表中)色が特長。
—	粘土質耐火物の浸蝕されたもの	球状の半正白色のかたまり。しばしばコランダムムライトやネフェイトを縁につけている。	結晶が縁についた丸い半正白色のかたまり。
直消光	ソーダ石灰ガラスの失透	針状	屈折率, 中間程度の屈折率。
直消光	ソーダ石灰ガラスの失透	板または針状	屈折率, 中間程度の屈折率。
斜消光 12°~19°	調合粉中の長石の未溶解	重晶, 三方向の劈開がある。(アルサイト参照)	双晶, アルサイトより低い屈折率と小さい消光角。
直消光	失透	複屈折なし。	複屈折なし。屈折率。
斜消光 51°~70°	調合粉中の長石の未溶解	アルサイトのごとき双晶。	双晶, アルサイト(ソーダ長石)より高い屈折率と大きな消光角。
直消光	BaO と接触したガラスの失透例えばバリウム耐火物の天井	ダイヤモンド型結晶。放射したせんい状。	複屈折, 屈折率, 伸長方向の符号。
直消光または対称消光	アンダルサイト耐火物のおかされたもの	ネフェライトが縁に若干つく。ムライトに若干変成す。伸長方向(-)	伸長方向の符号でムライトと区別。
直消光	シリマナイト耐火物のおかされたものカレットの汚れによる砂	直消光。伸長方向(+) ネフェライトかアンダルサイトのようにムライトが縁につく。	伸長方向の符号, 屈折率, 複屈折によりアンダルサイトと区別。
斜消光 30°以上	カイアナイトやシリマナイト耐火物のおかされたもの, カレットの汚れ砂	斜消光。 上の 2 つより高い屈折率を有する。	消光位と屈折率によりアンダルサイト, シリマナイト, ムライト区別。

第 3 表 ガラス中の石の明細表 Table 3. Details of the Stones in the Glass

ガラスの名称	ソーダ石灰ガラス			鉛ガラス	硬質ガラス		
ガラスの成分	SiO ₂ 72% Na ₂ O+K ₂ O 20% MgO+CaO 8%			SiO ₂ 58% Na ₂ O +K ₂ O 12% PbO 30%	SiO ₂ Na ₂ O+K ₂ O B ₂ O ₃		
試料番号	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7
試料採取年月日	26-2-20	26-2-20	26-2-20	26-2-20	26-2-20	27-1-18	27-1-18
使用するつぼ	A社製	A社製	A社製	A社製	A社製	I社製	I社製
附属耐火物	A社製	A社製	A社製	A社製	A社製	A社製	A社製
炉の番号	III号炉	III号炉	III号炉	III号炉	III号炉	I号炉	I号炉
るつぼの位置	No. 2	No. 3	No. 3	No. 4	No. 8	No. 1	No. 1
ガラスの膨脹率	107	107	107	107	93	49	49
石の色相	白	白	白	白	白	白	白
その他	白磁様	白磁様	白磁様	白磁様	白磁様	(珪石粒の集合し たように見る)	(珪石粒の集合し たように見る)

(1) 試料

ガラス中の石はその生成条件によつて現われ方が多少異つている⁽²⁾⁽⁶⁾ばかりでなく、溶融されるガラスの組成によつても生ずるガラスの石は異なるから(ガラスの石のためばかりではないが)ガラス工場ではつぎに示す事項をガラスの石につき調査し記録している。

(A) 石の発生箇所

炉の番号, るつぼの番号, るつぼ浮輪などのガラス溶融用耐火物のメーカー, ガラスの名称。

(B) 炉の温度

ガラスの溶融時間中の炉温およびるつぼ内の温度。

(C) 石の外観

- (a) 石の色相。
- (b) 大きさ。
- (c) 石の周囲のガラスの状態および色相。
- (d) その他。

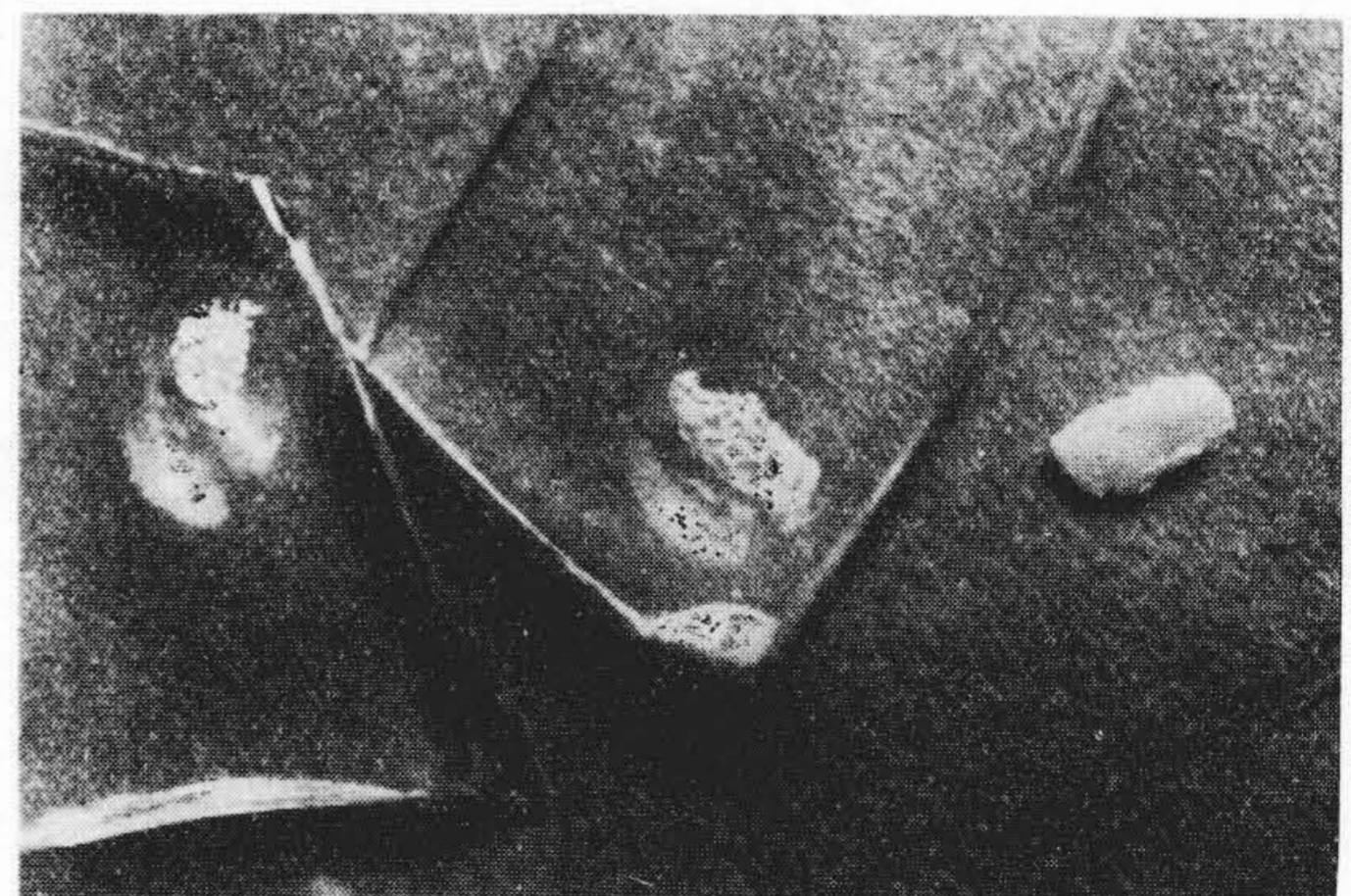
本報で報告するガラス中の石は第1図にも示すごとく, おもに白色不透明の石であり, その明細と溶解ガラスの成分を第3表に示す。かくしてえられた石は, その周囲のガラスをできるだけ除去し, 偏光顕微鏡用薄片の試料として作り上げ, また多少大きめの石は二つに割つて, 一つは顕微鏡で, 他はX線粉末写真解析の試料とした。

(2) 偏光顕微鏡 (鉱物または岩石顕微鏡ともいう) について

この理論および詳細な使用法は文献⁽⁷⁾⁽⁸⁾⁽⁹⁾も多いことであるから省略する。

〔III〕 研究の結果と考察

ガラス中の石の薄片の偏光顕微鏡写真を第2図より第9図に, また第12図および第4表にX線粉末写真およびその面間距離を示す。



第1図 ガラスの石 (×2.5)
Fig.1. Stones in Glass (×2.5)

(1) ガラス中の石の偏光顕微鏡観察

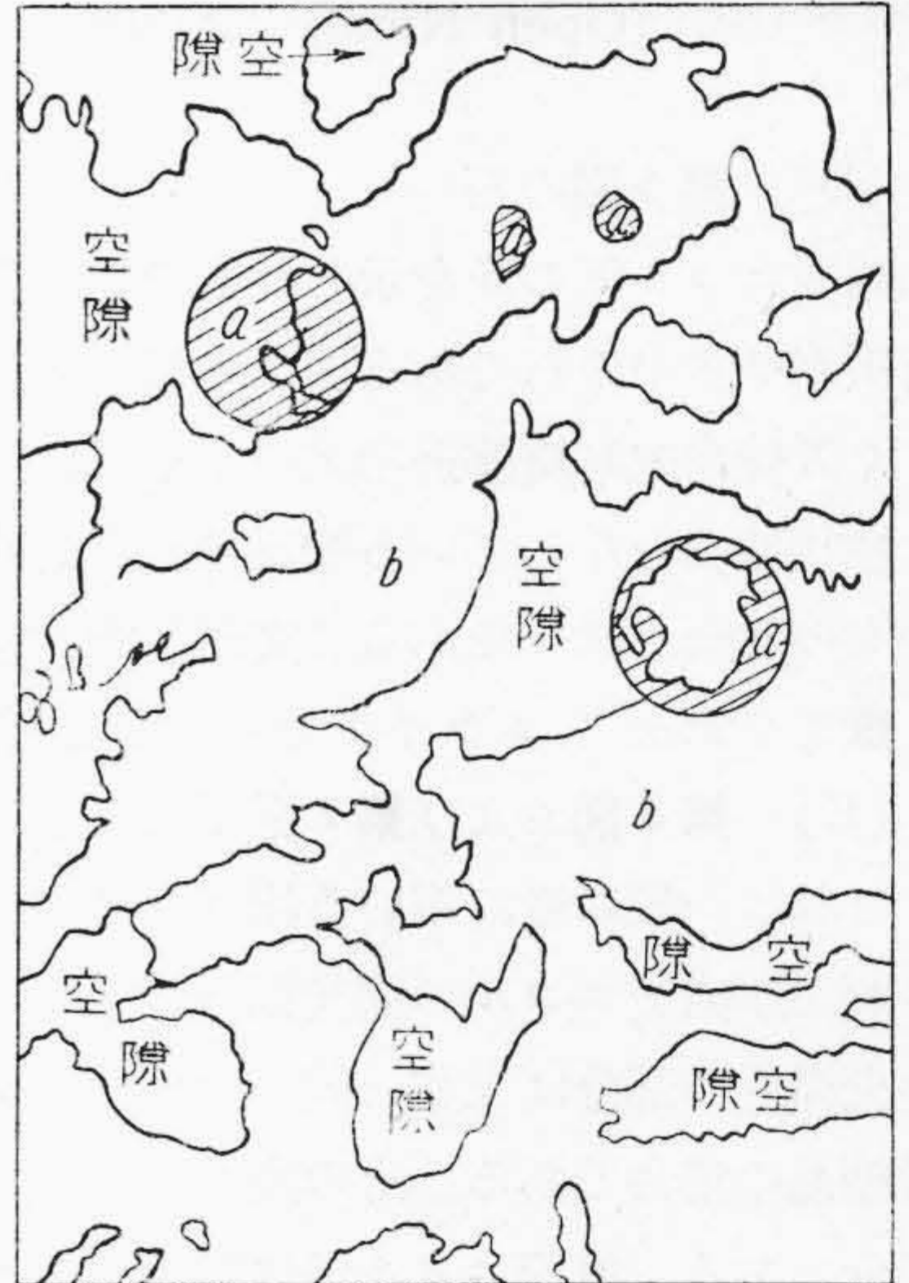
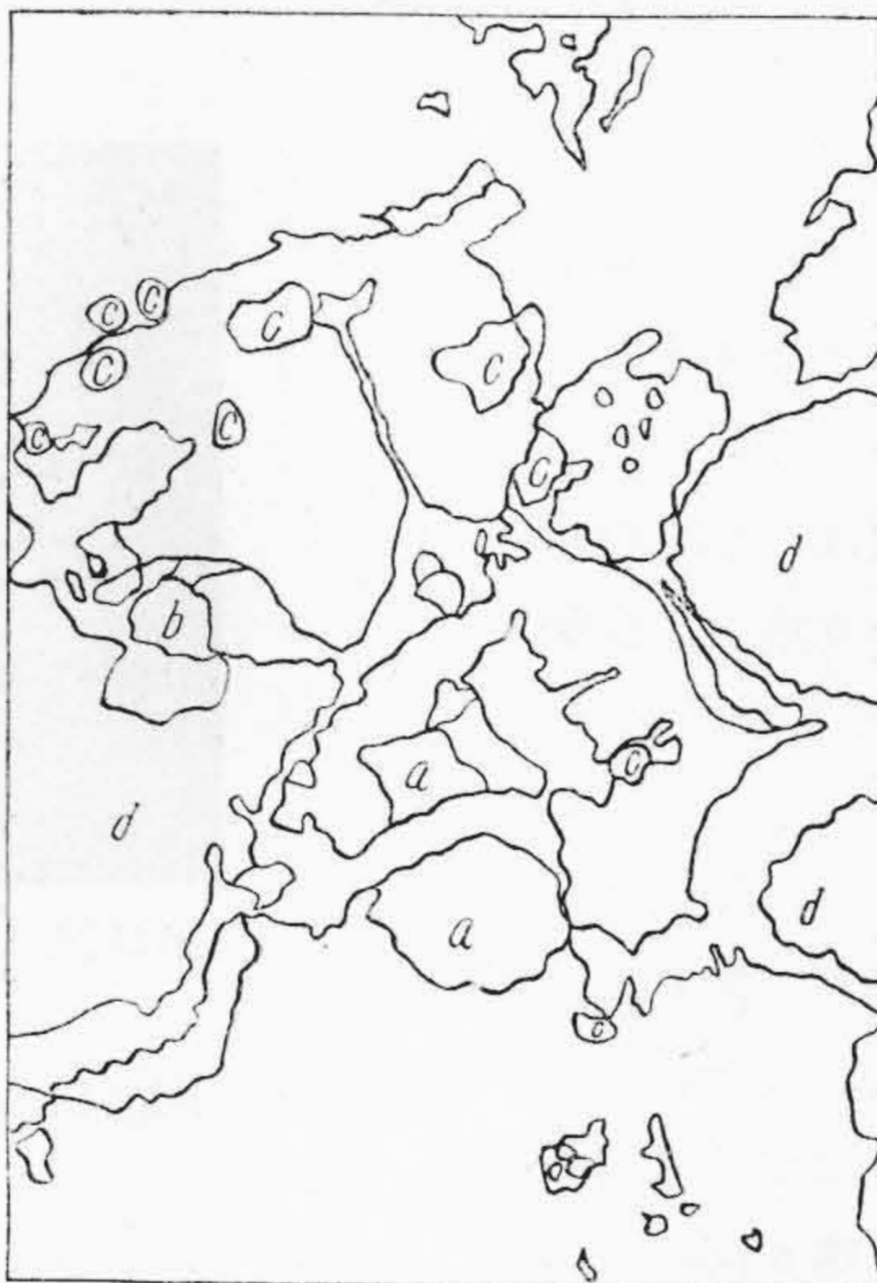
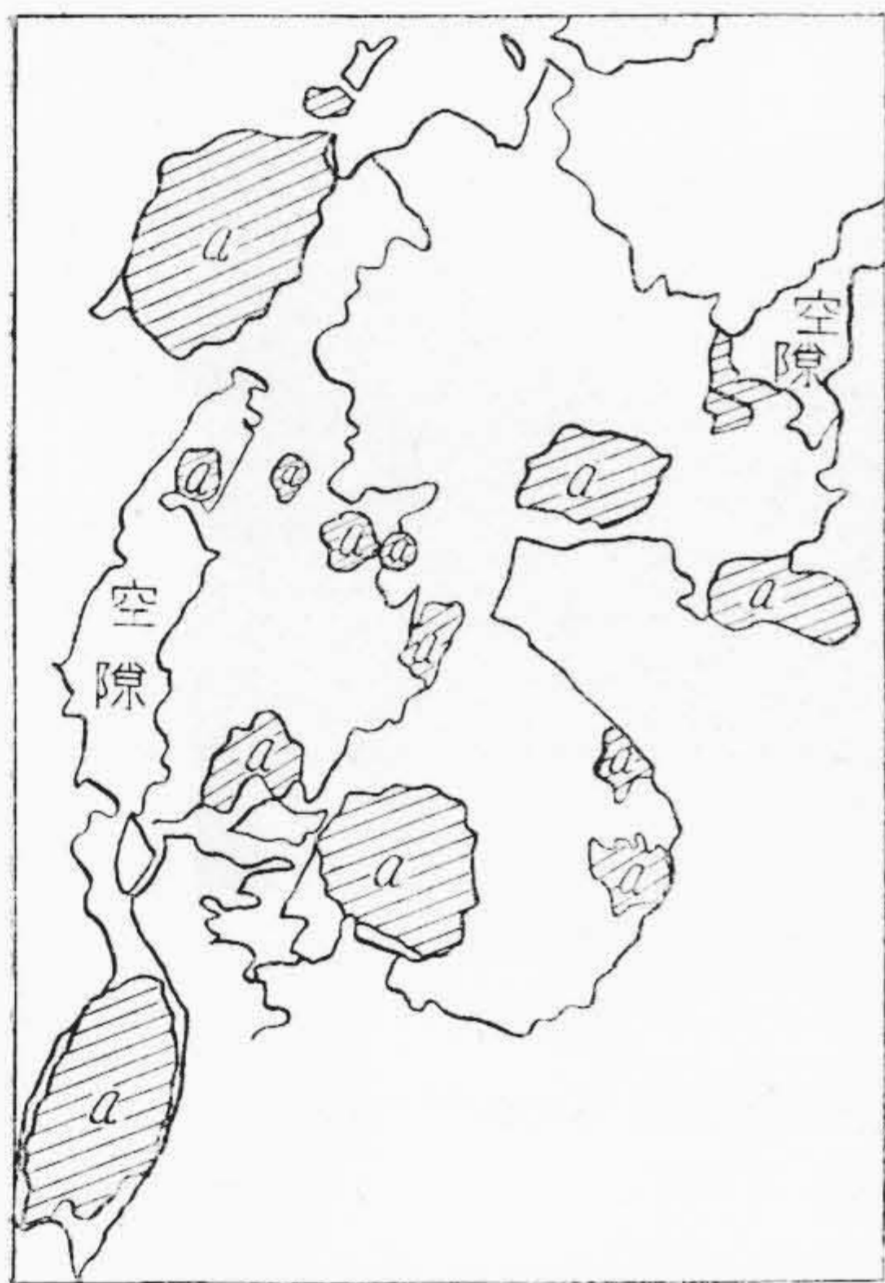
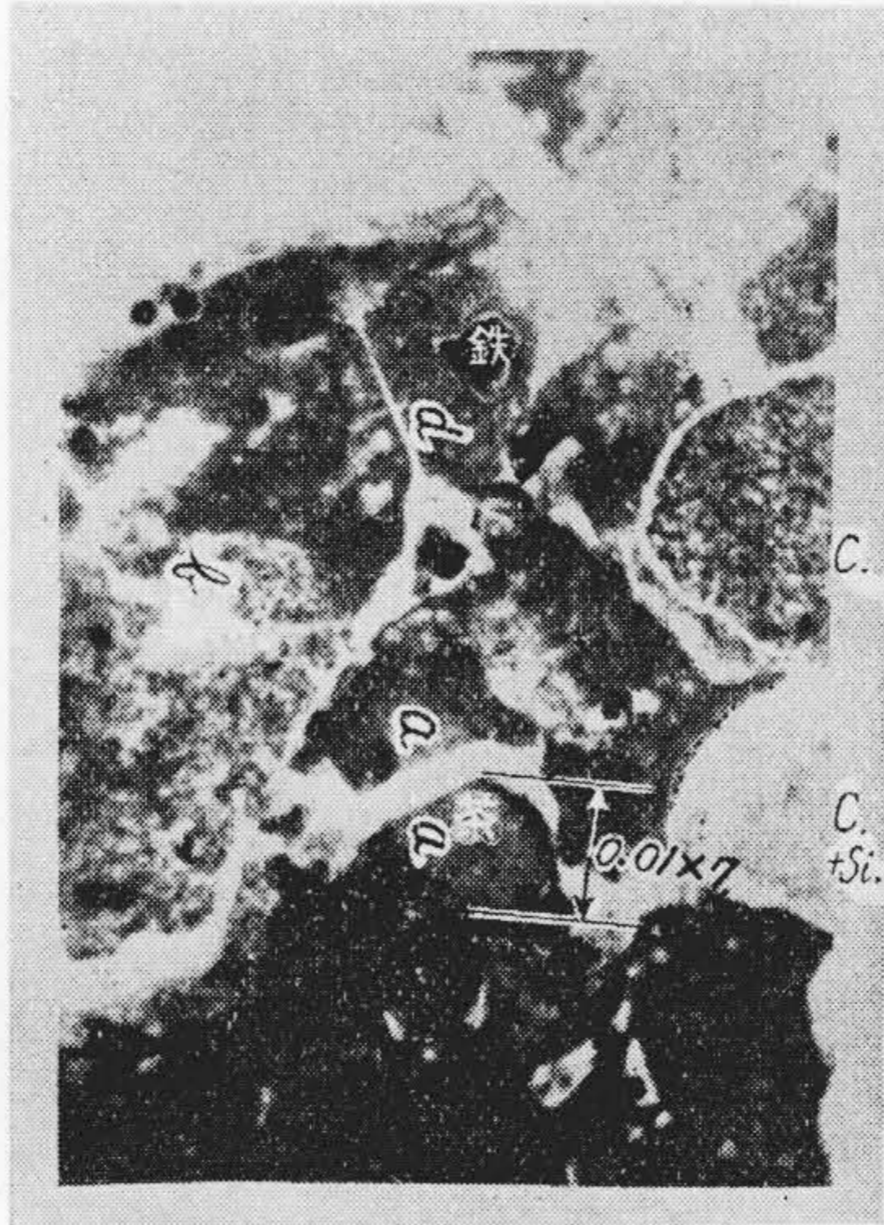
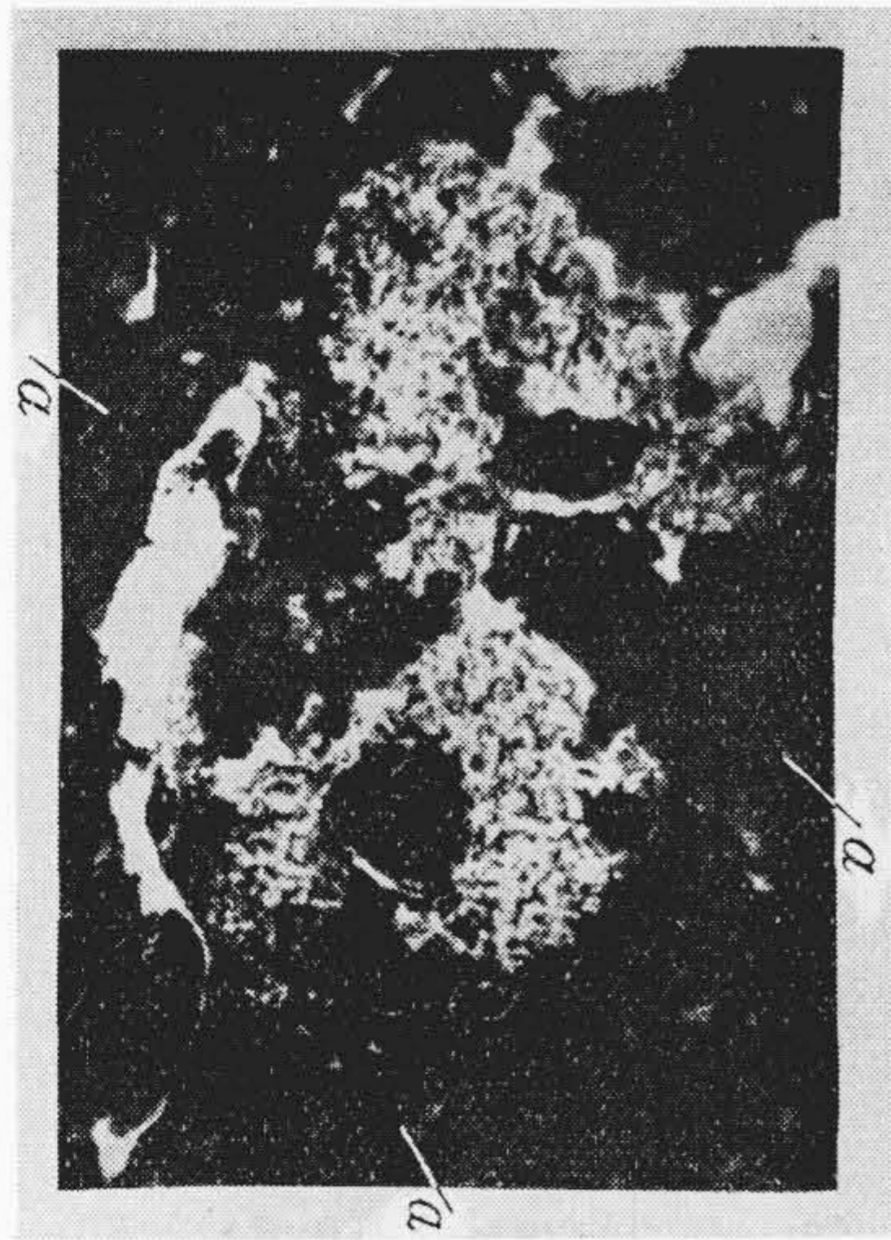
ソーダ石灰ガラス中の石は偏光顕微鏡写真で第2図, 第3図, 第4図および第5図に示すように見られる。写真では石の一部分しか示さぬが, 少しこれらについて詳細に述べると, つぎのようである。

(A) 第2図に示す石

この写真で暗黒の部分は, 組織の稠密な箇所を, また斑らな部分は, 組織の粗の部分を示している。第2図の写真のスケッチ図中に示された(a) (ハッチングの箇所) は鉄分の多い部分と考えられる。開放ニコルの観察では他の部分と異つた濃褐色を呈する。(a)以外は, 微細な柱状結晶のアランダムな積重りであり, 鏡筒を僅かに上下して, 焦点を移動することにより確認できる。この集団の縁端には比較的大きく発達したそれらの柱状(または針状)の結晶が見られ, その光学的性質はつぎのようである。

すなわち, 柱状(または針状)結晶の光学的性質は,

- (a) 伸長方向.....正
- (b) 屈折率 1.537 (カナダバルサムの屈折率) より大



第2図 耐火物の石
(開放ニコル ×70)

Fig. 2. Refractory Stone
(Open Nicol, ×70)

第3図 耐火物の石
(開放ニコル ×70)

Fig. 3. Refractory Stone
(Open Nicol, ×70)

第4図 耐火物の石
(開放ニコル ×70)

Fig. 4. Refractory Stone
(Open Nicol, ×70)

(c) 直消光する

(d) 柱状(針状)結晶をなす

この光学的性質を文献⁽²⁾⁽⁴⁾にて調べると (mullite) ムライト $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ と考えられる。(第2表参照)

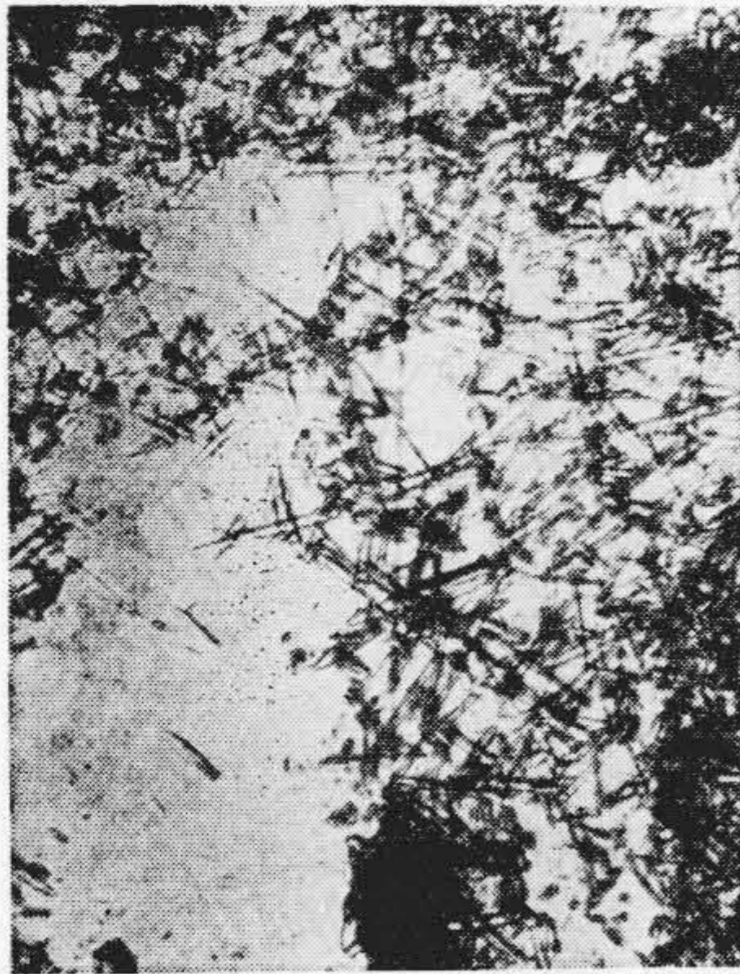
(B) 第3図の石

(1)と同じソーダ石灰ガラス中の石であるが、(1)と異り組織が不均一である。開放ニコルによる観察では、スケッチした図に示した (a) は茶色、(b) は無色透明、(c) (d) はともに濃淡の差はあれ、褐色である。写真ではそのため、暗黒色になつて示されている。直交ニコル下では(a), (b), (d) は複屈折を示し、視野中に認められるが、他は暗黒である。試料を回転すると、(a) は波状

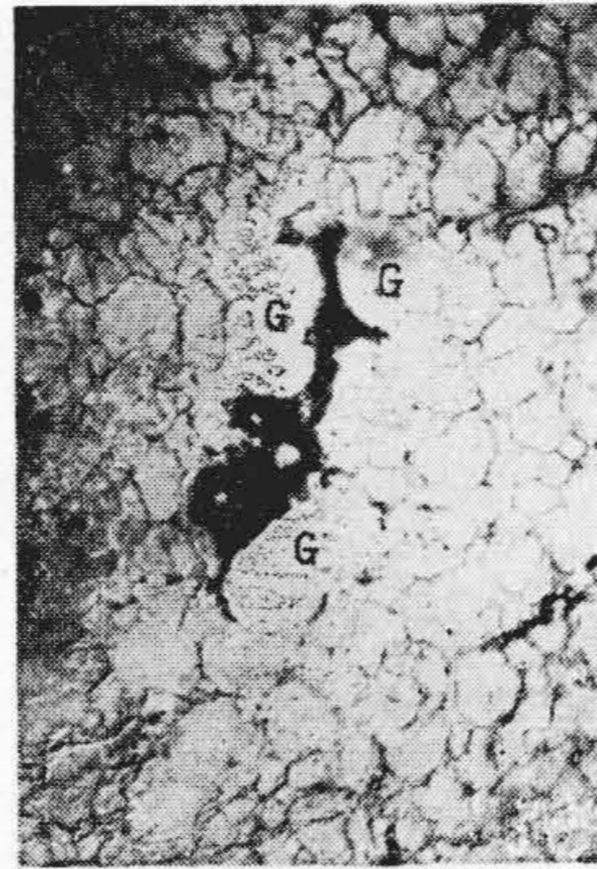
消光する。(b) は消光位で瞬間的に消光すること、および複屈折の程度、屈折率がカナダバルサムの 1.537 に近いことなどより、石英 (Quartz) と考えられる。(c) は鉄分の多い部分、(d) は粘土変成物と考えられる。

(C) 第4図の石

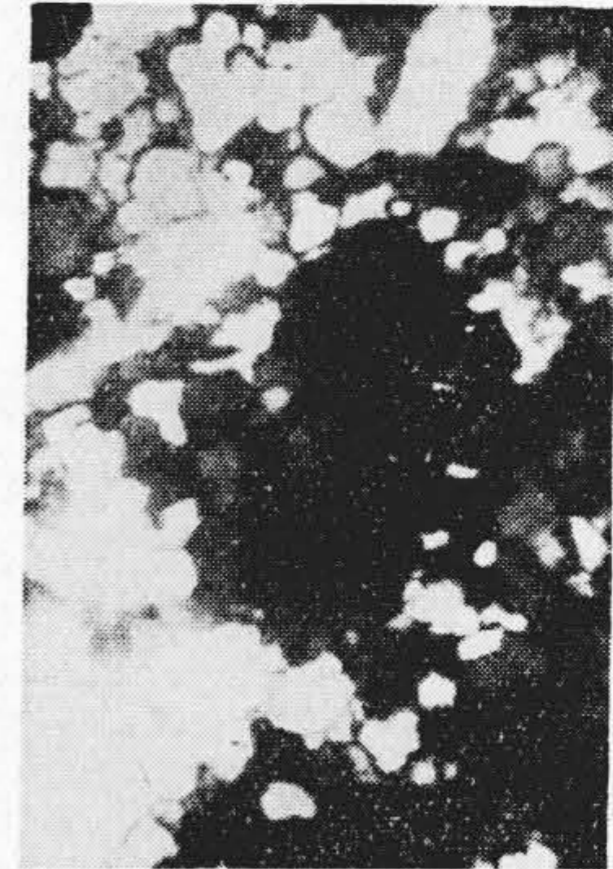
組織は(1)の石と酷似している。写真で黒く丸い部分は Open ニコルで濃褐色を呈する。(スケッチの(a)の部分) おそらく鉄を含んだ粘土鉱物の熱変成物と考えられる。全般に柱状(または針状)の微結晶の集団であり、(スケッチの(b)部分) その光学的性質は全く、(1)の石の柱状(または針状)の微結晶物と同一である。したがってムライトと考えられる。



第 5 図 耐火物の石 (ムライト)
(開放ニコル ×120)
Fig. 5. Refractory Stone
(Mullite)
(Open Nicol, ×120)



第 6 図 石英の石 (開放ニコル
×50) Gはガラス質
Fig. 6. Quartz Stone
(Open Nicol ×50)
G: Glass



第 7 図 石英の石 (直交ニコル
×50) 第 6 図と同じもの
Fig. 7. Quartz Stone
(Crossed Nicol ×50)
Same Fig. 6)

(D) 第 5 図の石

開放ニコル下の像を示したものである。これもソーダ石灰ガラス中の石である。この石の半分は、後述するごとく X線粉末写真解折用試料とした。

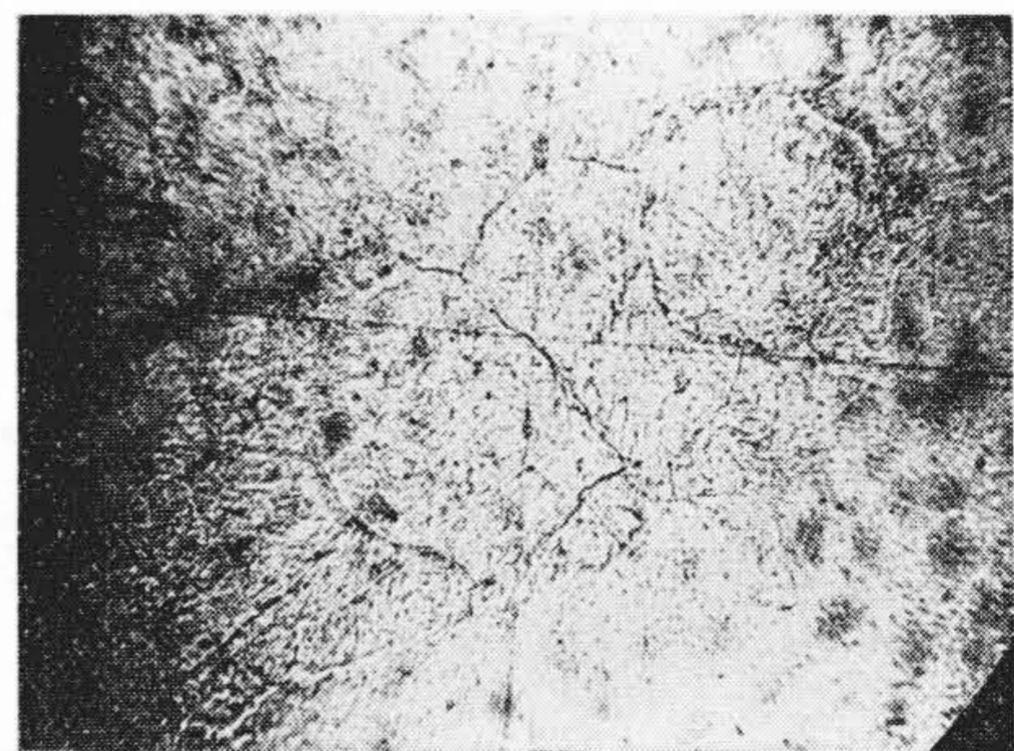
柱状結晶をなしている物質の光学的性質は、(1)の石のものと全く同一である。文献⁽²⁾⁽⁴⁾⁽⁷⁾中の写真および第 2 表より考えて、ムライトであろうと考えるものである。

(E) 第 6 図および第 7 図の石

これは一般に管に用いる鉛ガラス中の石の、開放ニコルおよび直交ニコルの偏光顕微鏡写真である。第 6 図の中央黒色の部分は上述と同一の柱状 (あるいは針状) の微結晶の集合である。その周囲にある (G) はガラス質の部分である。直交ニコルでは暗黒である。第 6 図開放ニコルでひび割れたように見える部分は、石英 (Quartz) である。写真には出ていないが、この石の周囲ガラスと接触する縁は、微細な牟状結晶が薄い層になつてとりまき、その一部は石英の部分にくさびのように入り込んでいる。このものの光学的性質を調査したところ、つぎのようである。

- (a) 伸長方向.....負
- (b) 屈折率 隣接する石英 (1.54~1.55) より小
- (c) 針状 (あるいは柱状) 結晶をなす
- (d) 石英と相接して存在する

以上の点より、トリヂマイト (Tridymite) であると考えられる。なおこの柱状結晶の外側のガラス中に、この結晶に接して歯菜状の結晶を二三認めた。調査の結果、低い屈折率伸長方向が負、60°の角の松の木状結晶をなす点よりクリストバライト (Cristobalite) がガラス中より失透したものと考えた。



第 9 図 クリストバライトの石
(開放ニコル ×120)
Fig. 9. Cristobalite Stone (Open Nicol ×120)



第 9 図 クリストバライトの石
(直交ニコル ×120)
Fig. 9. Cristobalite Stone (Crossed Nicol ×120, Same Fig. 8)

(F) 第 8 図および第 9 図の石

硬質ガラス中の石である。図を見て直ちに気につくことは、石の内部に亀裂のあること (写真では黒い曲線として現われている) 石の屈折率と周囲のガラスの屈折率

が非常に近いこと（石とガラスの境界線が明瞭でない）である。この石に接したガラスは、カナダバルサム（Canada Balsam）の屈折率 1.537 より小さい。すなわち石の屈折率はカナダバルサムのそれより小といえよう。同一の位置で

第9図の直交ニコル下の像では、中心に点々と連つて斜に白く輝く結晶が見える。その周辺に薄黒く見える部分も、薄片を静かに回転してみるにより、同様の結晶を認めることができる。これにより石の内部全面に、このような結晶がアトランダムに生長しているものと考えられることができる。この結晶の光学的性質は、つぎのようであつた。

- (a) 伸長方向.....正
- (b) 屈折率 1.537 (カナダバルサムの屈折率) より小
- (c) 直消光する
- (d) 複屈折が弱い (したがつて暗い)
- (e) Pine tree 型結晶が局部的に見られ、その板の角度は 90° である。

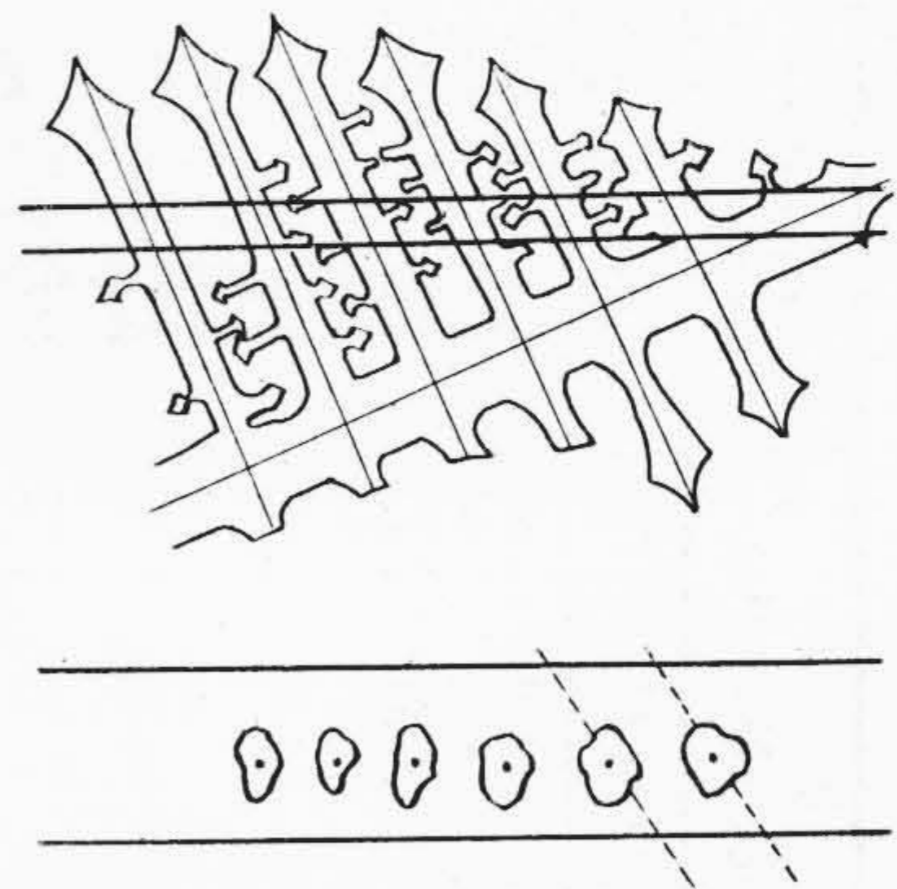
上記の結果を考察して見るとつぎのように考えられる。今石自体の亀裂を生ずる場合としては M.A. Knight⁽²⁾ および A. Dietzel と L. Springer⁽⁶⁾ は、ガラスの失透の場合と、石灰石の未溶解の場合があるといつている。しかし、普通の硬質ガラスには石灰石は使用しない。また第2表の光学的性質と一致するものは、クリストバライトである。

もし、クリストバライトの失透であると考えるとき、第9図の白く輝く点（線）の列はつぎのように考えられる。すなわち、このことの意味を深めるために模型的に書いた第10図に示されるような結晶が図中の直線のように切断された場合は、第9図のごとき像を現出し、A.J. Holland と Eric Preston の報文⁽⁴⁾⁽⁵⁾ によればその断面の光学的性質は、もとの結晶と同一である。

また、石自体の亀裂は、つぎのように説明できる。クリストバライトの熱膨脹曲線（第11図に示す）⁽¹⁰⁾ は 200°C 近辺で異常な膨脹あるいは収縮を行う。しかし、ガラスは 200°C では、当然硬化しているし、本試料の場合、石の周囲に厚く硬くなつている。（第1図参照）ガラスは石と同じように収縮できないため、石自身がクラックしたものとする。

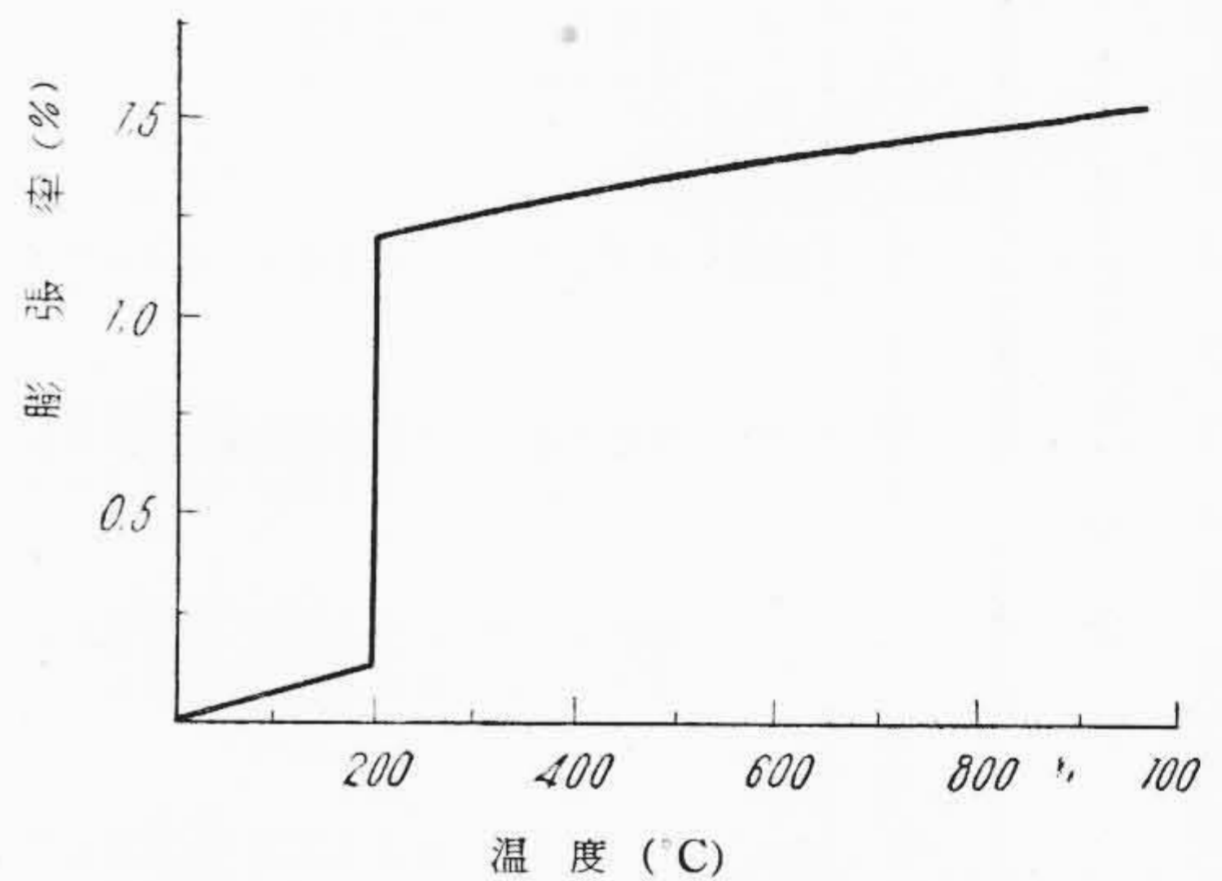
(2) X線粉末写真解析

先に述べたソーダ石灰ガラス中の石（第5図参照）の



第10図 結晶の生長方向に或る角度で切られた樹脂状結晶の現われ方の模式図

Fig. 10. Diagrammatic Representation of the Appearance of a Crystal Dendrites Cut at an Angle in the Process of Sectioning



第11図 クリストバライトの熱膨脹曲線

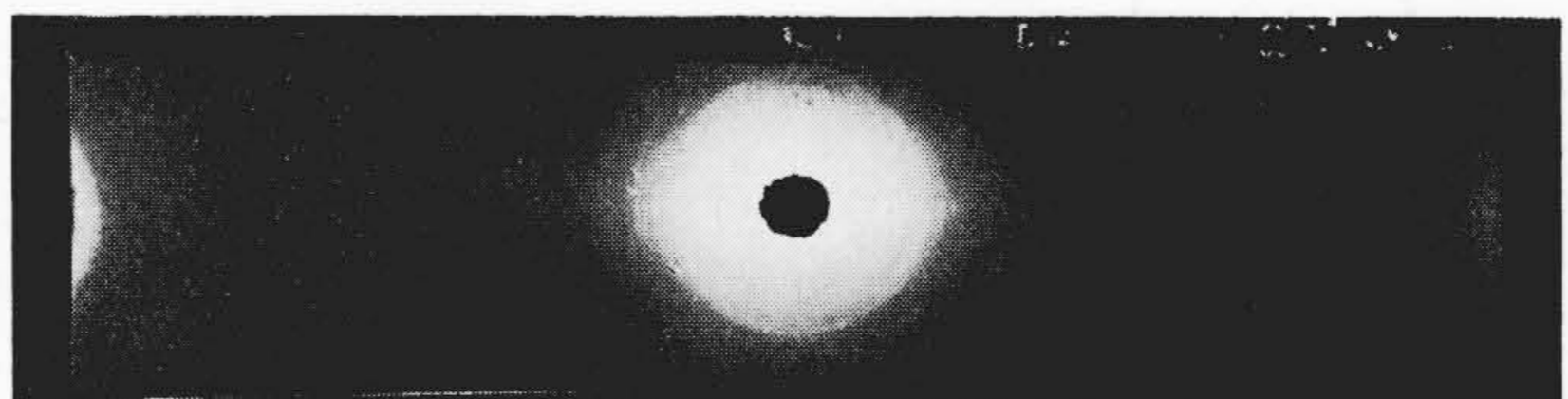
Fig. 11. Thermal Expansion Curve of Cristobalite

半分を東京工業大学鉱物研究室の御好意により X線粉末写真を撮影して頂いた。第12図にこれを示す。これより計算した面間距離を第4表（次頁参照）に示す。それと参考までに各種の鉱物の面間距離を併記した。

X線解析の結果は、ムライトおよびトリマナイトの最強線は、石の線とよく一致するようであるが、不明の線もある。これらについては、耐火物年鑑〔4〕中の不破および犬塚両氏の報文⁽¹¹⁾ 中に見られる、51 箇の結晶の線と、どれも一致しない。この理由としては、偏光顕微鏡下の試料（第5図参照）でもわかるように、粘土鉱物の熱変成物などによるものとも考えられるが明瞭でない。

第12図 ガラスの石の X線粉末写真

Fig. 12. X-Ray Diffraction Photograph of Glass Stone



第 4 表 X 線粉末写真解析による面間距離 (d) 表

Table 4. “ d -Value” of X-Ray Diffraction

a) ムライト (Mullite)	b) ガラスの石 (Glass Stone)	c) Sillimanite	d) β -Alumina	e) α -Wollastonite	f) β -Wollastonite	g) Tridymite	h) Crystobalite	i) Nepheline	j) Natural Nepheline
d (Å)	d (Å)	d (Å)	d (Å)	d (Å)	d (Å)	d (Å)	d (Å)	d (Å)	d (Å)
5.2	4.10	5.3	11.8	5.7	3.50	4.31	4.04	4.21	4.64
3.75	3.90	3.40	5.7	3.42	3.20	4.06	3.13	3.83	4.23
3.39	3.56	2.88	4.45	3.23	3.09	3.78	2.85	3.27	3.85
2.85	3.40	2.68	4.08	2.80	2.98	3.32	2.48	3.01	3.62
2.69	3.05	2.54	3.78	2.45	2.77	3.12	2.11	2.34	3.28
2.53	2.84	2.41	2.79	1.98	2.55	2.94	2.02	1.56	3.02
2.42	2.71	2.28	2.67	1.83	2.47	2.81	1.93		2.90
2.28	2.56	2.20	2.51	1.69	2.35	2.66	1.87		2.56
2.19	2.39	2.11	2.40	1.61	2.30	2.46	1.69		2.50
2.11	2.305	1.97	2.23	1.54	2.18		1.61		2.40
2.00	2.22	1.88	2.13	1.476	2.08		1.57		2.295
1.88	2.13	1.84	2.08	1.400	2.02		1.53		2.09
1.83	1.89	1.69	2.02	1.293	1.984		1.494		1.92
1.70	1.845	1.59	1.93	1.250	1.906		1.430		1.88
1.60	1.78	1.52	1.84	1.180	1.83		1.400		1.79
1.52	1.685	1.440	1.74	1.140	1.793		1.370		1.56
1.44	1.60	1.395	1.69	1.110	1.764		1.339		1.385
1.40	1.53	1.328	1.65	1.040	1.721		1.300		1.202
1.33	1.475	1.275	1.59		1.607		1.279		1.185
1.27	1.435	1.265	1.56		1.541		1.235		
1.24	1.39		1.480		1.516		1.203		
1.22	1.33		1.400		1.479		1.181		
1.19	1.28		1.340		1.458		1.095		
	1.235		1.238		1.424				
			1.210		1.398				
			1.190		1.362				
			1.170		1.344				
			1.152		1.269				
			1.135		1.238				
			1.113		1.213				
			1.098		1.175				
			1.051		1.142				
			1.042		1.11				
			1.017		1.073				
			0.993		1.047				
			0.968		1.033				
					1.007				
					0.986				
					0.975				

参考文献

- (a) T. N. McVay & C. L. Thompson: J. A. Ceram. Soc., 1928
- (b) 茂原工場の硝子工場より発生した石, 東京工業大学鉱物研究室岩井氏撮影。
- (c) 耐火物年鑑 第 4 卷 昭和 18 年 共立出版株式会社 P. 47
- (d) 東京工業大学鉱物研究室にて調査
- (e) 久保輝一郎編: X 線解析による化学分析法
- (f) 東京工業大学鉱物研究室にて調査
- (g) 犬塚英夫: 岩鉱誌 昭 17-5 月号
- (h) 不破橋三, 犬塚英夫: 耐火物年鑑 [IV] 昭 18
- (i) F. A. Fummel: J. A. Ceram. Soc., Oct., 1, 1949, P. 323
- (j) 東京工業大学鉱物研究室にて調査

吉木文平氏⁽⁷⁾によれば、シリマナイトは、ガラス面と接触するときは、やはりムライトと、クリストバライトに分れるものであるという。この場合は、ムライトと考えた方がよいようである。

〔IV〕 結 言

ソーダ石灰ガラス中の石の中には、ムライトと考えられる柱(針)状結晶が、どの石の中にも見られ、また耐火物のシャモットや粘土の熱変成物と思われる黄褐色の部分や、 Te_2O_3 、 TiO_2 およびアルカリに富む黒斑の硝子質の部分などが存在し、第2図では黒斑は脈状に発達した跡を見せている。

上述の点を考察するとき、ソーダ石灰ガラス中の石は全くるつぼの組織をしており、るつぼの耐火物に由来した石である。

鉛ガラス中の石は、内部が石英で、縁がトリヂマイトの結晶である点より、珪石の未溶解と考えられる。これはガラス調合粉中の珪石粉の粗大な粒子か耐火物中のものか今後の研究にまつ問題である。

硬質ガラス中の石は、つぎのようにいえる。耐火物中のパイロフィライト(葉蠟石)がムライトとクリストバライトに分れたと考えられる場合と、ガラス調合粉中の珪石粉の粗大な粒子の未溶解の場合である。前者の場合、耐火物が熔融ガラスと接触する部分には、0.1~2.5 mmの侵蝕層ができており、そして、侵蝕層内のクリストバライトは、熔融ガラスにより、選択的に溶解され、この状態は侵蝕層に隣接した耐火物素地でも同様に認められることはよく知られた事実である。またこのようにクリストバライトが豊富なガラスは粘度が高く、拡散が遅いから第1図に見られるような厚いガラスの層を形成し、冷却途中で内部のクリストバライトが結晶(失透)して石となったものといえよう。またもし後者の場合を考えるならば珪石粉(石英)が、クリストバライトに転移する温度は $1,470^\circ\text{C}$ である。普通硬質ガラスは $1,420\sim 1,430^\circ\text{C}$ で熔融されているから、調合粉末中の珪石粉であるならば、トリヂマイトで、鏡下にあらわるべきである。したがって硬質ガラス中の石は耐火物に由来するといえよう。

なお一つの石を二つに割り、偏光顕微鏡観察と、X線粉末写真解析を同時に行つた結果は、ムライトであろう

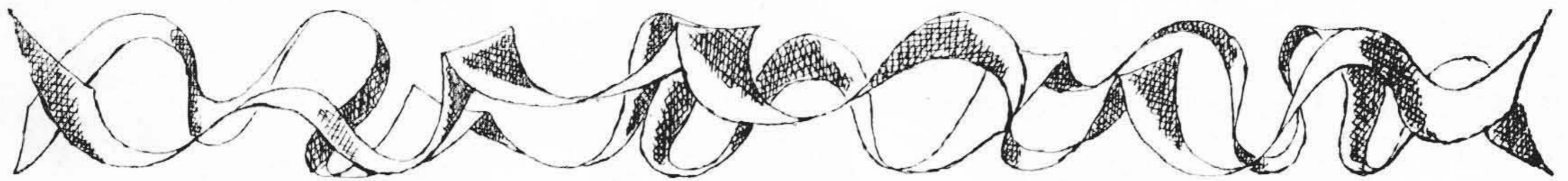
といえる。ただしX線では不明の線が一、二あり明確でない。これは、熱変成をうけた粘土鉱物あるいはガラス質の存在のためと考えられ、今後の研究にゆだねる次第である。

本研究に対しては終始、日立製作所茂原工場宮城部長、橋本副部長の御指導をえた。X線粉末写真撮影および解析は、東京工業大学の山田助教授、岩井講師の御厚意をえた。また同大学ガラス研究室の大河原普氏には種々有益な助言をうけた。こゝに厚く御礼申上げる次第である。

試料の採集、薄片の作成に御協力をえた日立製作所茂原工場ガラス課各位、日立製作所仙台営業所鈴木氏に感謝の意を表す。

参 考 文 献

- (1) Hans Jebsen — Marwedel: *Glastechnische Fabrikationsfehler*, P. 99—171
- (2) M.A. Knight: "Glass-Plant Guide to Identification of Stones in Glass", *The Glass Industry*, Vol. 28, No. 2, 1947
- (3) 杉江重誠: *ガラス結晶の研究* 甲鳥書院 昭 18
- (4) A.J. Holland & Eric Preston: "The Microscopical Examination & Identification of Crystalline Products in Commercial Glasses" *J.S.G.T.*, Oct., 1937, Vol. XXI, No. 87
- (5) A.J. Holland & Eric Preston: "The Microscopical Examination & Identification of Crystalline Products in Commercial Glasses" *J. S.G.T.*, April, 1938, Vol. XXII, No. 90
- (6) A. Dietzel & L. Sringer: "Simple Guide to the Characterisation of Stones in Glass" *Abstracted Very Completely in Jour. Loc. Glass Tech.*, 21(A) 166 (1937)
- (7) 吉木文平: 「耐火物工学」工業図書株式会社 昭 17
- (8) 坪井誠太郎: 「岩石学」
- (9) Winchell: *Elements of Optical Mineralogy*, Part I
- (10) 窯業工学便覧
- (11) 不破橋三, 犬塚英夫: 「耐火物原料のX線試験法」耐火物年鑑第4巻 昭 18 共立出版株式会社



第36巻 日立評論 第11号

- ◎ ストーカーボイラにおけるコールシュートの諸問題...日立製作所・日立研究所 河原 誠 二
- ◎ 東京電力新川線表示線保護継電器 {東京電力株式会社 高石 利夫
日立製作所・日立国分分工場 藤三 木田 与成 吉徳
三 田 勝 茂
- ◎ 熱量計法による鉄損およびヒステリシス損の測定.....日立製作所・日立研究所 {西片 堀 博
片 木 劍三 郎
- ◎ 東京—赤城山間マイクロ波伝播試験日立製作所・戸塚工場 長 浜 良 三
- ◎ PH-4型電力線搬送電話装置.....日立製作所・戸塚工場 工 藤 康
- ◎ EH 10形電気機関車.....日立製作所・日立工場 {山崎 良夫
竹村 伸一
佐々木 義 雄
- ◎ 蓄電池機関車自動充電装置日立製作所・日立国分分工場 池 田 正一郎
- ◎ 走行車輛の振動解析について.....日立製作所・笠戸工場 {桑江 和夫
左 海 孝之
- ◎ 斜坑において鉱車センターパツハにかゝる荷重な
らびにその強度に関する実験日立製作所・戸畑工場 {岩山 熊正
山 根 昭 文
久
- ◎ レールボンド用強力半田合金の試作.....日立製作所・日立電線工場 山 路 賢 吉
- ◎ 短尺同軸ケーブルの不均等性測定用パルス試験機.... {茨城大学 本多 誠一
日立製作所・日立電線工場 堀 口 二三男
- ◎ 鑿岩機用ピストン鋼の焼入性について.....日立製作所・安来工場 {小田 柴定 雄
稲 中 和 夫
田 朝 雄

東京都千代田区丸の内1ノ4
(新丸の内ビルディング7階)

日立評論社

誌代 { 1冊分 ¥100 千 12
6冊分 ¥430(送料共)
12冊分 ¥840(送料共)

「日立評論」綴込みカバー発売

(上製綴込み紐付) 特価1組 ¥100 (郵送料共)

「日立評論」の綴込み用として写真に示すような堅牢美麗な綴込みカバーを発売致しております。

御希望の方には特に実費にてお頒ち致しておりますから、直接下記に御申込み下さい。

日立評論社

東京都千代田区丸の内1丁目4番地
(新丸の内ビルディング7階)

振替口座 東京 71824

