

鉛-カリ-ソーダ ガラス溶解炉内の生成物 (第二報)

岸 井 貫⁽¹⁾Crystalline Materials Produced by Reaction
In a Melting Furnace for
Lead-Potash-Soda 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 observation on crystals produced by reaction in a melting furnace for lead-potash-soda glass, photomicrographs of various crystals are shown. Crystals shown or presumed in this article are: (I) minute crystals found in a glassy mass obtained from joints of port blocks, (II) leucite and nepheline produced by corrosion on surfaces of refractories, (III) several kinds of unidentified crystals presumably due to reaction between batch materials and refractories, and (IV) nepheline, leucite, kalinepheline, adularia and unidentified crystals which devitrified from a glassy layer of corroded clay refractories in regenerating chambers.

〔1〕 ま え が き

前報⁽¹⁾に続いて、鉛-カリ-ソーダ ガラスの溶解炉に生じた結晶について報告する。

〔2〕 ポート付近の生成物

ガラス成分中の K_2O , PbO などは比較的蒸発しやすい。蒸発または原料から飛散した物質は燃焼の廃ガスとともにポート、蓄熱室にはいつて凝縮したり、またはさらに耐火物と反応して反応生成物を造ったりガラス化したりする。

図1ないし図7に掲げた結晶はポートブロックのつぎ目に生成し

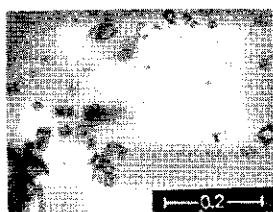
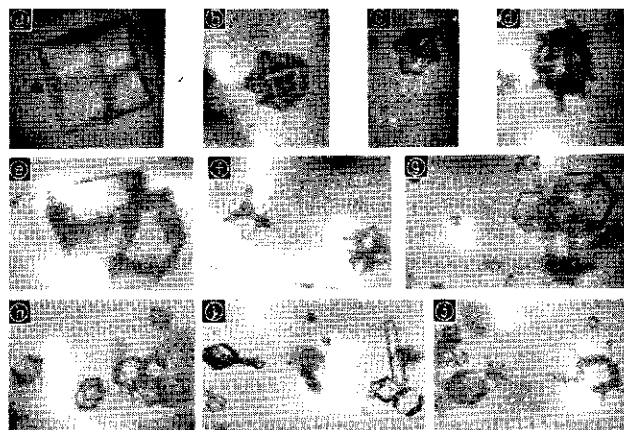
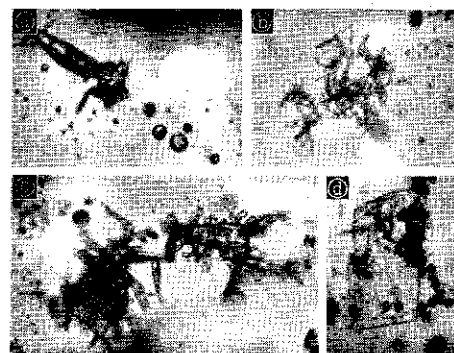


図 1. 立方形結晶の集合

A mass of cubic crystals

図 2. 立方晶系に属すると思われるいろいろの粒状結晶
Various grains presumed to belong to cubic system

たガラス質から見いだされた。このガラス質は PbO や燃料からはいった物質のため黄色をしていた。

図 3 (a). 無定形の粒子と小さな球状の晶子
(b), (c). 無定形で樹枝状の集合体
(d). 長石の双晶の周囲にまつわる小粒

(a) Anhedral grains and minute spherical crystallites
(b), (c) Anhedral and dendritic masses
(d) Minute grains around a twin of feldspar

図1は粒状結晶の集合を示した。粒子の形はいろいろで、明らかに等軸晶系だと思われるものも多かった(図2)。また小球状で晶子の段階にあるものや無定形樹枝状に発達したものも見られた(図3)。図3(d)は長石の双晶にまつわりついた所である。図4はこれら微晶が密集したものであって、X線回折では 4.1 , 3.8 , 3.2 (Å) に相当する線がかすかに認められたが、物質は判定できなかった。

図 4. 立方形および無定形粒子の密集
Closed masses of cubic and anhedral grains

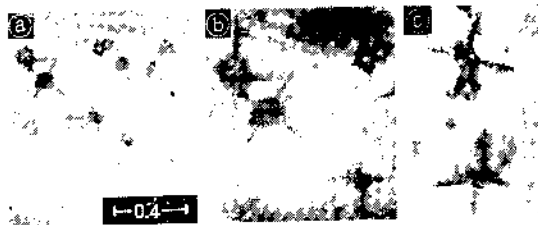


図 5 (a). 樹枝状の角を持つ立方形の粒子
(b), (c) 拡大図

(a) Cubic grains with dendritic horns
(b), (c) Enlargements

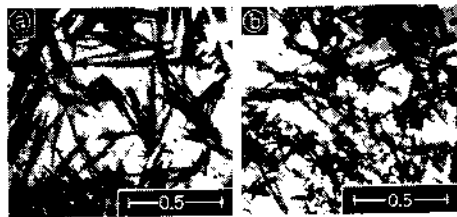


図 6. 針状品の集まり
A mass of needles

図 5 は上記と同一の種類と思われる樹枝状の角を発生した粒状結晶である。

図 6 は細い柱状の結晶の集合体であって、図 7 でわかるように、柱から直角に枝分かれしたり粒状結晶をとまったりするため、特別な外見を示していた。複屈折は非常に小さいが、直交ニコル下ではあい色に見えるものがあつた。黄色光に対しては完全に等方的だが赤、紫にはわずかに複屈折があるのだと考えられる。

X線回折の結果を図 32 (a) と表 1 に掲げた。物質の判定はできなかった。

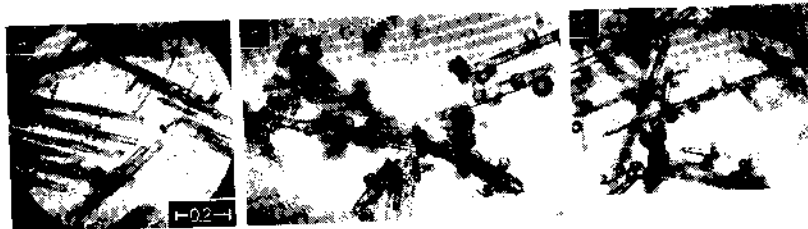


図 7 (a). 直角の枝分かれまたは (b), (c) 球状晶の同伴を示す針状品の拡大図
Enlargements of needles showing (a) right-angled branching or (b), (c) globulites accompanying them

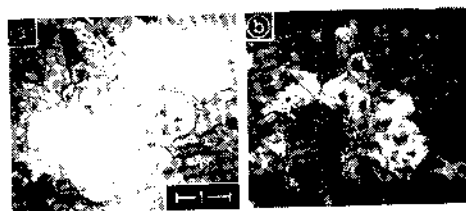


図 8. (a) リュサイト粒の密集 (b) 直交ニコル——低い複屈折と層状そう晶とを示す
(a) A closed mass of grains of leucite. (b) Crossed nicols—Showing low birefringence and laminar twinning

〔3〕 溶解炉内耐火物からの生成物

蒸発または飛散によって K_2O , Na_2O , SiO_2 等が炉の内壁の耐火物について反応すると、直接に、あるいは一度ガラス質を作ってから結晶化して、準長石類を作る。

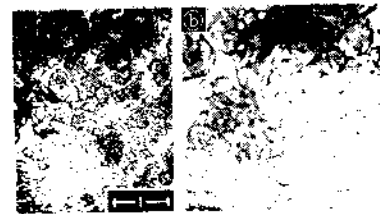


図 9 (a). リュサイト粒の集合 (b) 拡大図——混在したネフェリンによる六角形および長方形の模様を示す

(a) A mass of grains of leucite (b) Enlargement—Showing hexagonal and rhombohedral patterns of nepheline mixing in

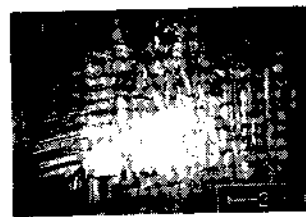


図 10. 直交ニコル——ネフェリンの層状そう晶
Crossed nicols—Laminar twinning of nepheline

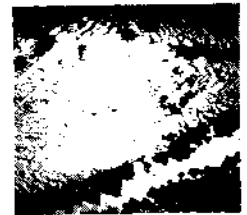


図 11. ネフェリンの表面模様
Surface patterns of nepheline

図 8 はこのようにして発生したリュサイト (Leucite $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$) である。 K_2O の蒸発量が多いためか、かなりの大塊が得られたし、ガラスにぬれた耐火物表面層にも析出していた。ソーダ石灰ガラスの場合のネフェリン (かすみ石 nepheline $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) のように、この炉ではありふれた生成物であった。

図 9 は粒子の集合で、X線回折ではリュサイトと認められたが、図 9 (b) でわかるようにネフェリンの角柱や六角模様が混在していた。図 10 はネフェリンの層状双晶を、図 11 はネフェリンの表面模様をそれぞれ示す。

〔4〕 原料物質による生成物

図 12 ないし図 16 は原料装入口付近のタンクブロックの間から採集された鉱物である。原料物質や耐火物が複雑な反応をしていたものと考えられ、種類を判定することができなかった。

図 12 は中空の柱状結晶が放射状に発達したもので、直消光をし複屈折が大きい。

図 13 ないし、図 15 の結晶の X線回折図を図 32 (b) ~ (d)、表 1 に掲げた。これによれば図 13 の結晶は $Al_2O_3 \cdot 4PbO \cdot 2SiO_2$ 。

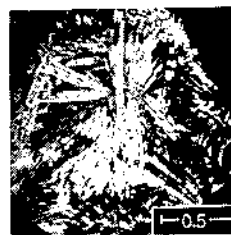


図 12. 直交ニコル——中空で複屈折の高い柱状品の放射状集合体
Crossed nicols—Radiating aggregate of hollow, birefringent columns. Material was not identified

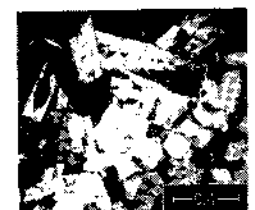


図 13. 直交ニコル——長方形結晶の集まり 物質は不明 (図 32 b 参照)
Crossed nicols—A closed mass of rhombohedral crystals—Material was not identified (cf. Fig. 32(b)).

図 14 の結晶はカルシライト (Kalsilite $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), 図 15 の結晶は $4PbOSiO_2$ にそれぞれ似た回折図を示している。しかしこの結論は確実とは言えない。いずれの結晶も複屈折は中位である。

図 16 は六角柱状結晶の集合である。複屈折がかなり小さくてネフェリンやカリネフェリン (Kaliophilite $Ka_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) とは考えられないし、回折図 (図 32 (e), 表 1) によればカルシライトである可能性もないようである。



図 14. 直交ニコル——他形を示す結晶 物質は不明 (図 32 (c) 参照)

Crossed nicols—Xenomorphic crystals—Material was not identified (cf. Fig. 32 (c)).



図 15. 直交ニコル——他形を示す結晶 物質は不明 (図 32 (d) 参照)

Crossed nicols—Xenomorphic crystals—Material was not identified (cf. Fig. 32 (d)).

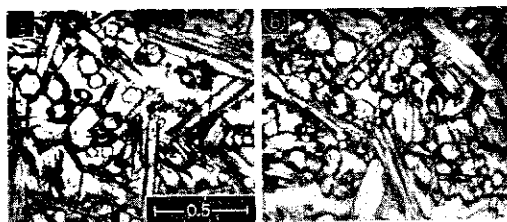


図 16. 六角柱の集まり 物質は不明 (図 32 (e) 参照)

A mass of hexagonal columns—Material was not identified (cf. Fig. 32 (e)).



図 17. 蓄熱室の粘土質れんがの侵食面に生じた準長石類の集合

(b) 直交ニコル——カリネフェリン (複屈折の高い四角形) とリュサイト (低複屈折で層状そう晶を示す粒) とを示す

A mass of feldspasoids on corroded surface of clay refractory in a regenerating chamber

(b). Crossed nicols—Showing kaliophilite (birefringent tetragons) and leucite (grains showing low birefringence and laminar twinning)



図 18. カリネフェリンの多角形模様

Polyhedral patterns of kaliophilite

図 22. 他形を示すカリネフェリンの密集

A closed mass of xenomorphic kaliophilite

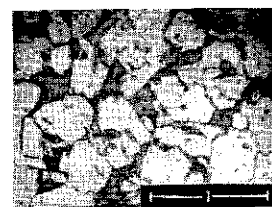


図 19. リュサイト粒 (b), (c) 直交ニコル——層状そう晶を示す
Grains of leucite (b), (c) crossed nicols—Showing laminar twinning

〔5〕蓄熱室内の生成物

原料やガラス面から飛散、蒸発した物質は廃ガスによって蓄熱室へ運ばれ、ここに沈積する。蓄熱室内には燃料に起因する SO_2 と、蒸発した PbO とが反応してできた $PbSO_4$ の粉末が多量に見いだされた。そのほかにも PbO , K_2O がれんがと反応してスラグ化したリ、凝固塊となったりしたものがあった。

図 17 ないし図 26 は粘土質れんがが沈積物に侵されてガラス化し、粗面となった部分からの試料で、ガラス質中によく発達した結晶が見いだされた。

図 17 は四角または六角形で複屈折の大きいカリネフェリンと、粒状、低複屈折で層状双晶を示すリュサイトが集まったものである。図 18 はカリネフェリンによる多角形模様である。図 19 は複雑な層状双晶を示すリュサイトである。図 20 は無定形粒状のリュサイトで、かなり多量のガラス質包合物を持つものがあった。

図 21 ないし図 24 にはそれぞれ、多角形、無定形、長柱状および短柱状のカリネフェリンを掲げた。長柱状のものは六角形の断面を持っていた。

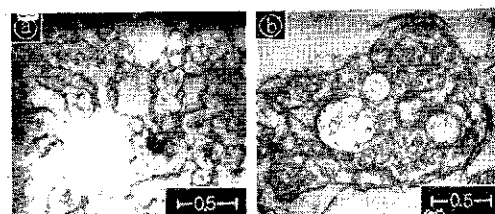


図 20. (a) 無定形リュサイト粒のつながり
(b) 包合物に富むリュサイトの無定形集合体

(a) Anhedral grains of leucite joining together
(b) Anhedral mass of leucite abundant in inclusions



図 21. カリネフェリンの四角形および六角形模様
(b) 直交ニコル

Tetragonal and hexagonal patterns of kaliophilite
(b) Crossed nicols



図 23. カリネフェリンの六角柱の集合 (c) 六角形の断面

A mass of hexagonal columns of kaliophilite—
(c) Hexagonal cross sections



図 24. カリネフェリンの太い柱状品の集合
(b) 直交ニコル

A mass of massive columns of kaliophilite—
(b) Crossed nicols

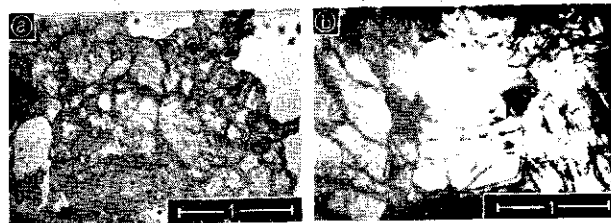


図 28. 図 27 に示したものに類似した結晶 (b) 直交ニコル
(図 34 (b) 参照)

Crystals resembled to those shown in Fig. 27—(b) Crossed
nicols (cf. Fig. 34 (b))

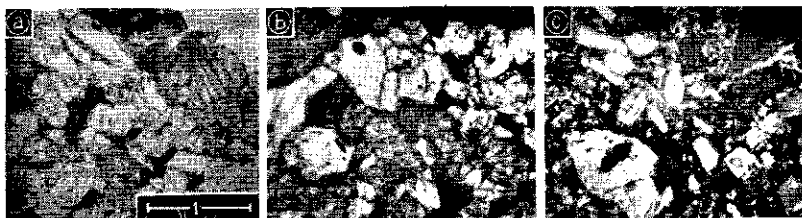


図 29. 図 27 および 28 に示したものに近いと推定される鉱物結晶の透明な
断面 (図 34 (d) 参照) (c) 直交ニコル——高い複屈折を示す

Transparent cross sections of crystals presumed to be related to those
shown in Fig. 27 and 28 (cf. Fig. 34 (d)).
(c) Crossed nicols—Showing high birefringence

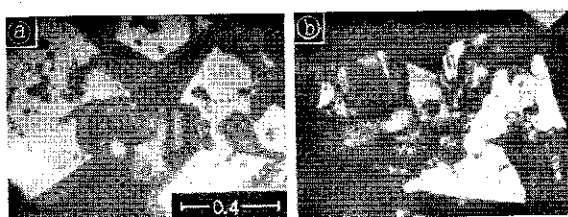


図 25. 直交ニコル (a) カリネフェリンにはさまれたリュサイト
(b) カリネフェリンと接合したリュサイト—(c) リュサイトを
を包含するカリネフェリン

Crossed nicols—(a) Leucite held between kaliophilite crystals, (b)
Leucite joined with kaliophilite, (c) Kaliophilite including leucite

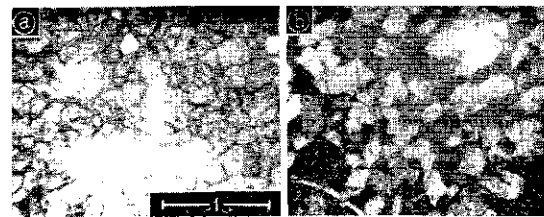


図 30. 蓄熱室から得られたガラス質 (b) 直交ニコル
——ガラス質中に分散した水滴状結晶を示す

Glassy phase obtained from a regenerating
chamber (b) Crossed nicols—Showing drop-like
crystals dispersing in the glassy phase



図 26. 氷長石と推定される粒
(図 33 (b) 参照)

Grains presumed to be
adularia (cf. Fig. 33(b)).

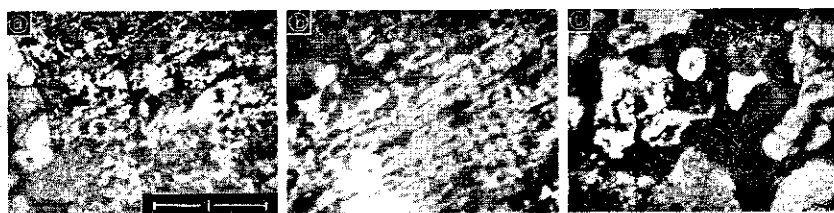


図 31. 直交ニコル (a), (b) 水滴状結晶 (c) 微細構造による
もやもやした外見を示す

Crossed nicols—(a), (b) Drop-like crystals, (c) Showing moiré
appearance due to fine structure

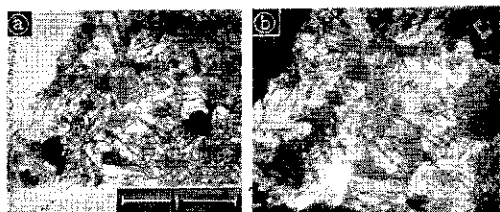


図 27. へき開の多い鉱物 (蓄熱室から採取) (b) 直交ニコル
——高い複屈折を示す 物質は不明 (図 34 (c) 参照)

A mass of crystals abundant in cleavage (obtained from a
regenerating chamber)—(b) Crossed nicols—Showing high
birefringence—Material was not identified (cf. Fig. 34 (c))

図 17 でわかるように、カリネフェリンとリュサイトとはたがいに
に近接して発生していたが、極端な例として双晶のように接続した
り、一方が他を包んだものを図 25 に示した。カリネフェリンの回
折図は図 33 (a) に示した。

図 26 は同じ試料から見いだされた氷長石 (adularia $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$) の粒子である。これの X 線回折図を図 33 (b) に掲げた。

図 27 ないし図 28 は蓄熱室のれんがが変質して生じたと推測さ
れる試料である。へき開が多くて不透明な感じがする。このような
結晶について X 線回折をした結果では、図 34 (a)~(c) のように、
たがいに類似しているが回折線の強度比や有無に多少の差がある数
種の回折図が得られた。これらは一見氷長石の回折図に似ているが

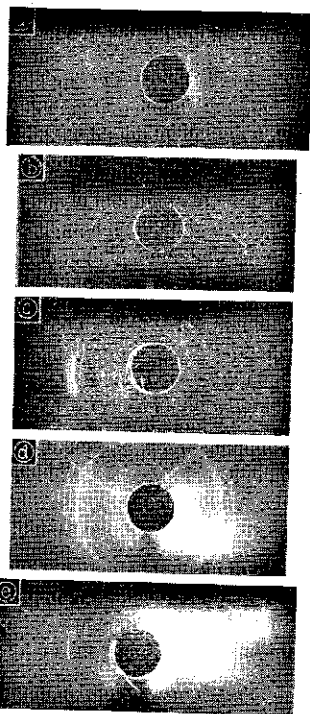


図 32. 各種結晶のX線回折図

- (a) 図 6 に示した結晶
(b) 図 13 に示した結晶
(c) 図 14 に示した結晶
(d) 図 15 に示した結晶
(e) 図 16 に示した結晶

X-ray diffraction patterns of various crystals

- (a) Crystals shown in Fig. 6
(b) Crystals shown in Fig. 13
(c) Crystals shown in Fig. 14
(d) Crystals shown in Fig. 15
(e) Crystals shown in Fig. 16

表 1. 各種結晶のX線回折図 格子常数: 単位 Å

X-ray diffraction patterns of various crystals
Lattice constants: unit Å

Fig. No.	6, 7, 32 (a)	13, 32 (b)	14, 32 (c)	15, 32 (d)	16, 32 (e)
	4.0 ₇ w	4.5 w	4.1 ₄ w	3.5 ₀ w	3.3 ₈ w
	3.5 ₃ w	3.8 ₀ w	3.9 ₀ m	3.0 ₇ s	3.1 ₈ m
	3.2 ₅ s	3.4 ₂ m	3.1 ₄ w	2.9 ₁ w	3.0 ₈ m
	2.9 ₀ s	3.2 ₀ s	3.0 ₇ s	2.6 ₂ m	2.5 ₅ s
	1.8 ₃ w	2.9 ₀ m	2.5 ₃ s	2.1 ₂ w	2.16 w
	1.5 ₁ w	2.7 ₂ m	2.4 ₃ m	1.88 w	2.0 ₁ m
		2.4 ₅ s	2.1 ₉ w	etc.	etc.
		2.2 ₁ w	2.1 ₄ m		
		2.0 ₅ w	1.6 ₃ w		
		1.7 ₈ w	1.6 ₀ m		
		etc.	1.5 ₀ m		
			1.4 ₇ m		
			1.4 ₃ w		
			etc.		

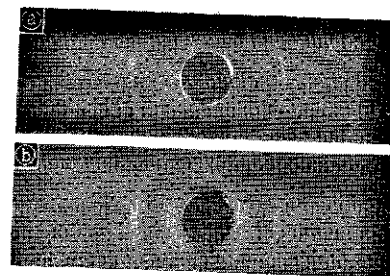
表 2. 図 27~29 に示されたような結晶のX線回折図

X-ray diffraction patterns of crystals such as were shown in Fig. 27~29

Fig. No.	34 (a)	28 (b), 34 (b)	27, 34 (c)	29 (a), 34 (d)
	3.4 ₀ m	4.2 ₈ s	3.3 ₀ m	4.6 w
	3.1 ₈ s	3.2 ₈ ss	3.2 ₁ s	4.3 ₂ w
	2.9 ₀ m	2.9 ₈ w	2.9 ₀ m	3.5 ₈ m
	2.7 ₁ m	2.8 ₀ w	2.7 ₀ m	3.5 ₁ m
	2.5 ₄ s	2.5 ₈ s	2.5 ₈ s	3.3 ₀ ss
	2.2 ₁ w	2.1 ₀ m	2.1 ₀ m	3.0 ₄ m
	2.0 ₃ m	2.0 ₁ s	2.0 ₀ s	2.7 ₇ m
	1.9 ₇ w	1.8 ₈ w	etc.	2.5 ₇ s
	1.7 ₉ m	1.7 ₇ w		2.2 ₁ s
	1.6 ₄ w	1.7 ₂ w		2.0 ₀ s
	1.5 ₀ m	1.6 ₈ w		1.9 ₂ w
	1.5 ₁ m	1.5 ₈ w		1.8 ₂ w
	etc.	etc.		1.7 ₅ w
				etc.

図 33. 蓄熱質の粘土質れんがの侵食面から得られた結晶のX線回折図

- (a) カリネフェリン
(b) 氷長石 (図 26 参照)



X-ray diffraction patterns of crystals obtained from corroded surface of clay refractory in a regenerating chamber

- (a) Kaliophilite (b) Adularia (cf. Fig. 26)

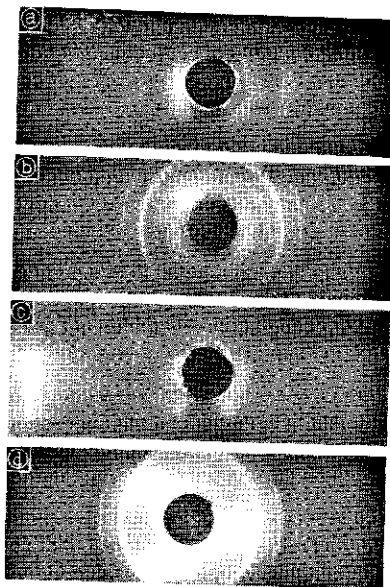


図 34. 図 27~29 に示されたような結晶のX線回折図

(b), (c) および (d) はそれぞれ 図 28 (b), 27 および 29 (a) に示された結晶から得られた。

X-ray diffraction patterns of crystals such as were shown in Fig. 27~29

(b), (c) and (d) were obtained from crystals shown in Fig. 28 (b), 27 and 29 (a) respectively

結晶の複屈折が高いので別の鉱物だと推測した。Al₂O₃·4PbO·SiO₂なる鉱物が上記の鉱物とやや似た回折図を示すようである。

時には図 29 のように、上記の鉱物に接してへき開のない透明な感じのするものが断面を見せていることがあった。これの回折図 (図 34(d)) も上記のものに似ていて、たがいに関連がある鉱物群に属すると思われる。

表 3. 図 31 および 32 に示されたような結晶のX線回折図

X-ray diffraction patterns of crystals such as were shown in Fig. 30 and 31

Fig. No.	35 (a)	35 (b)	35 (c)
	4.2 ₃ w	3.3 ₇ s	4.2 ₃ m
	3.6 ₀ w	2.9 ₀ ss	3.7 ₇ w
	3.2 ₄ ss	2.8 ₀ w	3.3 ₀ ss
	2.9 ₁ s	2.4 ₂ w	2.9 ₄ s
	2.7 ₄ s	2.3 ₁ w	2.8 ₀ w
	2.2 ₀ w	2.2 ₈ w	2.4 ₃ w
	2.1 ₁ m	2.0 ₁ s	2.2 ₄ m
	2.0 ₂ s	1.9 ₆ w	2.0 ₁ s
	1.8 ₃ w	1.8 ₃ s	2.8 ₃ m
	1.6 ₇ m	1.7 ₃ w	etc.
	1.6 ₃ m	1.7 ₁ w	
	1.5 ₀ m	1.6 ₄ w	
	etc.	1.6 ₀ w	
	"	1.5 ₁ m	

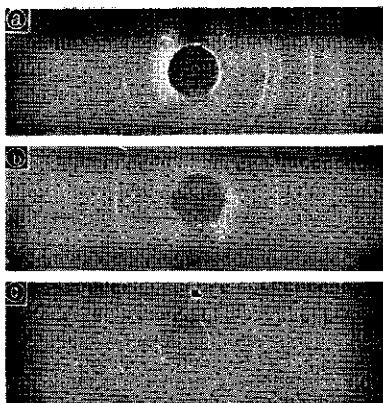


図 35.
図 30 および図 31 に
示されたような結晶の
X線回折図

X-ray diffraction patterns of crystals such as were
shown in Fig. 30 and 31

図 30, 34 は蓄熱室内の凝固塊から取った試料で、ガラス質中に
鉍物が水滴のように分散したものである。図 31 (a) 左方には前記
のへき開を持つ結晶が見えている。内部は微細構造があってもやも
やした外見を示していた。この種の鉍物からも、たがいに類似した
二、三の回折図が得られた (図 35, 表 3)。

[6] む す び

この種のガラスの溶解炉における生成物については、ほとんど参
考文献が見当たらないので、筆者の採集した試料の判定が困難であ
った。それゆえ、品相とX線回折の結果とだけをしるして将来の調
査に役立てたいと考えている。

文 献

- (1) 鉛-カリ-ソーダ ガラス溶解炉内の生成物, 東芝レビュー,
16, 1, p.54 (1961)

電子管の衝撃試験

電子管の機械強度を判定する方法として、ある規定の振動お
よび衝撃力を印加してその良否を判定する。またその衝撃
力の単位としては変位速度、および加速度があるが、衝撃が広
い周波数範囲をもっているために周波数の2乗で表現できる加
速度を用いるのが普通である。

1. 衝撃の大きさと衝撃時間

衝撃は、く形波の極限值で周波数スペクトルは周波数に無関
係な連続スペクトルと電気的には定義できるが、質量をもった
系には簡単にこの理論を適用することはできない。すなわち二
つの物質が衝突したときに生ずる運動は次のように大別する。

(A) 各物体の重心の運動

(B) 衝突点での運動とこれが重心に伝わるまでの変化
具体的には

衝突の大きさは供試品に加わる最大加速度を求め、その単位
としては重力加速度 (g) の倍数で表わす。

また衝撃時間は衝撃が加わってから最大加速度に達するまで
の時間をいう。

2. 衝撃試験機

衝撃試験機は大別してギョテン式と振子式の2種となる。ギ
ョテン式はある高さから落下する台に電子管を取り付け垂直に
落下させその落下高によって加速度を変化させるもので Anvil
-Spring 系, Anvil-Sand 系および Anvil-Liquid 系などの種
類がある。一方振子式は電子管を固定、または移動台に取付け
てハンマにより衝撃を与えハンマ角度によって加速度を変化す
る。その他 Bump Tester と称して Glass と Rubber 系のもの
もある。この中で電子管としては振子式の Navy Type High
Impact (Fly-weight) Machine を標準としている。これは衝
撃台に供試品を取り付け、規定の角度からハンマを離して衝撃
台の端をたたく。衝撃台は水平方向だけに走り衝撃吸収器によ
り徐々に止まる。なお、これは自動的に一定速度で繰り返すこ
とができる。実際には加速度計でハンマ角度を校正する必要が
ある。標準として大体次のような加速度が得られる。

$$\text{加速度 (G)} = \text{ハンマ角度 (度)} \times 15.5$$

3. 衝撃の電子管に及ぼす影響

電子管の使用状態により受ける機械力は偶発的な高衝撃と連

続的な低衝撃振動とに分けられるが、後者はむしろ振動試験に
よってその良否を判定することができる。

使用状態で偶発する高衝撃、たとえ装置自体が動作していな
くとも衝撃後ただちに装置が機能発揮できるためには電子管の
各電極が短絡または開路することがないことが必要条件である。
実際には電子管の構成組立部品は弾性力が小さいので衝撃に感
じやすく、次のような破壊結果を生ずる。

- (a) ガラスの破壊
- (b) 金属とガラスの封じ目の破壊
- (c) フィラメントあるいはヒータ断線、またはウェルズの
溶接点のはずれ
- (d) Micaglass Mica 内面接触点における損傷、グリッド
サポートの Mica 穴の拡大、Mica の劣化による遊離ガ
スの発生および真空度低下。

したがって電子管を完全不良にする原因は弾性限界を越えた
各部品の変形に起因する。なお衝撃によってグリッド、カソード
などの曲りなどによって特性変動が生じる事実があることは
いうまでもない。実際にそのような衝撃は特殊用途以外に常時
の運搬、貨車、船舶の積荷の場合往々にして起こりやすい。

また簡単に低加速度衝撃の繰り返しの影響について付言する
と、これは真空管部品の退化を生じる。たとえば電子管のガラス
内壁を Mica が振動してたたいたり、Mica 上のグリッド、カソ
ードがガタガタ揺れて支柱あるいは、スペーサとしての Mica
の退化は電子管のマイクロホニック雑音を増大する結果となる。
したがって雑音が問題となる装置では構造的破壊が見かけ上表
われなくともその有効寿命が終ったことになる。またマイカ
以外にフィラメントなどの構成部品の共振周波数が振動周波数
に近いとき、あるいは一致したときはいわゆる共振を起こし過
渡に弾性限界を越えた現象を生ずることもある。

以上簡単に述べたように偶発する環境の変化に対して電子管
の信頼度を向上する方法として、それぞれの電子管に規定の加
速度 300~1,000G を 1ms の間に与えて試験をするのが衝撃試
験であり、これは同時に電子管設計者、および Set 設計者に主
要な役割を果たしている。

(高橋)