

顕微ラマン分光法を活用した微小な結晶質異物の迅速な同定

(日本板硝子(株))

○酒井千尋

Speedy identification of fine-grained crystalline defects by micro-Raman spectrometry

○ Sakai, C. (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.)

Micro-Raman spectrometry was used to identify fine-grained crystalline defects in the glass products. It is very useful for the analysis of polymorph (e.g. SiO₂: quartz-tridymite-cristobalite). It supplements the lack of information for the analysis by using EPMA effectively. In many cases, fine-grained crystalline phases were analyzed without sample processing (cutting, grinding or polishing). Also, the non-destructiveness analysis has large effect for the prevention of alteration or elution. The micro-Raman spectrometry has large effects (performance improvements and technological sustainability) by general-purpose utilization.

e-mail chihiro.sakai@nsg.com

【緒言】

顕微ラマン分光法は、ガラスのネットワーク構造の分析に対して広く活用されており、非架橋／架橋の構造変化(Qⁿ構造)、価数変化(S²⁻とS⁶⁺)、あるいは硼素を含む構造的な特徴(boroxol ring)など、ガラスのμmオーダーの微小領域の構造解析に対しては非常に有効な分析法である。

いっぽう、板ガラス製品に流出する異物や欠点の分析は、それらの異物の形成の原因や混入源を知るために、必要不可欠な分析評価技術であり、特に、生産トラブルを早期に対策して解決するためには、迅速な対応だけでなく、正確度の高い結果を得ることが必要となる。

ガラスの異物分析では、従来から、光学顕微鏡を用いた微細組織の観察や、結晶相の同定、電子線マイクロプローブ(EPMA)を用いた組成分析、あるいはX線回折法などが解析手法として用いられてきた。

しかしながら、流出した異物が細粒であることや組成分析のみでは、必ずしも結晶相を同定できない(SiO₂のような多形の結晶相)、またサンプル加工(切断や研磨)によって溶出し変質する、あるいは全てのサンプルが正確に分析できない(時間的な制約)などで、十分に満足できる分析ができない場合がしばしば存在する。

このような分析手法を改善するために、光学顕微鏡観察に加えて、顕微ラマン分光法による測定を広く併用することで、分析できるサンプル数の増加や解析結果を大きく改善することが可能になる。本報告では、実際の異物解析の中で調査した幾つかの事例を紹介して、顕微ラマン分光法の測定がガラスの異物分析のルーチン分析においても効果的に活用できることを報告する。

【結果・考察】

1) シリカ異物

ガラス熔解窯に使われるシリカ耐火物は、迫やプレストウオールなど、AZS電鍍煉瓦や高アルミナ煉瓦などと同様に、異なる温度や雰囲気 conditions に曝されている。したがって、それらの侵食相に由来する異物(Stone)に対しても異なる温度条件での情報が記録されているはずである。

シリカ(SiO₂)は、温度変化に対して、以下のように相転移することが知られている。

低温型 α 石英 → 573°C → 高温型 β 石英 → 870°C → トリディマイト → 1470°C → クリスタバライト → 1713°C → 融液

EPMAを用いた組成分析では、SiO₂成分の検出しかできないので、上記の相転移の状態を知ることができない。そのために、顕微ラマン分光法によって結晶学的な情報をμmのスケールで検出して結晶相を同定する。

図1には、シリカ異物の光学顕微鏡写真とEPMAによる反射電子像、および顕微ラマン分光測定の結果を示した。

明らかに、異物内部に α 石英が存在し、周囲にトリディマイトの自形結晶が成長していることがわかる。したがって、図1に示す異物は、珪砂の未溶解相であることが明らかにされた。従来は、光学顕微鏡観察で、造岩鉱物学の専門知識を活用することが求められたが、顕微ラマン分光装置を用いることによって、酒井¹⁾が報告したように、短時間でシリカ結晶相を同定できる。

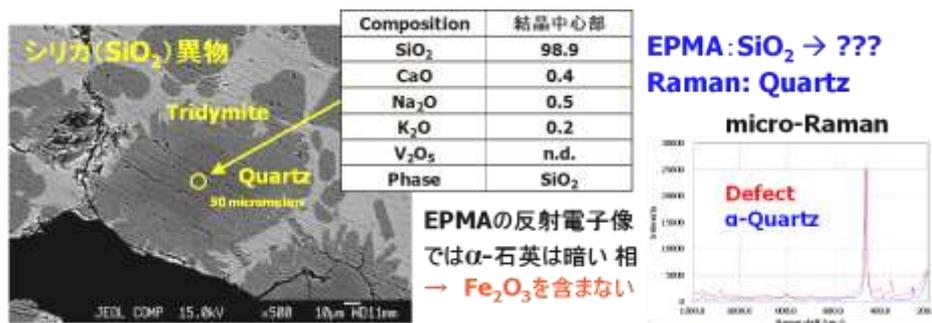


図1. 顕微ラマン分光法によるフロートガラスのシリカ異物の分析例

2) ブチワルダイト異物

ブチワルダイトは、NaCaPO₄の組成で示されるようにリン(P)を含む結晶相である。揮発したリン成分が上部構造の耐火物の侵食相に結晶相を形成して、それらがガラス表面に落下して、ソーダ石灰珪酸塩ガラスの製品の表面側に流出することが知られている。そのために、異物の混入源は比較的低温側にあると考えられる。このように、多くの種類の異物(結晶相)から、ブチワルダイトを正しく識別(同定)して、その混入源を推定することは、生産性向上のためには重要であり、より簡便な分析による迅速なアクションが求められている。

図2は、板ガラスの製品に流出したブチワルダイトの異物の写真と顕微ラマン分光法による測定結果を示した。化学組成との対比はEPMAによる分析値と比較された。非破壊(裏面から測定)で得られたラマン分光のスペクトルは、ブチワルダイトの明瞭なプロファイルを示し、短時間(数分以内)で結晶相をサンプル加工無しで同定できることがわかった。

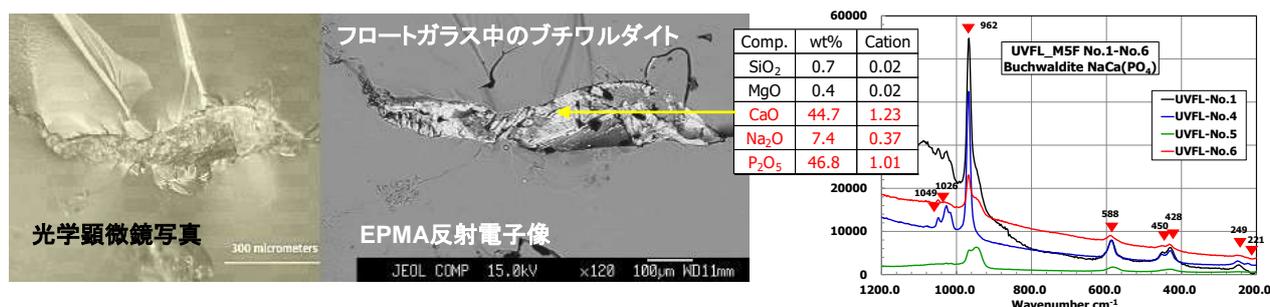


図2. 顕微ラマン分光法によるブチワルダイト異物の測定結果

3) 顕微ラマン分光法の異物分析への活用

板ガラス製品中に流出した結晶質の異物の同定に対しては、特殊な場合を除いてサンプルの切断や研磨を行わない顕微ラマン分光法は、結晶相の正確な同定や、相転移の状態の確認、あるいは泡の内壁の析出相の同定などに対して、極めて迅速で、高精度で効果的な分析手法であることがわかった。今後、光学顕微鏡観察と並行して顕微ラマン分光法による分析を行うことで、異物の混入源の推定までの時間を大幅に短縮することができる。また、従来では、サンプル加工などで多くの時間を要したEPMA分析と異なる全数分析に近い状態での評価が可能となるので、異物の混入源の推定に対する正確度が大きく向上した。

【参考文献】

- 1) 酒井恒蔵、黒田隆之助、梶島修治、川上幹通、前原輝敬 「ガラスの欠点解析技術」 旭硝子研究報告、59、45-49、2009。