

共焦点顕微ラマン分光法のマッピング分析技術を応用したガラス異物の解析技術

(日本板硝子株式会社) ○酒井千尋

Analysis technology of glass defects by using confocal micro-Raman spectrometry mapping method

/C. Sakai (NIPPON SHEET GLASS CO., LTD.)/

It is very important to elucidate the root-causes of the glass defects in order to improve the productivity (production amount and manufacturing cost). We must utilize many analysis information for the glass defect analysis in a short period. Confocal micro-Raman spectrometry measurement rapidly provides us very useful information in the technical support. Furthermore, micro-Raman mapping measurement is also useful for the elucidation of reaction process between glass defects and molten glass. We can accomplish the effective defect analysis in a shorter time by combining confocal micro-Raman spectrometry with conventional EPMA (and XRD) micro-analysis.

問合せ先：chihiro.sakai@nsg.com

1. はじめに（背景と課題）

ガラス製品に流出した粒径 1mm 以下の微小な異物や欠点は、製品歩留まりを大きく下げるだけでなく、しばしば生産設備に対しても深刻な問題を生じる。したがって、これらの異物の流出原因を早期に明らかにして、混入源や形成過程の解明から効果的な対策を実施することが重要である。これらの異物や欠点の分析は、従来では光学顕微鏡を用いた観察や、EPMA あるいは SEM/EDX などを用いた微小部の組成分析で実施されてきた。しかし、従来の分析法では、造岩鉱物学や偏光顕微鏡観察などの高い専門知識や経験が必要なこと、切断や研磨の工程などのサンプリングに多くの時間を要し、また EPMA や SEM/EDX 分析のみでは結晶相の情報が直接入手できないことなどの課題も多かった。

共焦点顕微ラマン分光法は $\phi 1\mu\text{m}$ で結晶状態を把握することができる。さらにマッピング技術を応用することにより結晶相の相転移率も定量的に明らかにすることができる。本報告では、顕微ラマン分光法のマッピング技術を実際のガラス異物に対して適用した結果に基づいて、異物分析に対するその有用性を報告する。

2. 調査結果

図 1 は、珪砂に重鉍物として含まれるクロマイト（Chromite : $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})(\text{Cr}, \text{Fe}^{3+})_2\text{O}_4$ ）の 1450°C での熔融ガラス中での溶解試験の結果を示す。サンプルは切断と研磨により加工され、顕微ラマン分光装置を用いてマッピング分析が実施された。ソーダ石灰珪酸塩組成の熔融ガラス中では、クロマイトは周囲から反応して酸化クロムに変化するが、そのような反応が結晶のクラックを通して内部からも同時に進行していることが解る。クロマイトは分解されて他形を呈するが、酸化クロムの結晶相は新たに成長したために自形を呈する。

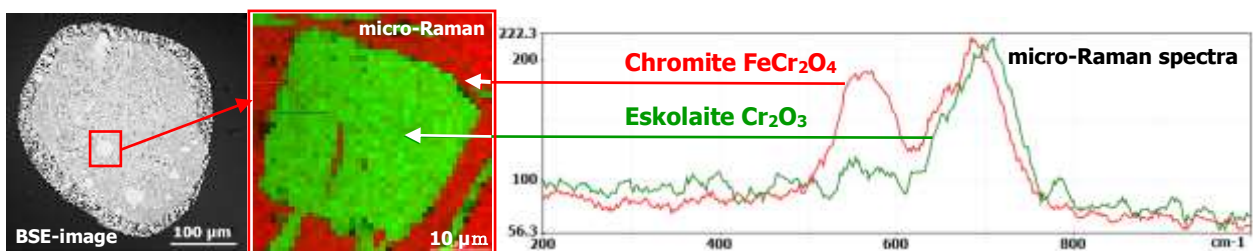


Figure 1. Results of micro-Raman spectrometry measurement of chromite in silica sand (after melting test).

図 2 は、板ガラス製品に流出したアルミナ耐火物の侵食相の顕微ラマン分光法のマッピング分析の結果を示す。赤色で示されたコランダム（ Al_2O_3 ）がソーダ石灰珪酸塩組成の板ガラスと反応して、緑色で示される自形の β -アルミナ（ $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ ）の結晶相を析出していることがわかる。これらの分析結果から、アルミナ耐火物の侵食相中でコランダムが析出し、ソーダ石灰珪酸塩組成の熔融ガラスとの反応で、さらに β -アルミナを析出した反応相がそのまま熔融ガラス中に混入したと考えられる。

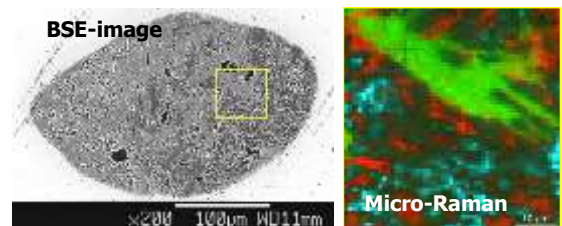


Figure 2. Results of micro-Raman mapping for beta-alumina defect in soda-lime silicate glass product.

発表では、強化板ガラス中の硫化ニッケルの β -相転移に伴う α -相と β -相の定量的な解析結果（ β -相転移率の算出）と、サンプル加工（切断および研磨）無しで、ガラス中の結晶相の同定を mm のオーダーで行った結果なども報告する。