

UDC : 544.228 : 621.385.833

7. ガラスの欠点解析技術 Glass Defects Analysis

酒井恒蔵*・黒田隆之助**・椛島修治***・川上幹通****・前原輝敬*****
Kouzou Sakai, Ryunosuke Kuroda, Shuji Kabashima, Masamichi Kawakami and Terutaka Maehara

ガラスは透明物質であることを最大の特徴とする。したがって、内部にそれを阻害するものが存在すると製品にはならず、歩留まり低下の原因となる。ガラス製造メーカーではこれら欠点をいかに減らすか？ に日夜努力しているといっても過言ではない。このガラス欠点は小さな無機物質にほかならない。したがって、欠点解析技術の要諦は小さな無機物質を正確に同定することにある。同定する、ということは化学組成と構造を明らかにすることである。この手法の最近の進歩について概説する。結晶質欠点の解析については昔から使われている光学顕微鏡による方法が現在でも重要である。それは組織観察が簡単にできることと、結晶同定が簡便であることによる。また結晶質欠点やガラス質欠点（異質ガラス）の解析についてはEPMA（Electron probe micro analyzer）を用いるのが一般的である。EPMAを利用した解析と、最近の進歩について解説する。泡分析については質量分析法と顕微ラマン分光法の最近の進歩について述べる。特に顕微ラマン分光法では、直径30 μ mの泡の分析が可能となっている。

The most excellent characteristic of glass products is transparency of visible light. So, the defects of glass, such as blisters, stones and cords are not allowed in glass products. It is necessary to eliminate these defects in glass. The glass defects are tiny inorganic materials. The important technology of glass defects analysis is precise identification of material. The identification means the determination of chemical composition and structure. The recent progress of identification methods are described in this article. The optical microscopic analysis is also important method for the identification of crystalline defects. Especially, it is easy to determine the structure and chemical composition by polarized optical microscope. The texture of stones are easily observed and evaluated by optical microscope. The electron probe micro analyzer (EPMA) is also important apparatus to analyze cords and stones. The recent methods of EPMA analysis are also discussed. Regarding blister analysis, mass spectrometric and micro Laser Raman spectrometric analysis are discussed. The analysis of 30 μ m diameter blister made it possible to determine the gas composition by Laser Raman analysis.

*中央研究所 主幹 (E-mail : kouzou-sakai@agc.co.jp) Manager of Research Center

**中央研究所 主幹 (E-mail : Ryunosuke-kuroda@agc.co.jp) Manager of Research Center

***中央研究所 主幹 (E-mail : shuji-kabashima@agc.co.jp) Manager of Research Center

****ガラスカンパニー日本アジア事業本部技術統括部商品開発センター (E-mail : masamichi-kawakami@agc.co.jp)

*****中央研究所 主席 (E-mail : terutaka-maehara@agc.co.jp) Senior Researcher of Research Center

1. はじめに

ガラスの欠点解析の最も重要な側面は、欠点の原因推定とその結果としてのアクションであることは言うまでもない。原因推定に関しては結晶質欠点に限っていえることだが、組織を観察することが非常に重要である。すなわち結晶集合体の組織と発生源に関係がある場合が多い。たとえば欠点が baddeleyite (ZrO₂) と判明しても、その発生源は漠然としたもの（煉瓦かもしれない、原料の未溶解かもしれない）である。しかしここで組織がどのようなものか？ を見ることで発生源が明確になることが多々あるのである。さらに欠点解析の技術的側面は、どの程度小さいものの組成と構造が詳細に調べられるか？ という技術にほかならない。すなわち泡でいえば、50μmΦの泡のガス分析が可能か？ 結晶や異質ガラスでいえば、1μmの異物が同定できるか？ 組成差の非常に小さいものが判別できるか？ といったことに換言できる。そこで本稿では組織を見る、ということがどのようなことなのか？ という視点と、最近の装置の進歩により、どの程度小さいものが明確に分析できるようになったか？ という2つの視点について解説する。

2. 結晶質欠点 異質ガラス欠点の解析技術

ガラス中の固体欠点の解析には、光学顕微鏡が昔も今も重要なツールである。特に偏光顕微鏡を使うと簡単な光学的観察により組成と組織が同時に判明するので、現在も製造現場で日常的に使われている。結晶は特有の屈折率、複屈折という光学的特性を有する。この光学的性質が偏光顕微鏡により推定できるので、結晶同定が可能となる⁽¹⁾。その結果、主要組成がわかるのである。このような装置は非常に便利である。すなわち最先端の電子機器でも、組織や組成はわかるが、結晶相を知ることは簡単ではない。しかし、偏光顕微鏡では組成、組織、結晶相が同時に短時間のうちにわかるのである。Table 1にガラス欠点として最も多く

出現するZrO₂系とSiO₂系の結晶相を示す。

この2つの組成系には表に示したような異なる結晶相が存在する。baddeleyiteとzirconは組成が異なるので組成分析で明らかにされるが、SiO₂系結晶は組成がすべて同じである。したがってSEM-EDXなどの分析ではそのいずれかはわからない。しかし表に示したような屈折率、複屈折、形態の違いにより偏光顕微鏡で瞬時にそのいずれかが判断できるのである。偏光顕微鏡を駆使するためには厚さを30μm程度の薄片にしなければならない、というわずらわしさがある。これが敬遠され、またこのような技術を持つ人材が減少したこともあり、30年前に比べると偏光顕微鏡の活躍の場は減ってきていることは否めない。しかし、薄片製作をしなくても欠点の薄い部分を観察することにより結晶相を同定することは可能である。Figure 1, 2はいずれも薄片ではなく、欠点の薄い部分をそのまま観察した写真である。これらの写真から容易に同定できる。また、組織観察は光学顕微鏡の得意とするところである。すなわち、透過光、反射光での観察が容易で、特に透過光では深さ方向の結晶組織が簡単にわかる。このことは表面情報しか得られない走査電子顕微鏡 (SEM) より格段に有利である。

Figure 1にはbaddeleyite (ZrO₂) 結晶4種類の光学顕微鏡の透過像を示してある。これらはすべてZrO₂であるので、SEM-EDXなどで分析すると同一結果となる。しかしながら組織がまったく異なることはその発生源が異なることを意味している。①がAl₂O₃-ZrO₂-SiO₂系電鍍煉瓦のbaddeleyite、②がZrO₂系電鍍煉瓦のbaddeleyite、③はzirconが分解して生成したbaddeleyite、④は融液から再結晶した2次baddeleyiteである。したがって、これらは分析よりも光学顕微鏡下の組織観察によるほうが、重要な情報をもたらすことを示している。

Figure 2 はtridymite (SiO₂) と cristobalite (SiO₂) である。この2種の結晶は同質異像（組成が等しく

Table 1 ZrO₂ and SiO₂ system crystals.

crystal	chemical composition	crystal system	refractive index	birefringence
baddeleyite	ZrO ₂	monoclinic	α=2.13 β=2.19 γ=2.20	0.07
zircon	ZrSiO ₄	tetragonal	ω=1.92-1.96 ε=1.96-2.02	0.04-0.06

crystal	chemical composition	crystal system	refractive index	birefringence
cristobalite	SiO ₂	tetragonal	ω=1.487 ε=1.484	0.003
tridymite	SiO ₂	orthorhombic	α=1.469 β=1.470 γ=1.473	0.004
quartz	SiO ₂	hexagonal	ω=1.544 ε=1.553	0.009

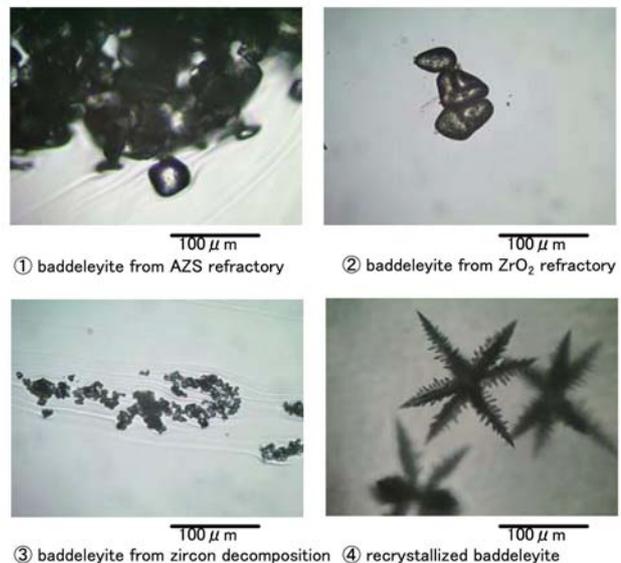


Fig. 1 Crystal morphology of baddeleyite(ZrO₂) crystals.

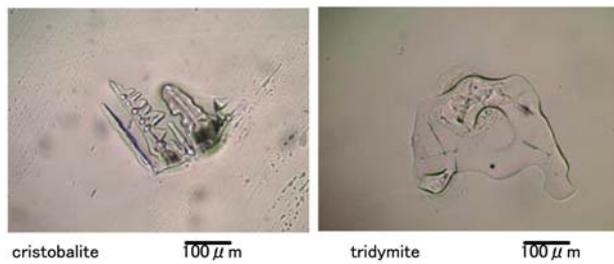


Fig. 2 Crystal morphology of SiO₂ crystals.

構造が異なる)の有名な例で、ガラス欠点ではこのどちらかを区別することが原因解明の重要なヒントとなることがある。偏光顕微鏡下では形態、伸長性という光学性の違いにより、容易に区別できる。このことは機器分析(EPMA、SEM)では不可能であり、組成と構造が瞬時に判断できる光学顕微鏡は製造現場にとって重要なツールであることが理解できよう。

これら結晶質欠点の解析は、結晶相を同定することが最も重要なことであるが、これだけでは発生原因、場所推定に不十分であることが多い。すなわちSiO₂やZrO₂はガラス溶解窯の主要構成酸化物であると同時に、ガラス組成の重要な成分でもある。つまり、ガラス中には常に存在する元素であるので、ZrO₂やSiO₂ということがわかっただけで原因や場所を推定することは困難なことが多い。そこで、現在ではEPMA (Electron probe micro analyzer)を用いた微小部の組成分析を行って原因推定を行うことが多い⁽²⁾⁽³⁾。EPMAはほぼ技術的には確立された機器分析装置であるが、最近ではパーソナルコンピュータの発達により高速、大容量の分析が行えるようになる、あるいは後述のFE-EPMAなどの出現によりガラス固体欠点解析には欠かせない機器になっている。

EPMAにより欠点の周りのガラス相を分析した例をFigure 3、Table 2、3に示す。Figure 3はwadeite (K₂ZrSi₃O₉)と呼ばれる欠点である⁽⁴⁾⁽⁵⁾。この欠点は組成から明らかなようにK₂Oを含むガラスとZrO₂を含む炉材の反応により出現する。結晶はTable 2に示したように、hexagonalの対称を示すので、外形は六角柱状を呈する。この欠点の発生原因を推定するために、結晶周りのガラス相をEPMAで分析した。結果をTable 3に示す。Table 3のAおよびBは同じwadeite結晶の周囲のガラス相を分析した結果である。AにはAl₂O₃が多量に存在するが、Bには母ガラスと同等か、あるいはやや少ない量のAl₂O₃しか存在しないことがわかる。このことは、結晶種が同じwadeiteでも生成原因、あるいは生成場所が異なることを意味する。この結果からAのwadeiteはAZS系炉材近傍で結晶化したもの、BのwadeiteはZrO₂系炉材近傍で結晶化したもの、と推定できる。このような事実は結晶同定だけでは認識できず、EPMAによるガラス組成決定により初めて明らかにされるのである。以上のことから、ガラスの固体欠点の解析には、固体の組成と構造を明らかにすることと、固体

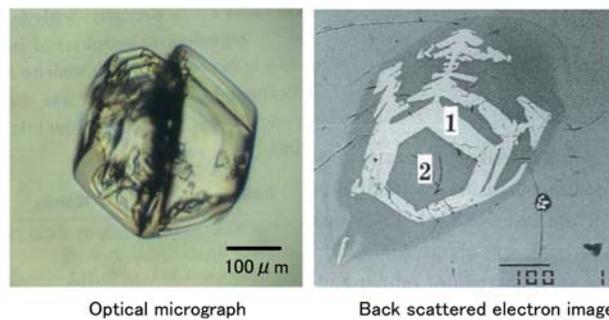


Fig.3 Wadeite crystal in glass.

Table 2 Wadeite crystal in glass measured by EPMA.

	1	2	Theoretical
SiO ₂	45.6	46.4	45.3
ZrO ₂	31.5	28.8	31.0
K ₂ O	19.0	22.0	23.7
BaO	1.5	1.4	
Na ₂ O	1.9	1.3	

crystal system : hexagonal

a=6.912 Å

c=10.151 Å

Table 3 Chemical composition of glass surrounding wadeite measured by EPMA.

	A	B
SiO ₂	53.0	51.5
ZrO ₂	9.2	15.4
K ₂ O	8.0	5.9
BaO	6.1	7.9
Na ₂ O	9.6	9.3
Al ₂ O ₃	10.0	2.6

A from AZS refractory

B from ZrO₂ refractory

欠点周囲の生成環境を明らかにする、という両面が必要になることがわかる。

近年、ガラス製品への品質要求は年々きびしくなり、光学的観察では同定できない、EPMAでは定性的な組成はわかるが、小さすぎて定量分析ができない欠点が増加している。しかし、最近FE-EPMA (電子銃がタングステンではなくフィールドエミッションタイプ)が開発され、より微小な欠点の同定が可能になってきた。この装置の原理は従来のEPMAとまったく同じであるが、電子線を従来のものより細く絞ることが可能になっている。その結果、従来の装置より細かい組成差がわかるようになってきた。

Figure 4は板ガラス中に存在する異質ガラスである。断面観察により屈折率の異なるいくつかの相が存在することがわかる。この異質ガラス相をW (タングステン) フィラメントを用いた通常のEPMA、及びFE-EPMAを用いて測定した結果がFigure 5である。この結果から主要な異質ガラス中にはFeが多いことがわかる。さらにFE-EPMAで測定した結果によれば、微細な異質ガラスの構造がW-フィラメ

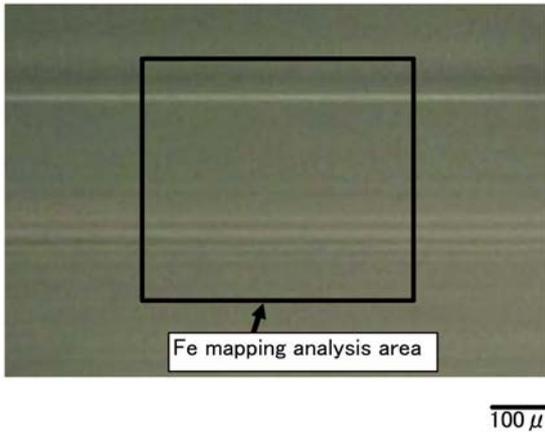


Fig.4 Optical micrograph of ream in sheet glass.

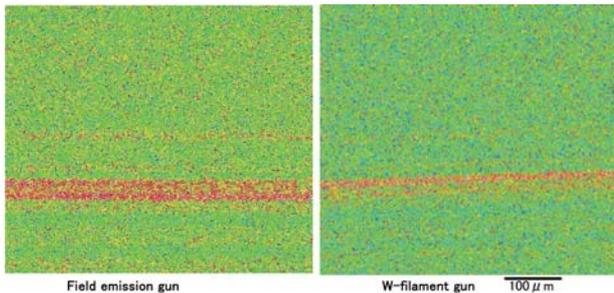


Fig.5 EPMA mapping analysis of Fe-element (field emission type vs W-type)
condition:15KV 50nA 500×500point 1μm interval 300ms measurement/point).

ントタイプより、明瞭に捕らえられていることがわかる。これはFE-EPMAのビーム径がWタイプのそれより一桁程度小さいことによると思われる。このようにFE-EPMAを用いると、電子ビームが絞れることにより、微細な組成差が判別できることがわかる。

このように機器分析装置の発達によりこれまで不明であった事実が明らかになると、原因究明への近道となる。

そのような装置が顕微レーザーラマン分光装置である。この装置は1980年代初頭に急速に発達した^(6,7)。それは高輝度のレーザー光の出現と高性能のCCD検出器の発達による。通常、レーザー光は1μmΦ程度まで絞られ、欠点に照射される。そうすると励起光であるレーザーの波長とは異なるラマン線が観測される。励起光とラマン線との差をラマンシフトと呼び、cm⁻¹で表す。このラマンシフトは物質固有であるので、欠点のそれが判明していれば、不明物質の同定が可能となる。加えてレーザーラマン分光法は電子線による分光法と異なり、真空が不要で大気圧下で測定できる、あるいは試料の損傷が少ない、といった利点がある。

レーザーラマン分光により、微小な結晶同定が可能になった例をFigure 6、7に示す。Figure 6は幅10μm程度のガラス中の微細結晶である。Figure 7はこの結晶にレーザーを照射し、ラマンシフトを測定した結果である。スペクトルはcristobalite (SiO₂)

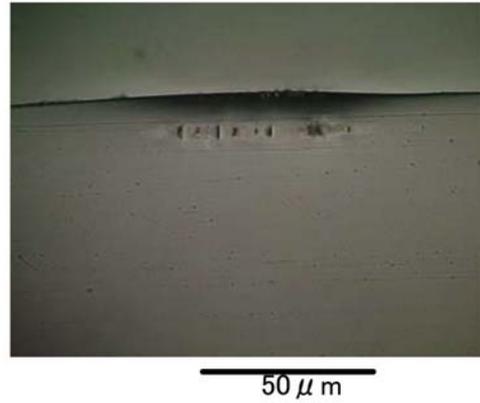


Fig.6 Small crystal in glass.

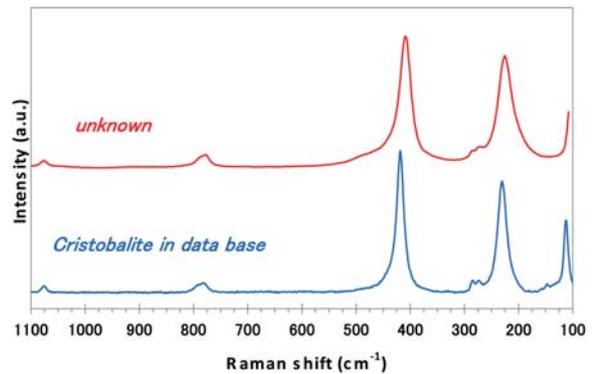


Fig.7 Raman spectrum from small crystal in glass(Fig.6).

のそれに完全に一致し、cristobaliteと同定された。このように微小な欠点の同定には光学顕微鏡で不確実な結論しか得られない場合が多いが、ラマン分光により明確な同定が可能となる場合もある。

3. 泡欠点の解析技術

泡欠点の解析技術は、いかに泡の中のガスを迅速かつ定量的に分析することができるか、に換言される。この20年、泡ガス分析は質量分析法による手法が普及し、定量的な解析技術として定着した⁽⁸⁾。質量分析法では100μmΦ以上の泡であれば分析が可能である。さらにガス分圧の定量分析が可能なこと、またArガスの定量分析が可能なことなど、優れた特徴を有する。Table 4に微小泡の解析例について示した。

Table 4 Blister analysis by Mass spectrometer.

Sample No.	Analysis Data										Pressure [kPa]
	Bubble Size		Gas Composition (vol%)							total	
	D.EQ. [mm]	Volume [L]	N ₂	CO ₂	O ₂	SO ₂	Ar	H ₂ S	COS		
泡A	0.15	1.88E-09	17	83	0	0	0.2	0	0	100	8

分析装置は磁場セクター型質量分析計である。分析可能ガスはN₂,CO₂,O₂,Ar,SO₂,H₂S,COS、最小100μm(球換算径)まで分析が可能である。また最大50個/1日の分析が可能装置である。Table 4に示したように、150μmの泡の定量分析が問題なく実施できている。しかしこの手法は泡を割る、という手段が不可

欠で、割れやすい形に加工しなければならない、という煩雑さを有する。さらに、100 $\mu\text{m}\Phi$ 以下の泡は分析が困難という限界もあった。しかしながら近年、先に述べた顕微レーザーラマン分光で、簡便に泡ガス組成が測定できるようになった。この方法では泡を割る必要がなく、簡便かつ迅速な方法といえる。Table 4に示した150 μm の泡を質量分析計で測定する前にラマン分光法で測定したスペクトルをFigure 8に示す。装置は(株)HORIBA製LabRAM HR800である。

Figure 8には泡のスペクトル以外に、空気、及びガラスのスペクトルを示した。それによれば、泡にはCO₂,SO₂,N₂が含まれていることがわかる。このレーザーラマン分光を測定後、同じ泡を質量分析計により分析した結果をTable 4に示す。ラマン分光法と質量分析法の両手法で異なるのは、SO₂が質量分析で認識できていないこと、Arがラマン分光で確認されていないことである。この事実は装置の欠点を表している。すなわち、質量分析ではSO₂ガスの吸着防止の為にガス搬送経路を特殊コート処理しているが、微量なSO₂ガスの吸着は防げず、そのために他のガスと比較して検出しにくい。また、ラマン分光では原理的にArが検出できない。

Figure 9に、微小泡のラマン分光スペクトルを示した。

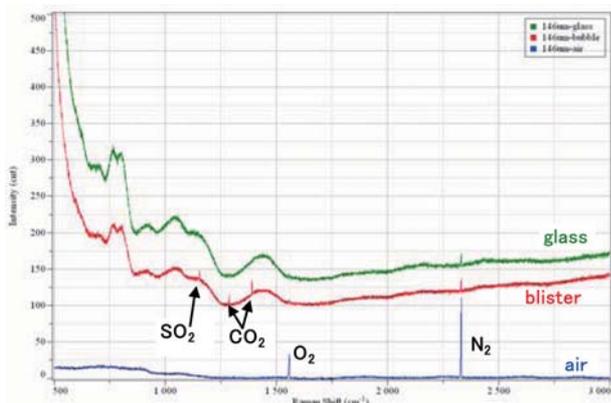


Fig.8 Raman spectrum from 150 $\mu\text{m}\Phi$ blister.

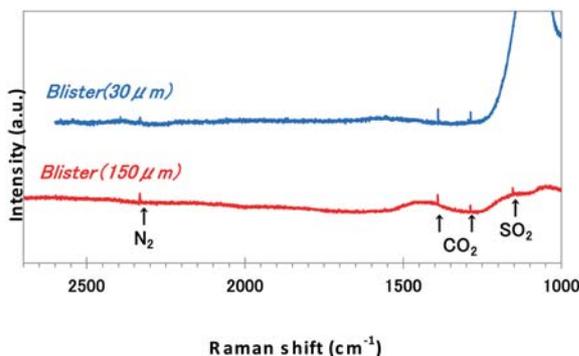


Fig.9 Raman spectrum from 30 μm and 150 μm blister.

Table 5 Raman shift and sensitivity of gas molecules

Molecules	cm ⁻¹	Sensitivity
H ₂	587, 4156	11,3.4
SO ₂	1151	4.2
CO ₂	1285, 1388	0.7, 1.2
O ₂	1551	1
CO	2143	0.9
N ₂	2331	1
H ₂ S	2611	7.6
HCl	2886	3.2
CH ₄	2917	9

ラマン分光法の特徴は、微小泡の測定が可能なことである。

Figure 9は30 μm 、150 μm の泡であるが、いずれもSO₂が検出されている。また、わずかにN₂,O₂も確認される。ラマン分光による泡の分析は原理的には数 μm の泡でも可能だが、現実的には泡内のガス種とその感度係数、分圧による。感度係数をTable 5に示した⁽⁹⁾。

4. おわりに

ガラスメーカーにとって、ガラスの欠点を減らすことは永遠の課題である。したがって欠点解析技術は欠くべからざる基盤技術である。近年の機器分析装置の発達により、今までわからなかったものが明快にわかるようになり、製造歩留まり改善に寄与できることは製造技術者にとって喜びを感じる時である。と同時に100年も前から使われている光学顕微鏡を用いて瞬時に判断し、これまでの知見をもとに歩留まり向上対策を立案できれば、これもまたうれしいことである。

このように欠点解析技術は、新しい技術の追求と、古い長い技術蓄積をおろそかせず永続させていく、という両面を必要としている。今後もこの2つが車の両輪となり、ガラス工業発展の基盤技術となっていくであろう。

—参考文献—

- (1) 小野拓郎, 福井忠興 旭硝子研究報告 22-1 61 (1972).
- (2) 酒井恒蔵, 岩淵安雄 旭硝子研究報告 35-1 13 (1985).
- (3) 酒井恒蔵, 旭硝子研究報告 36-2 193 (1986).
- (4) Sakai, K. Report Res. Lab. Asahi Glass Co., Ltd., 45[1,2] 1 (1995).
- (5) Sakai, K. et al., Journ. Mineral. Petrol. Sci. 9 24 (2000).
- (6) 増井暁夫, 能代 誠 セラミックス 21-5 440 (1986).
- (7) 石田英之 ぶんせき 6 374 (1987).
- (8) David A. Tamaro Amer. Ceram. Soc. Bull. 73-2 79(1994).
- (9) 下平憲昭 “顕微赤外・顕微ラマン分光法の基礎と応用”(株)技術情報協会(2008).