

平板玻璃熔融包裹体的拉曼光谱分析研究*

Analysis of Melt Inclusions Defects of Flat Glass by Raman Spectra

姚彩璐¹, 何锦锋², 张枝芝^{3,4}

YAO Cai-lu¹, HE Jin-feng², ZHANG Zhi-zhi^{3,4}

(1. 南宁浮法玻璃有限责任公司, 广西南宁 530031; 2. 北海市产品质量检验所, 广西北海 536000; 3. 广西师范大学物理科学与技术学院, 广西桂林 541004; 4. 广西科学院生物物理与环境科学研究中心, 广西南宁 530007)

(1. Nanning Float Glass Limited Company, Nanning, Guangxi, 530031, China; 2. Beihai Product Quality Testing Institute, Beihai, Guangxi, 536000, China; 3. College of Physics and Technology, Guangxi Normal University, Guilin, Guangxi, 541004, China; 4. Institute of Biophysics and Environmental Science, Guangxi Academic of Science, Nanning, Guangxi, 530007, China)

摘要:【目的】玻璃生产过程中玻璃表面和内部经常会出现多种类型的熔融包裹体, 了解包裹体的成分对分析其形成以及调整玻璃生产工艺解决质量问题至关重要, 传统的分析方法在很多时候需要制片, 而且需要很丰富的经验, 分析过程复杂、时间长, 为此提出一种新的分析方法。【方法】基于显微拉曼光谱分析玻璃表面和内部的熔融包裹体, 利用特征光谱鉴别包裹体的物质成分。【结果】成功鉴别出玻璃原材料中的长石、白云石、硅砂以及芒硝成分的包裹体, 并通过岩相分析得以证实。【结论】显微拉曼光谱技术可以作为平板玻璃生产过程中质量缺陷分析的有效手段。

关键词:玻璃 包裹体 拉曼光谱

中图分类号: TB383.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-7378(2014)03-0208-03

Abstract:【Objective】There are different kinds of melt inclusions in float glass production. It is very important to know the ingredients of melt inclusions and their formations in order to realignment process parameters for solving the quality problem. The lithofacies method is the traditional analytical method, but in many cases, this method needs to cut the glass into slices, which requires rich experience, along with complex and time consuming analysis process, so a new method is induced. 【Methods】With micro Raman spectroscopy spectral glass surface and internal melt inclusions are analyzed using the characteristic spectrum to distinguish ingredients of the melt inclusions. 【Results】This paper successfully using Raman spectroscopy analyzes the feldspar, dolomite, silica sand as well as the composition of glauber's salt inclusions from glass raw materials, with verification by petrographic analysis. 【Conclusion】The results show that the micro Raman spectroscopy can be used as a useful tool for quality defects analysis in flat glass production process.

Key words: glass, melt inclusion, raman spectrum

收稿日期: 2014-04-10

作者简介: 姚彩璐(1971-), 女, 工程师, 主要从事玻璃及原燃材料分析及质量管理研究。

* 广西自然科学基金项目(2012GXNSFFA060008), 国家自然科学基金项目(60868002)资助。

【研究意义】平板玻璃行业是国民经济高速发展中不可或缺的重要原材料行业。2006年, 我国平板玻璃产量为4.66亿重量箱, 产能为4.82亿重量箱。之后各年产量和产能逐年增长, 至2011年, 产量增

至 7.38 亿重量箱,年均增长 10% 以上;产能增至 10.55 亿重量箱^[1]。近些年,随着太阳能、信息产业、节能环保等战略性新兴产业的崛起,平板玻璃作为其必不可少的重要基础材料,市场需求更加凸显。

【前人研究进展】平板玻璃生产过程中的质量控制非常关键,特别是当玻璃产品出现杂质问题时,及时判断杂质的成分就显得尤为重要,一般传统的方式是采用岩相学,通过显微镜观察缺陷的结构和形状来判断其成分。该方法的缺点是由于细微的物质结构复杂,需要积累非常丰富的经验,而且对于结构相似的物质单纯依靠光学手段判断困难,分析周期长。拉曼光谱分析技术是在光谱测量技术、化学计量学技术、计算机技术与应用测试技术的基础上发展起来的一门综合性分析技术,具有非接触性、非破坏性、检测灵敏度高、时间短、样品所需量小及样品无需制备等特点^[2],现已受到越来越多的重视。由于拉曼光谱仪采用拉曼位移参考物质如汞灯、单晶硅等对拉曼位移进行校正,使其在定性分析方面有着广泛的应用,如化合物的结构和某些官能团的确定^[3]、聚合物和有机化合物的测试^[4]、晶体的振动和结构^[5]等。**【本研究切入点】**利用拉曼光谱对玻璃质量缺陷中的包裹体进行分析的报道很少见。**【拟解决的关键问题】**结合岩相学观察和激光拉曼分析结果,对包裹体岩相学和成分特点及其指示的意义进行探讨。

1 材料与方法

1.1 材料

样品收集来源于广西南宁浮法玻璃有限责任公司在生产过程中有质量缺陷的样品,在显微镜下先进行岩相学观察,再进行激光拉曼光谱分析。

1.2 方法

样品岩相分析由上海皮尔金顿公司进行。激光拉曼光谱系统详见文献^[6],半导体激光器产生一束波长为 780 nm 的激光,滤波后导入倒置生物显微镜(TE2000-U, Nikon)的物镜(100×, NA=1.3),经聚焦照射到样品上,采集光谱的积分时间是 5s。对于同一个样品,在不同区域采集 3 次,取其平均光谱。

2 结果与分析

南宁浮法玻璃的主要原材料是:硅砂(SiO_2),长石($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$),白云石($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$),纯碱(Na_2CO_3),芒硝(Na_2SO_4),玻璃及

原材料的拉曼光谱见图 1。玻璃主要成分是二氧化硅、氧化钠,和氧化钙的混杂物,其分子式一般表示为 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$,从图 1 中可以看到,虽然原材料具有丰富的特征峰,但是在玻璃中只有 4 个比较突出的特征峰,表明原材料的分子结构在玻璃中保留下来的基本没有,比较明显的只有 553cm^{-1} , 715cm^{-1} , 1572cm^{-1} ,分别与原材料的二氧化硅和氧化铝的结构相对应,这与玻璃的成分是相关的。

随机选取了 6 种包裹体(图 2),对应的光谱见图 3。从图 3(a)看出,与正常玻璃的拉曼光谱相比,多了 1400cm^{-1} , 784cm^{-1} , 710cm^{-1} 峰,对照原材料拉曼光谱发现,这 3 个峰正好是白云石的特征峰。因此可以判断包裹体是白云石。从图 3(b)看出,与正常的玻璃相比多出 690cm^{-1} , 770cm^{-1} , 950cm^{-1} 峰,查找原材料的特征峰,发现这特征峰属于长石,可以判断包裹体内的物质来自于长石。同理我们可以判断出其余的 3~6 号包裹体中的物质分别来自硅砂,硅砂,芒硝,硅砂。这些样品经上海皮尔金顿玻璃公司的岩相分析,证实了我们的结论是正确的。包裹体的形成主要原因可能是:芒硝泡的形成主要是芒硝里硫酸盐的分解所致。芒硝是平板玻璃工业最常见的澄清剂,需高温熔制,芒硝泡的产生机理可分为一次泡和二次泡,通常为乳白色,这种缺陷多由于配料使用不当导致熔化不良,或者在熔炉中的停留时间太短,来不及全部融化造成,其直接原因和芒硝使用量,使用条件有关。高硅夹杂物一般由硅砂带来,硅砂的主要成份是难熔氧化二氧化硅,产生不熔物通常是因为熔化温度不够或颗粒度太粗或太细。高铝夹杂物的形成通常是因为长石中的氧化铝引起。氧化铝熔点很高,在介质作用下,还高达 1200°C 。这不仅要求严控熔窑温度,还要严控颗粒度。颗粒度太粗可导致不完全融化,太细也容易沾在一起,形成包裹物,不能充分融化。

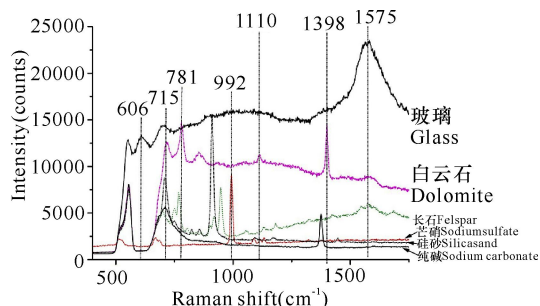


图 1 玻璃及其主要成分的拉曼光谱

Fig. 1 Raman spectra of glass and its main components

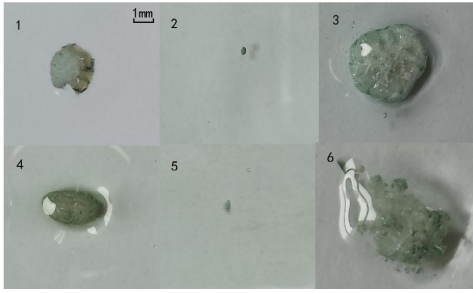


图2 包裹体的照片

Fig. 2 Pictures of melt inclusions

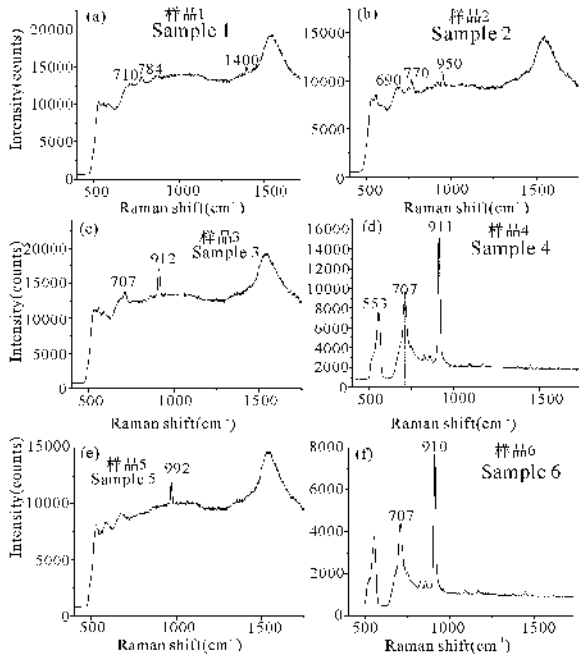


图3 包裹体的拉曼光谱

Fig. 3 Raman spectra of melt inclusions, a~f corresponding to the sample 1~6 in figure 2

3 结论

本文对玻璃包裹体进行拉曼光谱分析,并对比玻璃成分的拉曼光谱,发现包裹体的特征拉曼光谱可以较好的与原材料的拉曼特征峰相对应,利用这一特性成功鉴别出玻璃原材料的长石、白云石、硅砂以及芒硝成分的包裹体,并通过岩相分析得以证实。

本文结论证明该方法可以快速的判断出包裹体中的物质成分。拉曼光谱可以成为平板玻璃生产过程中质量缺陷分析的有效手段。

参考文献:

- [1] 熊百川(编). 2011年我国平板玻璃产量为73789万重量箱[J]. 建材发展导向, 2012, 10: 84.
Xiong Y C. There were 737. 89 million weight case of plate glass production in 2011 in China[J]. Development Guide to Building Materials, 2012, 10: 84.
- [2] 施玉珍, 陈志春, 林贤福. 拉曼光谱与红外光谱无损检测技术新进展[J]. 分析化学, 2005, 33(2): 272-276.
Shi Y Z, Chen Z C, Lin X F. Advance of non-destructive analysis techniques of Raman spectrometry and infrared spectrometry[J]. Analytical Chemistry, 2005, 33(2): 272-276.
- [3] Prasad K, Grubb D. Deformation behavior of Kevlar fibers studied by Raman spectroscopy[J]. J Appl Polym Sci, 1990, 41(9): 2189-2198.
- [4] Ko H, Chang S, Tsukruk V. Porous substrates for label-free molecular level detection of nonresonant organic molecules[J]. J ACS Nano, 2009, 3(1): 181-188.
- [5] 仇怀利, 王爱华, 尤静林, 等. BSO晶体生长固/液边界层结构的实时观测研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2005, 25(4): 529-531.
Chou H L, Wang A H, You J L, et al. BSO crystal growth of solid/liquid boundary layer structure of real-time observation study[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2005, 25(4): 529-531.
- [6] 高程海, 谭东平, 严晓华, 等. 涠洲岛柳珊瑚的激光拉曼光谱特征[J]. 广西科学院学报, 2013, 29(3): 169-170.
Gao C H, Tan D P, Yan X H, et al. Laser Raman spectroscopic characteristics of the Weizhou island gorgonians[J]. Journal of Guangxi Academy of Sciences, 2013, 29(3): 169-170.

(责任编辑: 尹 闯)