

# 顕微ラマン分光法による珪石煉瓦の鉱物組成，組織評価

## Mineral composition and microstructure of silica bricks characterized by micro-Raman spectroscopy

徳永竜二<sup>\*</sup>，後藤 潔<sup>\*\*</sup>，森川勝美<sup>\*\*\*</sup>

Ryuji TOKUNAGA<sup>\*</sup>, Kiyoshi GOTO<sup>\*\*</sup> and Katsumi MORIKAWA<sup>\*\*\*</sup>

### 要 旨

シリカのような多形物質の微視構造は，従来より偏光顕微鏡により構成している結晶相の光学的特性における違いを同定することにより特徴づけられてきている。しかし，その物質における相の組成を偏光顕微鏡で定量的に測定することは困難である。本研究では，顕微ラマン分光法によって珪石煉瓦の焼成過程における鉱物組成，組織の変化を調査し，定量的な評価を検討した。ラマンマッピングデータを解析することによって，各鉱物相の分布を定量的に評価することに加え，微量の残存石英を検出することも可能であった。また，トリディマイトの結晶性の違いについても特定することができた。さらに，マトリックス部など指定した範囲の分析をすることによって，より高度な反応機構の調査が可能であることを示した。

### Abstract

Microstructures of materials containing polymorphic minerals such as silica bricks have traditionally been characterized by polarizing microscopy to identify each mineral based on differences of optical properties of them. However, it is difficult to determine the mineral composition of a material quantitatively by polarizing microscopy. In this study, it was investigated that how to measure changes in mineral composition and microstructure of silica bricks during the firing process using micro-Raman spectroscopy quantitatively. By analyzing the Raman mapping data, it was possible to evaluate the distribution of each mineral phase and also to detect small amount of residual quartz. It was also able to identify crystallinity of tridymite. Furthermore, it was shown that it is possible to investigate more precise reaction mechanisms by analyzing specified area such as matrix.

## 1 緒言

珪石煉瓦は結晶性の SiO<sub>2</sub> を多く含む組成であり，その鉱物相は主にトリディマイト，クリストバライトで構成されている。これらの鉱物相は高温における熱膨張が小さく，古くからコークス炉や熱風炉のような長期にわたり繰り返し熱負荷のかかる窯炉で使用されている。珪石煉瓦は石英を主成分とする天然の珪石を主原料とし，石灰などの焼結助剤を添加し，1450 °C 前後で焼成して製造される<sup>1,2)</sup>。石英はトリディマイトやクリストバライトに移る際に約 15% の体積膨張を起こすことから<sup>3)</sup>，

## 1 Introduction

Silica bricks are mainly composed of tridymite and cristobalite. These mineral phases have low thermal expansion at high temperatures and have been used in furnaces, such as coke ovens and hot stoves, which are subject to repeated heat loads over a long period of time. Silica bricks are manufactured with natural quartzite as the main raw material, adding sintering aids such as lime, and firing at around 1450 °C<sup>1, 2)</sup>. Since quartz causes volume expansion of about 15% when it change to tridymite or cristobalite<sup>3)</sup>, it is desirable to have as little residual quartz as possible in the silica bricks to minimize

\* 技術研究所 製品プロセス研究センター アシスタントマネージャー Assistant Manager, Product R&D Center, Technical Research Labs.

\*\* 技術研究所 副所長 Deputy Senior General Manager, Technical Research Labs.

\*\*\* フェロー 技術研究所 所長 Fellow, Senior General Manager, Technical Research Labs.

稼働中での悪影響を最小限にするために、珪石煉瓦中の残存石英はできるだけ少なくすることが望ましい。また、トリディマイトとクリストバライトの含有率によって珪石煉瓦の熱膨張挙動が変わってくる。したがって、珪石煉瓦を使用した窯炉を長期的に安定して使用するためには、その鉱物組成を定量的に把握し、稼働中における転移を含めた熱膨張挙動を見積もることが重要である。

珪石煉瓦の鉱物組成は、一般的に粉末 X 線回折 (XRD) により評価がなされ、標準試料を用いることで定量的な評価をすることが可能である。XRD では煉瓦全体の鉱物組成を分析することができるが、組織の微視的な組成を把握することはできない。そのため、薄片サンプルを作製し、偏光顕微鏡にて観察することにより組織中の鉱物組成を光学的な特徴から定性的に評価することを従来から行ってきた。しかしながら、この方法では試料の作製に非常に時間と労力がかかる上、定量的なデータが得られにくいという欠点があった。一方、 $\text{SiO}_2$  多形の構造解析にラマン分光法が用いられることがある<sup>4)</sup>が、珪石煉瓦の組織をマッピング測定した報告例はない。そこで本研究では、珪石煉瓦の各鉱物組成と組織の変化をラマン分光法によって定量的に解析することができるか検討した。

## 2 実験方法

粗粒及び微粉の珪石と消石灰等の焼結助剤、有機バインダーを適量添加して混練し、真空オイルプレスで並型煉瓦形状に成形を行った。その後、乾燥を行い、シャトルキルンにて焼成を行った。焼成は最高温度を 1450 °C とし、その保持時間を 0, 5, 10, 30 h と変化させた (0 h とは、焼成温度までの昇温のみで保持時間を取らなかったことを指す)。

各試料の鉱物相を調査するため、XRD を行った。トリディマイトとクリストバライトは外部標準法、石英は内部標準法による定量分析を行った。また、各試料の薄片サンプルを作製し、偏光顕微鏡を用

negative effects in operation. In addition, the thermal expansion behavior of the silica bricks changes depending on the content of tridymite and cristobalite. Therefore, in order to ensure the long-term stability of furnaces using silica bricks, it is important to identify their mineral composition quantitatively and estimate their thermal expansion behavior resulted from phase transition during operation.

The mineral composition of silica bricks is generally evaluated with X-ray powder diffraction (XRD). The composition can be quantitatively evaluated by using standard samples. The mineral composition of bricks can be quantified with XRD, but the mineral composition in the microstructure cannot be determined. Therefore, the mineral composition in the microstructure is conventionally determined through the optical characteristics of each mineral phase by observing their thin sections under polarized light microscopy. However, this method is very time-consuming and labor-intensive, and has the disadvantage i.e. it is difficult to obtain quantitative data. On the other hand, Raman spectroscopy is sometimes used to analyze the structure of  $\text{SiO}_2$  polymorphs<sup>4)</sup>, but there are no reports of mapping measurements on the microstructure of silica bricks. In this study, it was investigated whether the changes in mineral composition and microstructure of silica bricks can be quantitatively analyzed by micro-Raman spectroscopy.

## 2 Experiment

Coarse and fine grains of silica rock, sintering aids such as slaked lime and organic binders were prepared in appropriate amounts, mixed, and formed into ordinary-sized brick shapes using a vacuum oil press. After drying, the bricks were fired in a shuttle kiln. The maximum firing temperature was set at 1450 °C, and the holding time was varied from 0, 5, 10 and 30 h (0 h means that the temperature was only raised to the firing temperature and no holding time was taken).

XRD was performed to investigate the mineral composition of each sample, cristobalite and tridymite were quantified with the external standard method and quartz with the internal standard method. In addition, thin section samples of each sample were prepared and the microstructure of the aggregate and

いて粗粒骨材及びその周辺にあるマトリックス相の組織観察を行った。次に、各試料の樹脂埋め研磨試料を作製し、顕微レーザーラマン分光分析を行った。レーザー波長 532 nm, 出力 126 mW, 積算時間 10 sec・point<sup>-1</sup>, 平均回数 1 回・point<sup>-1</sup>, 測定間隔 4 μm の条件でマッピング分析を行った。

### 3 結果

各サンプルの XRD パターンを図 1, 各鉱物相の定量結果を表 1 に示す。焼成時間が長くなるほど、石英の量が少なくなり、トリディマイトの量が増加した。クリストバライトの量は、5 h で最大となり、以降は減少に転じた。

図 2 に各試料の偏光顕微鏡像を示す。各鉱物相については光学的特徴<sup>5)</sup>により同定した。0 h

its surrounding matrix was observed using a polarized light microscope. The resin embedding polished samples of each sample were prepared and analyzed with micro-Raman spectroscopy, using 532 nm laser with power of 126 mW, integration time of 10 sec/point, average frequency of 1 time/point, and measurement interval of 4 μm.

### 3 Result

The XRD patterns of each sample are shown in Fig. 1, and the quantified mineral composition are shown in Table 1. The amount of quartz decreased and the amount of tridymite increased with increasing firing time, while the amount of cristobalite reached its maximum at 5 h and then decreased.

Figure 2 shows polarized microscopic images of each sample. Each mineral phase was identified with optical features<sup>5)</sup>. In the sample fired for 0 h,

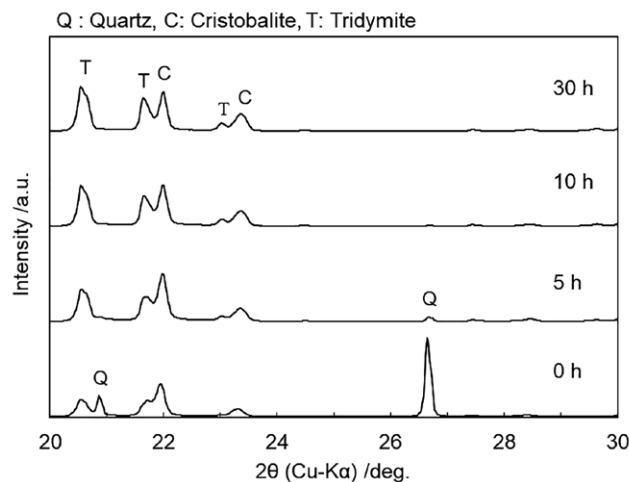


Fig. 1 XRD patterns of each sample.

Table 1 Quantitative phase analysis of each sample from XRD (/ mol%)

	0 h	5 h	10 h	30 h
Quartz	38.6	2.9	0.5	< 0.1
Cristobalite	18.3	24.1	18.3	11.0
Tridymite	29.8	49.3	58.0	68.0
Others	13.3	23.7	23.2	21.0

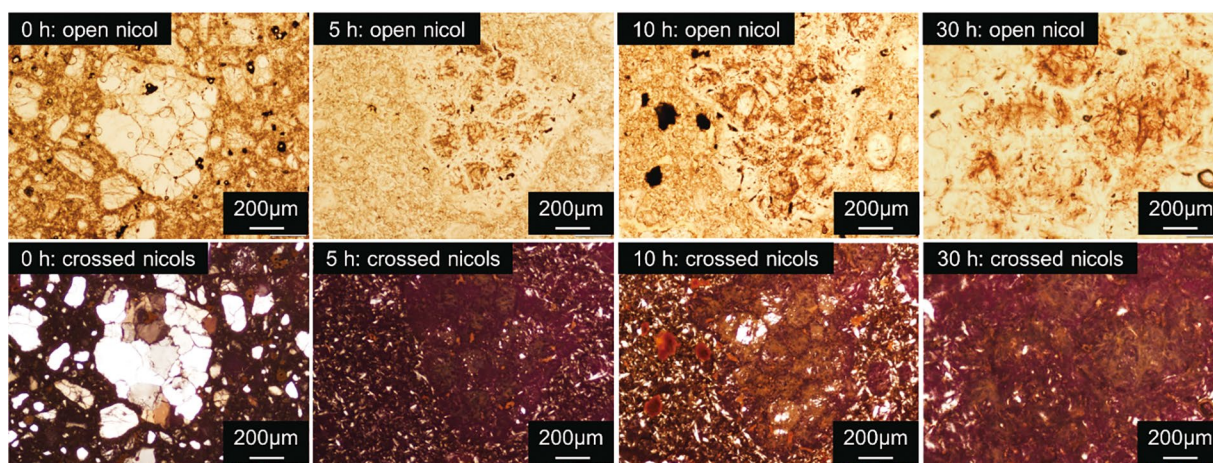


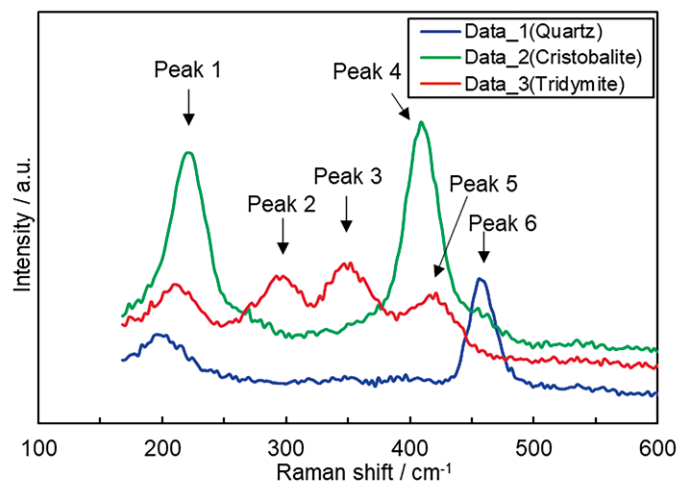
Fig. 2 Polarizing microscopic images of each sample.

焼成の試料において、石英（波状消光する特徴がある）の集合体である骨材が観察でき、骨材の石英の転移はほとんど起きていないことが示唆された。一方、クロスニコル像においては、マトリックス部が黒色であることから、数十 $\mu\text{m}$ 以下の石英はほとんど消失し、ガラス相が生成したことが考えられる。5 h 焼成した試料においては、オープンニコル像から、粗粒の内部には屋根瓦状の模様が見えることから、クリストバライトが生成したと判断できる。粗粒の内部には転移していない残存石英の存在が確認された。また、クロスニコル像から、粗粒の周囲には黒く見えるガラス相とくさび状の双晶を示すトリディマイトが観察された。10 h 焼成した試料では、オープンニコル像から、粗粒内部にあるクリストバライトの結晶がよりはっきりとした形状となっていた。クロスニコル像から、残存石英は粗粒の内部に点在していたことが確認された。30 h 焼成した試料では、クロスニコル像にて粗粒内部に微小の結晶が確認できたが、鉱物相を判別するのは困難であった。また、焼成時間が長いほど、マトリックス部に存在するトリディマイト結晶のサイズが成長している様子が確認できた。

次に、顕微レーザーラマン分光分析を行った。各鉱物相に関して、典型的なラマンスペクトルの例を図3に示す。Data\_1は焼成前の石英骨材の中心部、Data\_2は30 h 焼成後の骨材中心部、

aggregates of quartz (characterized by its wave-like quenching) were observed, and it is suggested that the quartz in aggregates had hardly transformed. On the other hand, in the crossed nicols image, the matrix is dark, implying that quartz below several tens of microns in diameter almost disappeared and the glassy phase was formed. In the sample fired for 5 h, it can be concluded that cristobalite was formed from the open nicol image, since a roof tile-like pattern can be seen inside the coarse grains. Residual quartz that had not been transferred were confirmed in the interior of the coarse grains. From the crossed nicols image, dark glassy phase and tridymite showing wedge-shaped twinning were observed around the coarse grains. In the sample fired for 10 h, the open nicol image showed that the crystals of cristobalite inside the coarse grains had more clear shape. The crossed nicol image showed that the residual quartz was scattered inside the coarse grains. In the sample fired for 30 h, small crystals were observed in the coarse grains in the crossed nicols image, but it was difficult to identify the mineral. It was also observed that the longer the firing time, the larger the size of the tridymite in the matrix.

Micro-Raman spectroscopy analysis was performed. Examples of typical Raman spectra are shown in Fig. 3. Data\_1, Data\_2, and Data\_3 were obtained from the center of the quartz aggregate before firing, the center of the aggregate fired for 30 h, and the matrix fired for 30 h, respectively, and are



**Fig. 3 Raman spectra of each typical mineral phase.**

Data\_3は30 h 焼成後のマトリックス部から採取したデータであり、それぞれ石英、クリストバライト、トリディマイトの標準的なスペクトルである。これらのラマンスペクトルから、珪石煉瓦には200～500 cm<sup>-1</sup>の範囲で6つのピークが見られる。これらのうち、Peak 3 (352 cm<sup>-1</sup>)は低温型(MC型<sup>4</sup>)トリディマイト、Peak 4 (412 cm<sup>-1</sup>)は低温型クリストバライト、Peak 6 (466 cm<sup>-1</sup>)は低温型石英に特有のピークであり、各鉱物相の定量分析にはこれら3つのピークを用いた。ただし、測定箇所によってはバックグラウンドが大きく、さらにPeak 4とPeak 5のようにピークが重なる部分が見られることがあったことから、定量的な評価を精度良く行うためには各ピークおよびバックグラウンドをそれぞれ分離し、積分強度を求めるデータ処理が必要となる。また、マッピングデータは測定点が非常に多いため、全てのラマンスペクトルデータについてそのような処理を手動で実行するのは容易ではない。そこで本研究では、以下の(1)式で表される擬フォークト関数によるピークフィッティングおよびピーク分離を行うPythonプログラムを作成し、積分強度を求めた。ラマン分光法のようなスペクトルデータのピークプロファイルを表現する関数として、擬フォークト関数が比較的簡便で精度良くフィッティングできることが知られている<sup>6,7)</sup>。

standard spectra of quartz, cristobalite, and tridymite, respectively. 6 peaks were observed in the Raman spectrum of the silica bricks in the range of 200 ~ 500 cm<sup>-1</sup>. Of these, Peak 3 (352 cm<sup>-1</sup>) is unique to low-tridymite (MC type<sup>4</sup>), peak 4 (412 cm<sup>-1</sup>) to low-cristobalite, and peak 5 (460 cm<sup>-1</sup>) to low-quartz, so these three peaks were used for the quantitative analysis of each mineral phase. However, since the background was large and there was overlap at the base of each peak, it was necessary to separate the background and peaks to obtain the integrated intensity of each peak and to quantify mineral composition. Since mapping data consist a lot of measurement points, it is not easy to perform peak separation for all Raman spectral data. In this study, Python programs were developed to perform peak fitting and peak separation using a pseudo-Voigt function to obtain the integrated intensity, as shown in the following equation (1). It is known that the pseudo-Voigt function is relatively simple and can fit well as a function to represent the peak profile of spectral data such as Raman spectroscopy<sup>6,7)</sup>. Pseudo-Voigt function is a weighted sum of a Gaussian and Lorentzian function that constituted amplitude (A), position ( $\mu$ ), and full width at half maximum ( $\sigma$ ) of a peak. And parameter fraction ( $\alpha$ ) is the relative weight coefficient of the Gaussian ( $\alpha = 0$ ) and Lorentzian ( $\alpha = 1$ ) functions, given the definition of:

$$f(x) = (1 - \alpha) \frac{A}{\sigma} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp\left[-\ln 2 \left(\frac{x - \mu}{\sigma}\right)^2\right] + \frac{\alpha A}{\pi} \left[ \frac{\sigma}{(x - \mu)^2 + \sigma^2} \right] \quad \cdots(1)$$

A : 振幅,  $\mu$  : ピーク位置,  $\sigma$  : 半値全幅  
 $a$  : ガウス関数 ( $a = 0$ ) とローレンツ関数  
( $a = 1$ ) の重み付け係数

なお, バックグラウンド補正は処理が高速かつ  
フィッティングが良好であった二次関数を採用し,  
各測定データのフィッティングプログラムに組み込  
んだ。フィッティングのアルゴリズムについては,  
形状の異なるスペクトルを多量に処理することか  
ら, 初期値の影響を比較的受けにくい Levenberg-  
Marquardt 法による非線形最小二乗法を適用し  
た。一例として, 10 h 焼成したサンプルのある点  
を測定したラマンスペクトルおよびピーク分離し  
た結果を図 4 に示す。ピークフィッティングの結果,  
良好にピークの分離ができていることがわかる。

定量方法はいずれも図 3 で得られた各鉱物相の  
積分強度を 100 mol% の標準データとした外部標  
準法とし, マッピングデータの定量化を行った。光  
学顕微鏡像及びラマンマッピング像を図 5 に示す。

For the background correction, a quadratic  
function, which is high-speed in computation  
processing and has good fitting performance, was  
applied and incorporated into the fitting program for  
each measurement data. Since many spectra with  
different shapes are processed, a nonlinear least-  
squares method based on the Levenberg-Marquardt  
method, which is relatively insensitive to initial  
values, was applied as the fitting algorithm. As an  
example, Fig. 4 shows a Raman spectrum and peak  
separation result of a point in the sample fired for 10  
h. The result shows that the peaks are effectively  
separated.

Quantification of the mapping data were  
performed by using the external standard method  
with the integrated intensity of each mineral phase  
obtained in Fig. 3 as the standard data of 100 mol%.  
Reflected microscopic images and Raman mapping  
images are shown in Fig. 5. Spot analysis and area  
analysis results are also shown in Fig. 5 as Spot 1 to 5  
and Area (a) to (d).

Focusing on the coarse grains of the sample

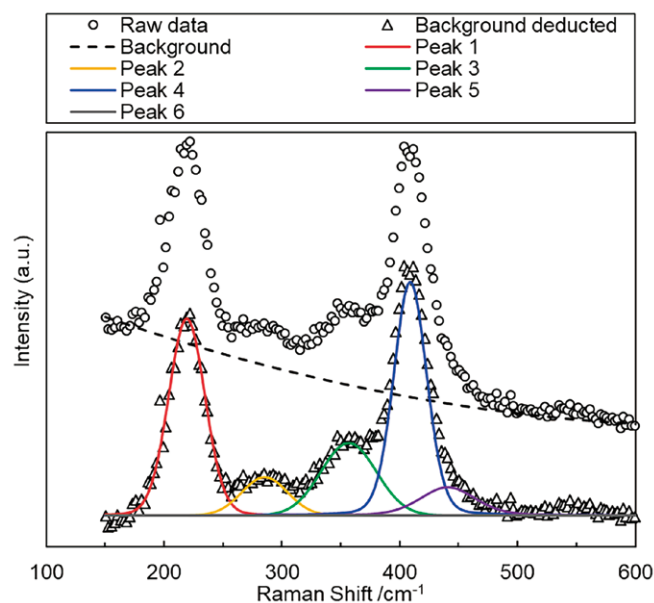
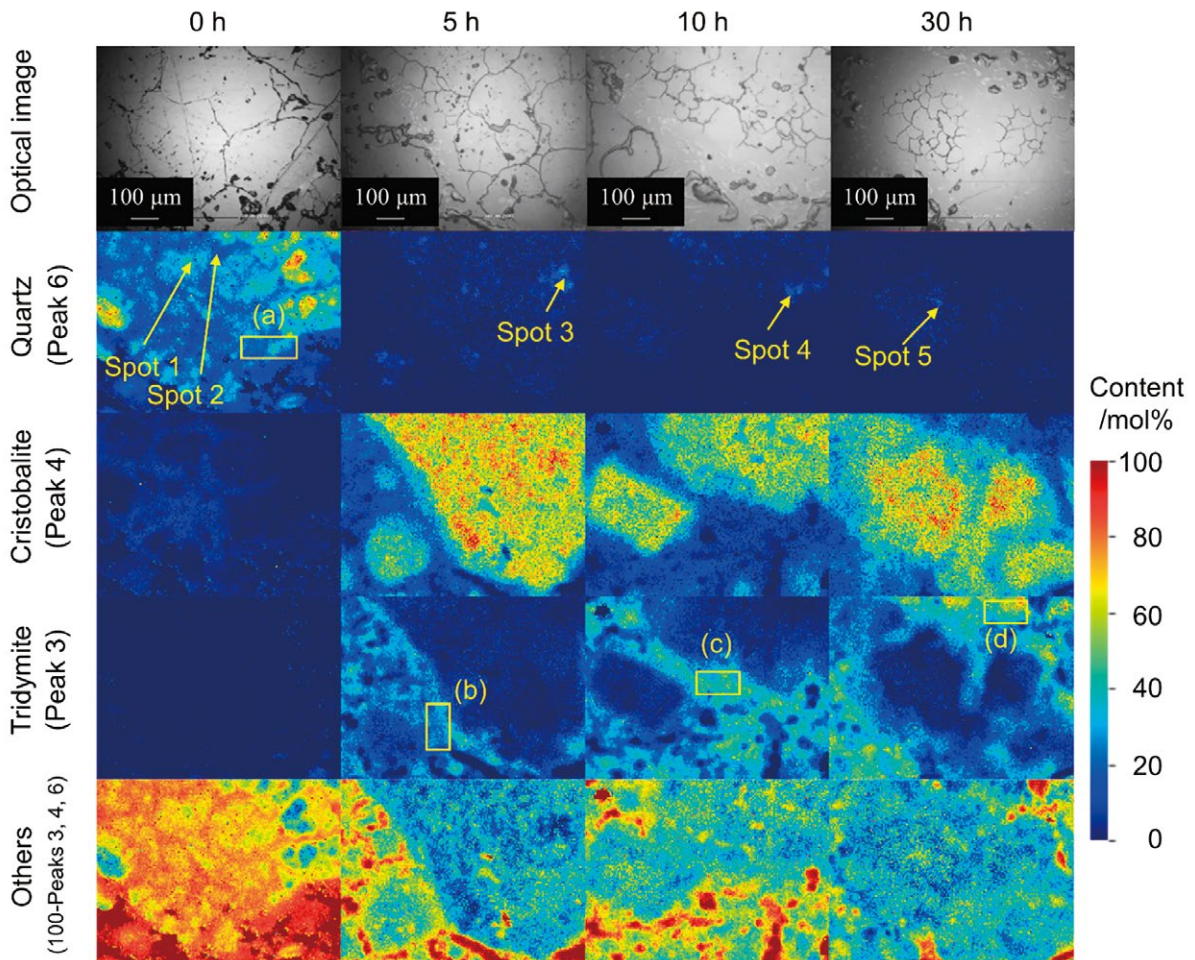


Fig. 4 Raman spectrum and its result of peak separation obtained from the sample fired for 10 h.



**Fig. 5 Optical micrographs and Raman mapping images of each sample.**

スポット分析，エリア分析した箇所を図5のSpot 1～5，Area(a)～(d)に示した。

0 h 焼成したサンプルの粗粒部に着目すると，石英の結晶粒界付近で石英濃度に差が見られた。スポット分析の結果を図6に示す。Spot 1とSpot 2を比較すると，石英のピーク強度に明確な差があることを確認できる。また，クリストバライトのピークには変化が見られず，トリディマイトのピークも確認できないことから，石英の粒界はガラス相に転移したことが考えられる。各定量値の合計値を100から差し引いたものをその他(Others)として集計したが，100 mol%に近い場合は気孔であると考えられ，そうでない場合はガラス相と予想される。したがって，石英の結晶粒界(Spot 2)はガラス相が多くなっていると推定できる。5 h以上焼成した

fired for 0 h, there were differences in the quartz concentration among areas. The results of spot analysis are shown in Fig. 6. Compared with Spot 1 and Spot 2, it can be confirmed that there is a clear difference in the intensities of the quartz peaks. In addition, there are little difference in the cristobalite peak intensity and the tridymite peak intensity. The sum of each quantitative value was subtracted from 100 and counted as "Others." If the sum was close to 100 mol%, it was considered to be pore; otherwise, it was expected to be glass phase. Therefore, it is expected that the grain boundaries of quartz (Spot 2) have been transferred to the glassy phase. In the samples fired for more than 5 h, the Raman mapping results show that cristobalite inside the coarse grains increased and quartz almost disappeared. In addition, a lot of tridymite was found in the matrix, and the

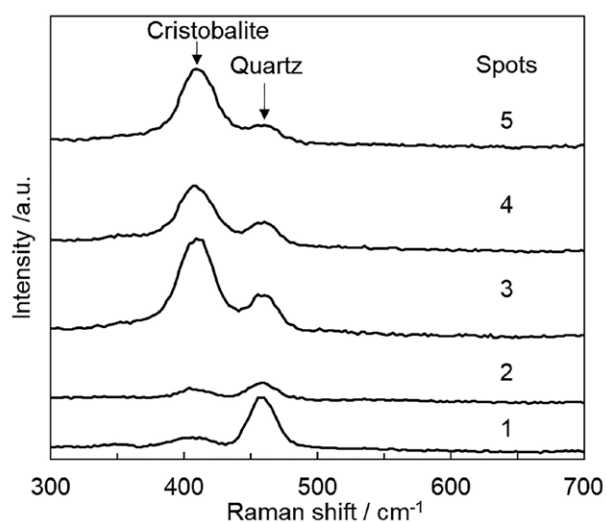


Fig. 6 Raman spectra of each spot analysis.

サンプルでは、粗粒内部のクリストバライトが増加し、石英はほとんど消失した。石英の分布はわずかに見られたことから、スポット分析を行った結果、Spot 3～5において石英のピークを検出することができた。したがって、ラマンマッピングでわずかな残存石英の存在を明確に確認することができることがわかった。一方、マトリックス部には多くのトリディマイトが確認され、焼成時間が長いほど濃度が高くなる傾向が見られた。

各鉱物相の定量的な評価を行うため、図5中のArea(a)～(d)におけるマッピングデータを統計処理した。各鉱物相の定量値、ピーク位置を求めた結果を表2,3、定量値の推移を図7に示す(表中の()内は標準偏差)。石英は5h以上の焼成でマトリックス部からはほぼ消失していた。クリストバライトは5h焼成で極大となり、10h焼成以降は減少に転じた。トリディマイトは焼成時間の延長とともに生成量が増加していた。表1に示したXRDの定量結果と比較すると同様の傾向を示しているが、顕微ラマン分光法による定量では石英の粒界に着目して測定したことで、0h焼成で石英が少ない定量結果となるなど、多少の差異が見られた。XRDでは試料全体で1つの定量データが得られるのに対して、顕微ラマン分光法では着目したい組織の領域に合わせた多数の定量データが得られるとい

concentration tended to increase with firing time. On the other hand, spot analysis on Spots 3 to 5 revealed the existence of a small amount of residual quartz. It shows Raman mapping confirm the existence of small amount of quartz. On the other hand, a large amount of tridymite was observed in the matrix, and the concentration tended to increase with firing time.

In order to evaluate each mineral phase quantitatively, the mapping data of Areas (a) to (d) in Fig. 5 were statistically processed. The quantitative values and average peak positions of each mineral phase are shown in Table 2, 3 and Fig. 7 (standard deviations are shown as () in the tables).

The quartz almost disappeared from the matrix after more than 5 h of firing. The cristobalite content reached its maximum at 5 h firing and began to decrease after more than 10 h firing. The tridymite content increased with extension of firing time. Compared to the XRD quantification results shown in Table 1, it shows similar trends. The difference is that XRD data is obtained for the entire sample, whereas micro-Raman spectroscopy provides a large number of quantitative data for the region of the microstructure to be focused on. On the other hand, the peak position of tridymite tended to converge to a constant value with increasing firing time, and the standard deviation also became smaller. This indicates that phase transition from quartz progressed and the crystallinity was improved by crystal growth.

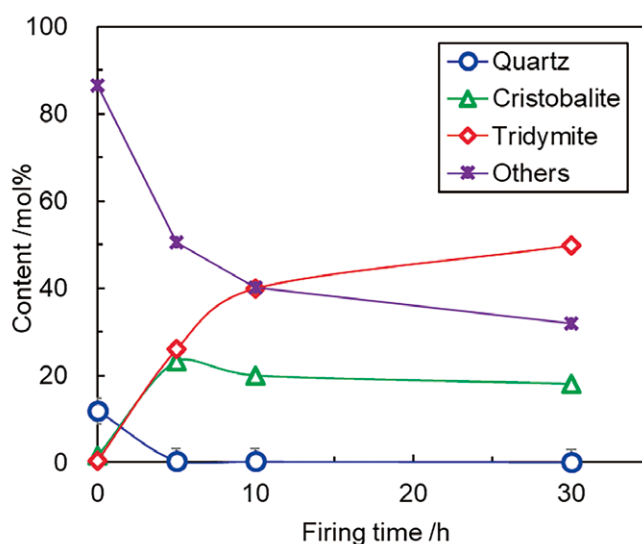


**Table 2 Variation of average value (standard deviation) of each mineral phase content with firing time**

Firing time /h	0	5	10	30
Quartz /mol%	11.8 (6.2)	0.4 (0.9)	0.2 (1.1)	0.1 (0.4)
Cristobalite /mol%	1.6 (1.3)	23.2 (9.6)	20.0 (9.5)	18.1 (6.1)
Tridymite /mol%	0.2 (0.7)	25.9 (6.1)	39.9 (5.3)	49.8 (11.4)
Others /mol%	86.4 (6.4)	50.5 (12.4)	40.2 (8.9)	32.0 (12.6)

**Table 3 Variation of average value (standard deviation) of each mineral phase peak position with firing time**

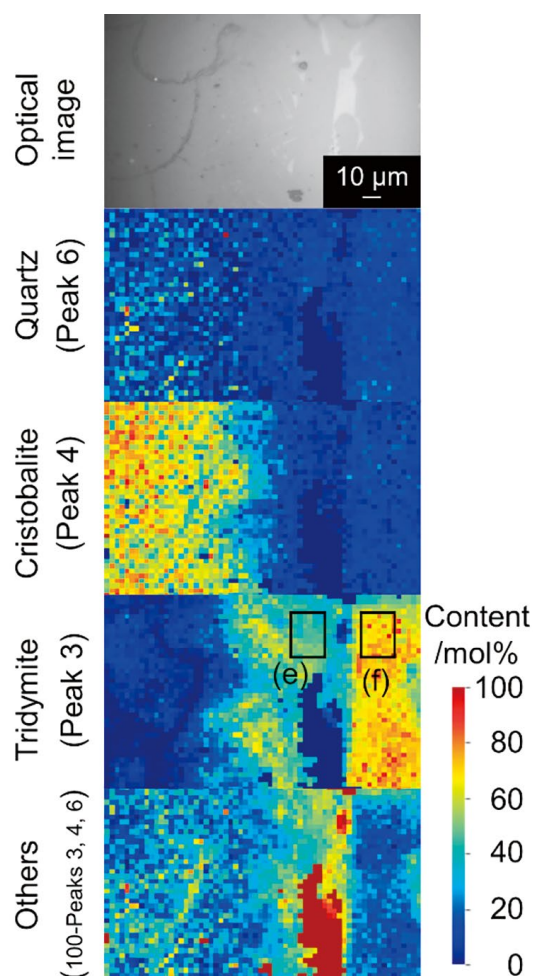
Firing time /h	0	5	10	30
Quartz /cm <sup>-1</sup>	458.4 (1.4)	462.7 (5.6)	464.6 (5.8)	464.4 (5.3)
Cristobalite /cm <sup>-1</sup>	409.4 (4.9)	410.2 (1.8)	411.0 (3.0)	414.0 (3.4)
Tridymite /cm <sup>-1</sup>	354.3 (4.0)	352.3 (2.5)	350.8 (1.2)	350.9 (1.2)

**Fig. 7 Variation of average phase content quantified by micro-Raman spectroscopy with firing time.**

う違いがある。一方、ピーク位置の推移について、トリディマイトは焼成時間の増加と共に一定値に収束し、標準偏差も小さくなる傾向を示した。これは、石英からの転移が進行し、結晶成長することによって結晶性が向上したことを示唆している。

次に、各鉱物相の詳細な分布を確認するため、30 h 焼成したサンプルの拡大視野にてマッピング分析を実施した。図 8 に光学顕微鏡像及びマッピング像を示す。図 8 の中央付近にはトリディマイトとクリストバライトの境目をはっきりと確認することができた。さらに、トリディマイトについては図 8 に

In order to confirm the detailed distribution of each mineral phase, Raman mapping was carried out in the smaller area on the sample fired for 30 h. **Figure 8** shows a reflected microscopic image and Raman mapping images. The boundary between tridymite zone and cristobalite zone can be clearly observed in the center of **Fig. 8**. **Table 4** shows the results of statistical analysis of the area mapping (Area (e) or (f)) as shown in **Fig. 8** for the tridymite. In Area (e) and Area (f), the difference was about 1.5 times larger, 46.5 mol% and 70.7 mol%, respectively. The peak positions also converged close to the values in Ref.<sup>4)</sup>, and the standard deviations became small,



**Fig. 8** An optical micrograph and Raman mapping images of the sample fired for 30 h.

**Table 4** Average value (standard deviation) of content and peak position of Tridymite in the sample fired for 30 h

Area	(e)	(f)
Content /mol%	46.5 (9.9)	70.7 (7.8)
Peak position /cm <sup>-1</sup>	356.1 (2.4)	352.9 (0.5)

示すエリアマッピング (Area(e) または (f)) において統計分析を行った。結果を表 4 に示す。Area(e) では 46.5 mol%, Area(f) では 70.7 mol% と約 1.5 倍の違いがみられた。また、ピーク位置も文献<sup>4)</sup>の値近くに収束しており、標準偏差が非常に小さくなっていったことから結晶性が大きく向上したことが示唆された。一方、光学顕微鏡像から、Area(e) 周辺には小さなガラス相が分散しているが、Area(e) と (f) の間には比較的大きなガラス相がみ

suggesting that the crystallinity was significantly improved. The reflected microscopic image shows that small glassy phases (white spots) are scattered around Area (e), while relatively large glassy phases are found between Areas (e) and (f). It is known that tridymite is formed by the "solution-precipitation reaction<sup>8)</sup>", in which cristobalite is dissolved and reprecipitated in the liquid phase, and it is assumed that the reaction rate was faster in the matrix sections than in the grain boundary sections of the aggregates

られる。トリディマイトは、クリストバライトが液相に溶解し再析出する“溶解 - 再析出反応”によって生成することが知られている<sup>8)</sup>が、骨材の粒界部分よりもマトリックス部の方が反応性に富み、生成速度が速いことが推察される。

#### 4 考察

ここで、ラマン分光法によって得られたデータを用いて、反応速度論的な考察を行う。石英を出発物質としたトリディマイトへの転移反応について、以下の(2)式で表されるような逐次反応を考える。 $k_1, k_2$ はそれぞれの転移反応速度定数である。

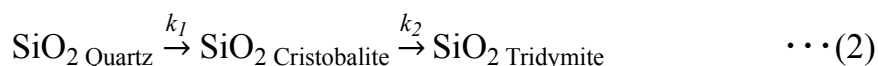


図7より、石英の減少は比較的速やかに起こっているが、クリストバライトは非常に減少が遅い傾向が見られた。したがって、クリストバライトがトリディマイトに転移する反応が律速段階であることが考えられる。すなわち、反応速度定数の関係は $k_1 \gg k_2$ となるため、焼成時間 $t$ におけるトリディマイトのモル濃度は以下の(3)式のように表すことができる。

$$[\text{SiO}_2 \text{ Tridymite}] = [\text{SiO}_2 \text{ Quartz}]_0 (1 - e^{-k_2 t}) \quad \dots(3)$$

ここで、 $[\text{SiO}_2 \text{ Tridymite}]$ はある時刻におけるトリディマイトのモル濃度、 $[\text{SiO}_2 \text{ Quartz}]_0$ は反応初期における石英のモル濃度である。(3)式を整理すると、

$$\ln \left( 1 - \frac{[\text{SiO}_2 \text{ Tridymite}]}{[\text{SiO}_2 \text{ Quartz}]_0} \right) = -k_2 t \quad \dots(4)$$

となるから、石英の初期モル分率を100 mol%と仮定すると、トリディマイトのモル濃度から反応速度定数を求めることができる。図9に(4)式の左辺と焼成時間の関係を示す。焼成時間0～10 hまでは線形の関係が見られたが、10～30 hでは

because more liquid phase is formed in the matrix.

#### 4 Discussion

The following kinetic considerations for the transition reaction of quartz to tridymite are made using the data obtained by Raman spectroscopy.  $k_1$  and  $k_2$  are the respective transition reaction rate constants.

Figure 7 shows that the decreasing rate of quartz is relatively high, while that decreasing of cristobalite is very low. Therefore, the transition of cristobalite to tridymite is considered to be the rate-controlling step. In other words, the reaction rate constant relationship is  $k_1 \gg k_2$ , and the molar concentration of tridymite at firing time  $t$  can be described as follows:

where  $[\text{SiO}_2 \text{ Tridymite}]$  is the tridymite molar concentration at a certain time and  $[\text{SiO}_2 \text{ Quartz}]_0$  is the quartz molar concentration at the beginning of the reaction. Since equation (3) can be summarized as follows:

assuming the initial mole fraction of quartz to be 100 mol%, the reaction rate constant can be obtained from the molar concentration of tridymite. Figure 9 shows the relationship between the left side of equation (4) and firing time. For the firing time, a linear relationship is observed from 0 to 10 h, but the

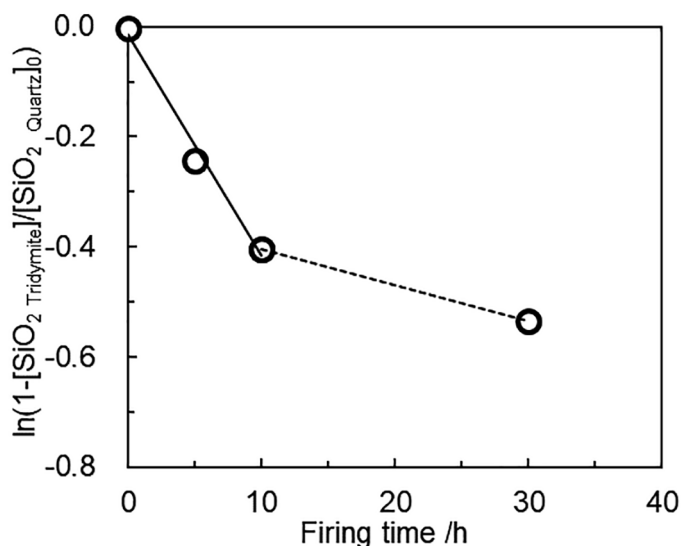


Fig. 9 Reaction kinetics for transition from quartz to tridymite.

傾きが変化したことが確認できた。図 9 の傾きは反応速度定数であるから、焼成時間 10 h 以降で反応速度が大幅に遅くなる傾向が見られた。これは、比較的反応性の高いマトリックス部の転移反応が焼成時間 10 h 程度で概ね完了し、それ以降は液相との接触が少ない骨材部の転移反応が主となり、反応律速になっているのではないかと考えられる。焼成時間 30 h 以降のデータをとれば、長期稼働時の相転移についてより精度の高い予測ができるようになることが期待される。

## 5 まとめ

珪石煉瓦の組織を顕微ラマン分光法によって得られたマッピングデータを解析することによって、各鉱物相の分布を定量的に評価でき、微量の残存石英なども検出することが可能であった。さらに、生成したトリディマイトの結晶性の違いについても統計処理によって把握することができた。また、マトリックス部など指定した範囲の分析をすることによって、より高度な反応機構の調査が可能であることが示された。

なお、この報告は UNITECR2022 での報告<sup>9)</sup>を基に加筆修正し、第 10 回鉄鋼用耐火物研究会での報告<sup>10)</sup>を転載したものである。

gradient changes from 10 to 30 h. Since the slope in Fig. 9 is a reaction rate constant, the reaction rate tended to slow down significantly after a firing time of 10 h. It is considered that the transformation from quartz to tridymite through cristobalite of the matrix was almost completed at the firing time of 10 h, and the transformation of the aggregates already transformed to cristobalite became the rate-controlling reaction after that. It is expected that more accurate prediction of phase transitions during long-term operation will be possible if data are obtained beyond the firing time of 30 h.

## 5 Conclusion

By analyzing the mapping data of silica bricks obtained with micro-Raman spectroscopy, the distribution of each mineral phase could be quantitatively understood, and even very small amounts of residual quartz could be detected. In addition, the differences in the crystallinity of the generated tridymite could be understood by statistical processing. It was also shown that it is possible to investigate more precise reaction mechanisms through analysis in specified area such as the matrix.

This report is based on the report at UNITECR2022<sup>9)</sup> with modifications, and is a reprint of the report presented at 10th Symposium on Refractories for Iron and Steel<sup>10)</sup>.

## 文 献

- 1) 素木洋一：築炉用セラミック材料，技報堂出版（1973） pp. 225-291.
- 2) 三島昌昭，鹿野弘：耐火物，**45** [1] 43-51（1993）.
- 3) D.Taylor: Br.Ceram.Trans.J., **83** [5] 129-134（1984）.
- 4) M.Kanzaki: J.Mineral.Petrol.Sci., **114** [4] 214-218（2019）.
- 5) 都城秋穂，久城育夫：岩石学 I 偏光顕微鏡と造岩鉱物，共立出版（1972）.
- 6) J.B.Hastings, W.Thomlinson, D.E.Cox: J.Appl.Cryst., **17** [2] 85-95（1984）.
- 7) 虎谷秀穂：日本結晶学会誌，**34** [2] 86-99（1992）.
- 8) 山口明良：耐火物，**38** [6] 366-374（1986）.
- 9) R.Tokunaga, K.Goto, K.Morikawa: Proceeding of UNITECR 2022, 006.
- 10) 徳永竜二，後藤潔，森川勝美：第10回鉄鋼用耐火物研究会講演会報告集，耐火物技術協会（2022） pp. 47-53.

## References

- 1) Y. Shiragi: CHIKUROYO CERAMIC ZAIRYO (Ceramic Materials for Furnace Building), Gihodo Shuppan (1973) pp. 225-291.
- 2) M. Mishima, H. Shikano: Taikabutsu, **45** [1] 43-51 (1993).
- 3) D.Taylor: Br.Ceram.Trans.J., **83** [5] 129-134 (1984).
- 4) M. Kanzaki: Journal of Mineralogical and Petrological Science, **114** [4] 214-218 (2019).
- 5) A. Miyashiro, I. Kushiro: GANSEKIGAKU – I HENKOKENBIKYO TO ZOUGANKOBUTSU (Petrology – I Polarizing Microscopy and Rock Forming Minerals), Kyoritsu Shuppan (1972).
- 6) J. B. Hastings, W. Thomlinson, D. E. Cox: J. Appl. Cryst., **17** [2] 85-95 (1984).
- 7) H. Toraya: Nihon Kessho Gakkaishi, **34** [2] 86-99 (1992).
- 8) A. Yamaguchi: Taikabutsu, **38** [6] 366-374 (1986).
- 9) R.Tokunaga, K.Goto, K.Morikawa: Proceeding of UNITECR 2022, 006.
- 10) R.Tokunaga, K.Goto, K.Morikawa: Proceedings of the 10th Symposium on Refractories for Iron and Steel, Technical Association of Refractories, Japan (2022) pp. 47-53.