

## 2023年度岡山大学 惑星物質研究所 共同利用・共同研究 成果報告書

提出日： 2024年 5月17日

共同利用研究の種類： 国際共同研究 一般共同研究 設備共同利用 ワークショップ

課題名： 熱処理された Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系耐火物中の鉄酸化物の解析

共同研究員氏名： 平 初 雄

所属・職名： (一財)岡山セラミックス技術振興財団 研究所所長

分担者氏名： 前田朋之、稲田隼之、松村峻汰

分担者所属・職名： (一財)岡山セラミックス技術振興財団

主任研究員、研究員、研究員

研究報告・ワークショップ実施報告：

### 【目的】

CO 処理したれんがの評価において、24 時間加熱試験後試料の SEM-EDS 結果では(図 1)、微小な領域で、炭素と鉄系化合物が共存していることがわかった。これまでの知見では、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> と炭素が生成していると推測しており、SEM-EDS 分析では、Fe、C および O が同時分析されるものと思っていた。推測と観察結果との差異は、SEM-EDS が試料極表面の分析方法であり、炭素析出部の表面と底部とで、生成している化合物が異なる可能性が考えられる。このことを確認するには、微小部における分析が必要であるが、保有装置では微量領域を詳細に分析することが困難である。本研究は、この差異について詳細に検討するために微小領域の分析に特化した岡山大学惑星物質研究所にてラマン分光による炭素の分析と微小領域 X 線による Fe-O 系の同定を行うこととした。

### 【実施報告】

#### (1) ラマン分光による炭素の解析

ラマン分光は、図 2 に示すように各物質で特有のピーク波形を示すため、XRD と類似の定性分析が可能な装置で、その分析にはレーザー光を使用することから分析領域が非常に狭い特徴を有する。また、XRD と異なる点は、ラマン分光が、炭素の解析を得意としていることである。炭素の分析において、XRD では結晶性の有無しか分析できないが(ピークが得られるか否か)、ラマン分光ではピークの有無に加え、その波形から炭素の結晶構造を分類できる(図 3)。以上の理由から、ラマン分光による解析は本目的に適している。

図 4 に試験前 SK34 の黒色部の結果を示す。得られた波形は、Mullite の波形とダイヤモンド波形の合成波であった。SK34 の鉱物相は、XRD から Mullite、Quartz および Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> であることが確認されており、ラマン分光では、Mullite の部分が分析されたものと思われる。一方、分析されたダイヤモンドは、れんがに含まれている確率は非常に低い炭素種である。おそらく、このダイヤモンドは、鏡面仕上げ時に用いたダイヤモンド砥粒が残留し、その部分をラマン分析したと思われる。

図 5 に、2 時間+2 時間の分割 4 時間での CO 雰囲気熱処理後の炭素析出部の測定結果を示す。得られた波形は  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  および炭素であった。炭素は、約 1400 および約  $1600\text{cm}^{-1}$  にピークが 2 本検出されており、それらは明確に分かれていない。このラマン分光の波形は、図 3 からグラッシーカーボン(非晶質炭素)であることを示している。また、CO 処理後では FeO あるいは  $\text{Fe}_3\text{C}$  に変化し、分析されないと思われた  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  も検出された。FeO あるいは  $\text{Fe}_3\text{C}$  は、ラマンのレーザー光で酸化する特性を有しており、仮に Fe、FeO、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  が残留していても  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  のピークとして検出される可能性が高い。ここで検出された  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  は、未反応の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  あるいは CO により還元・生成した Fe、FeO、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  であるかは判断できなかった。CO 雰囲気熱処理が 24 時間になると、ピークはグラッシーカーボンのみになった(図 6)。Fe-O 系が検出されなかった理由は、24 時間加熱試験では、炭素析出の量が多く、この多量に析出した炭素でレーザー光が遮られ、析出表層しか分析されていないものと推測される。以上結果から、SK34 れんがは、CO 雰囲気熱処理を行うと、非晶質である炭素を析出させながら崩壊が進んでいることがわかった。また、この非晶質炭素は当財団過去のデータから(図 7)、ストロー状であるとわかっており、析出炭素はカーボンナノチューブである可能性が高い。

## (2) 微小領域 XRD による Fe-O 系化合物の同定

ラマン分光では、析出した炭素の分析は可能であったが、Fe-O 系化合物は分析中に全て  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  に変化するため判断が困難であった。そこで、微小領域 XRD を用いて、炭素析出箇所における Fe-O 系化合物について同定することとした。また、XRD においては、非晶質炭素の同定は困難であることと、炭素についてはラマン分光でほぼ解析できたことから、ここでは炭素について割愛する。

図 8 に試験前れんがの黒色部における測定結果を示す。黒色部では、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  および  $\text{SiO}_2$  が同定された。SK34 れんがは、 $1500^\circ\text{C}$  を超える高温焼成品ではないものの、熱処理されたれんがであり、XRF などで分析される約 2%の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  は全て  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  であると推測していたが、本結果から  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  も一部含まれていることがわかった。図 9 に 2 時間-2 時間の分割 4 時間での CO 処理後の測定結果を示す。CO 処理すると、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  と  $\text{Fe}_3\text{C}$  が同定され、熱処理前に同定された  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  のピークは消滅した。また、24 時間の CO 処理になると、Fe と  $\text{Fe}_3\text{C}$  が同定され、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  のピークが消滅した(図 10)。これら図 8-10 の結果は、Fe 系化合物のピークは、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} + \text{Fe}$  と CO 処理が長くなるにつれ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  が還元されていることを示唆した。また、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  による炭素析出過程の最終生成化合物である  $\text{Fe}_3\text{C}$  のピークに着目すると、CO 処理時間が長くなるにつれ、そのピークは明確になっており、炭素析出過程が時間と共に進んでいると推測される。以上の結果より、CO 処理時間が長くなるほど、黒い析出(ラマン分析より炭素)、亀裂の大きさおよび亀裂の数などの程度は大きくなり、それに伴って  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の還元は促進し、劣化と還元量に相関性が認められた。これは、過去の知見と一致する結果であり、本装置が、パーマれんがの崩壊を再現出来ていることが化学的根拠からも確認できた。

以上

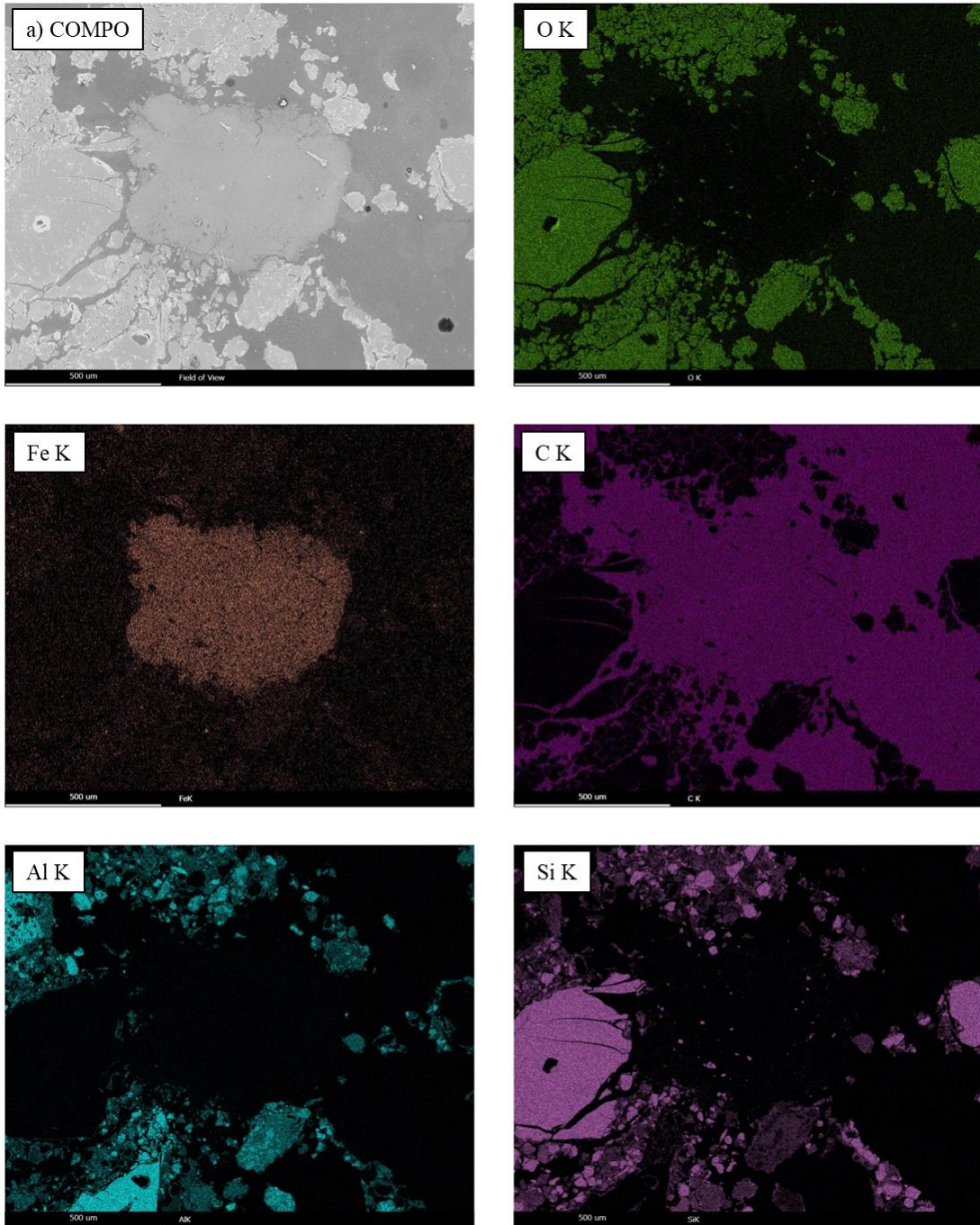


図1 CO雰囲気中で24時間の熱処理したSK34のSEM-EDS像

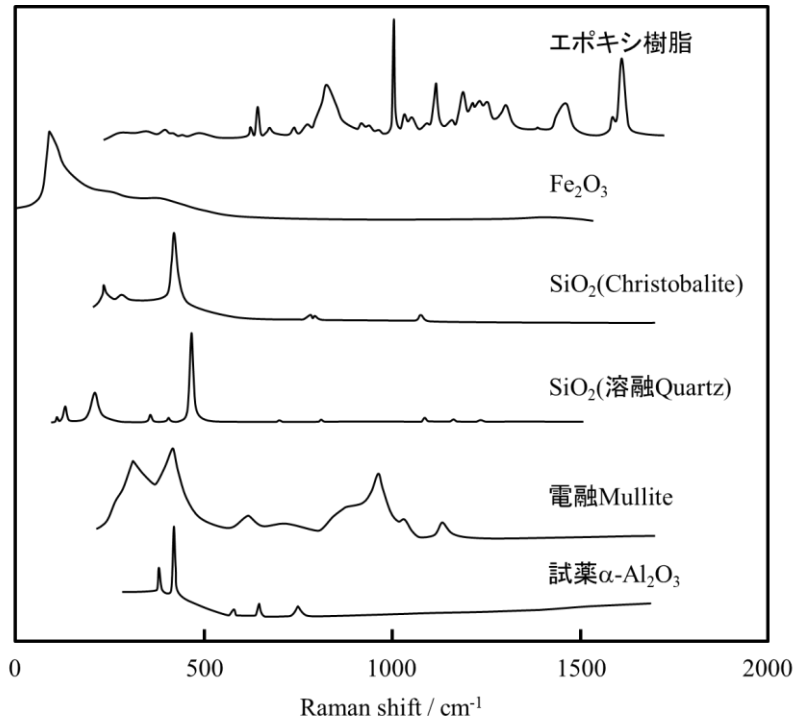


図2 ラマン分光の測定例

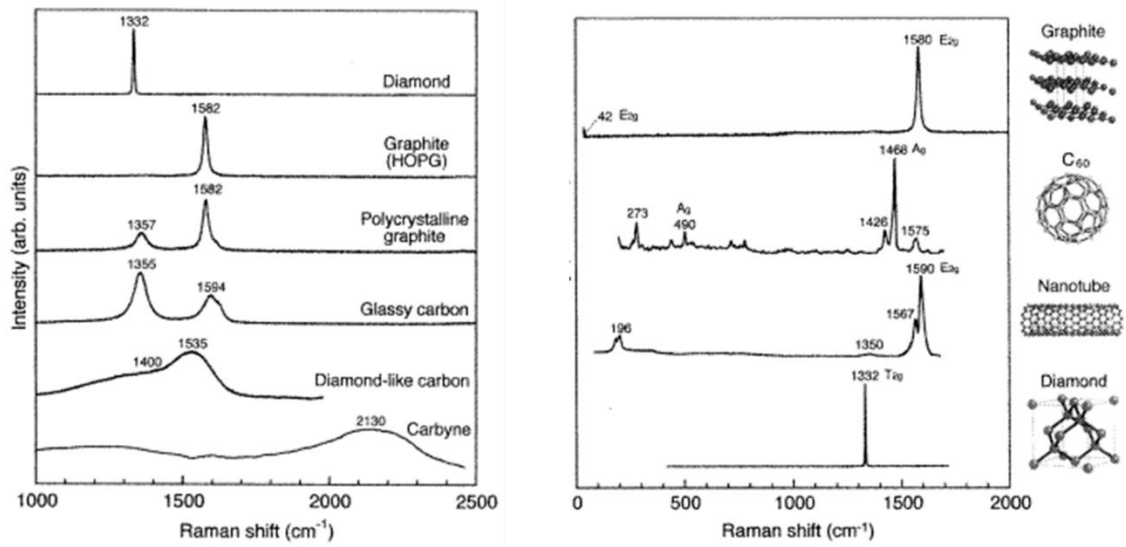


図3 各種カーボンのラマン分光の測定例

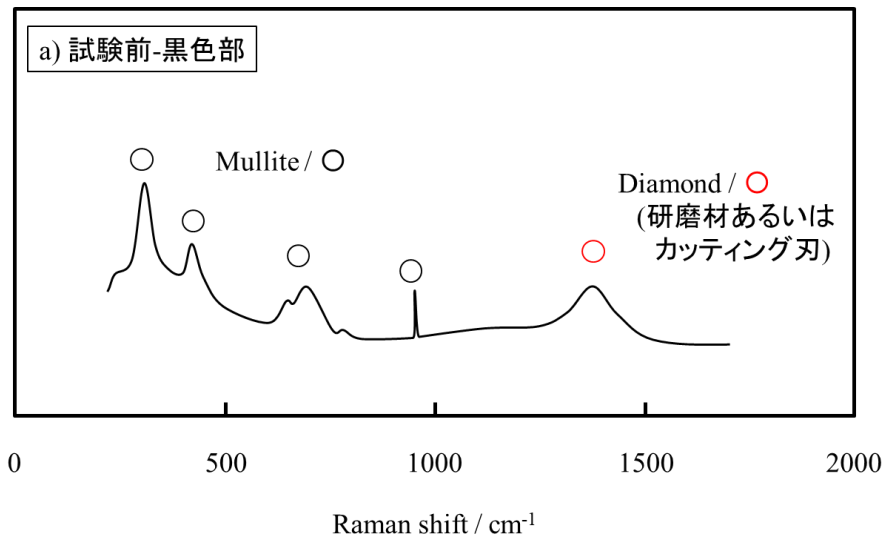


図 4 試験前 SK34 の黒色部のラマン分光の測定結果

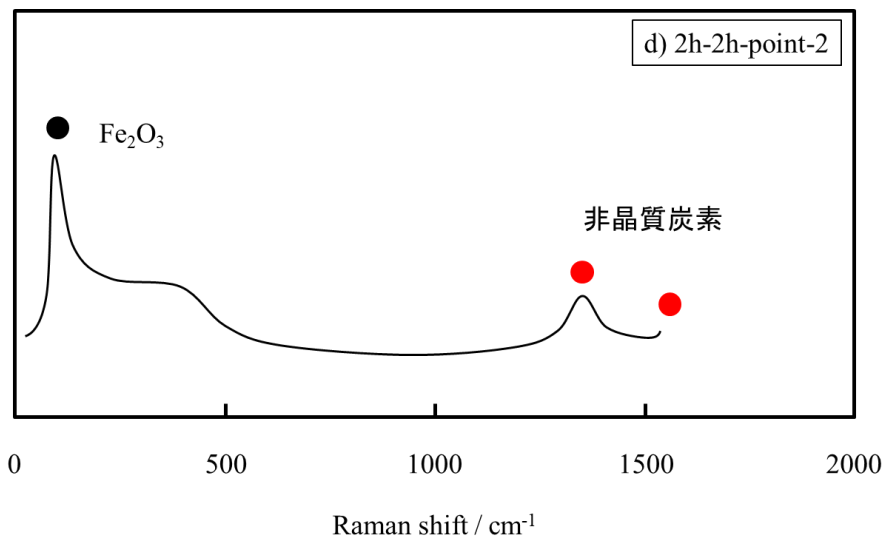


図 5 4時間(2h+2h)のCO雰囲気熱処理後のSK34における黒色部のラマン分光測定結果

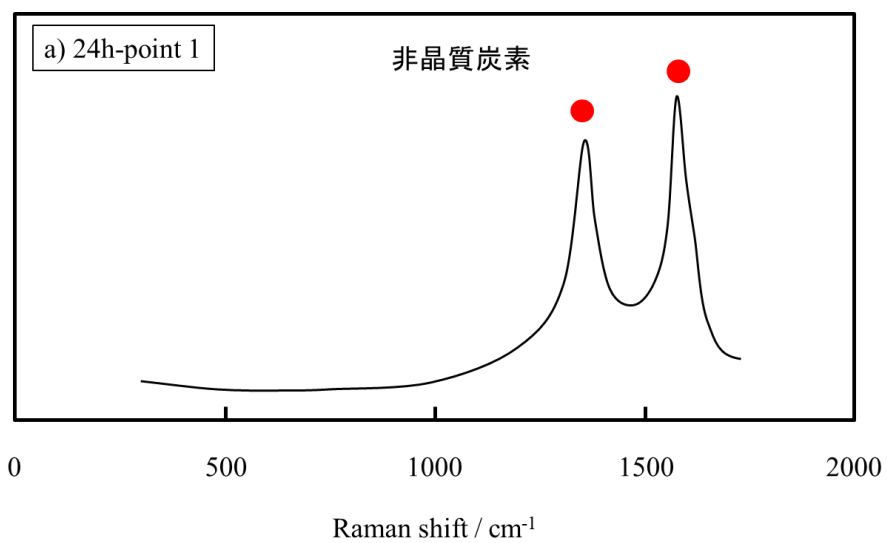


図 6 24時間のCO雰囲気熱処理後のSK34における黒色部のラマン分光測定結果

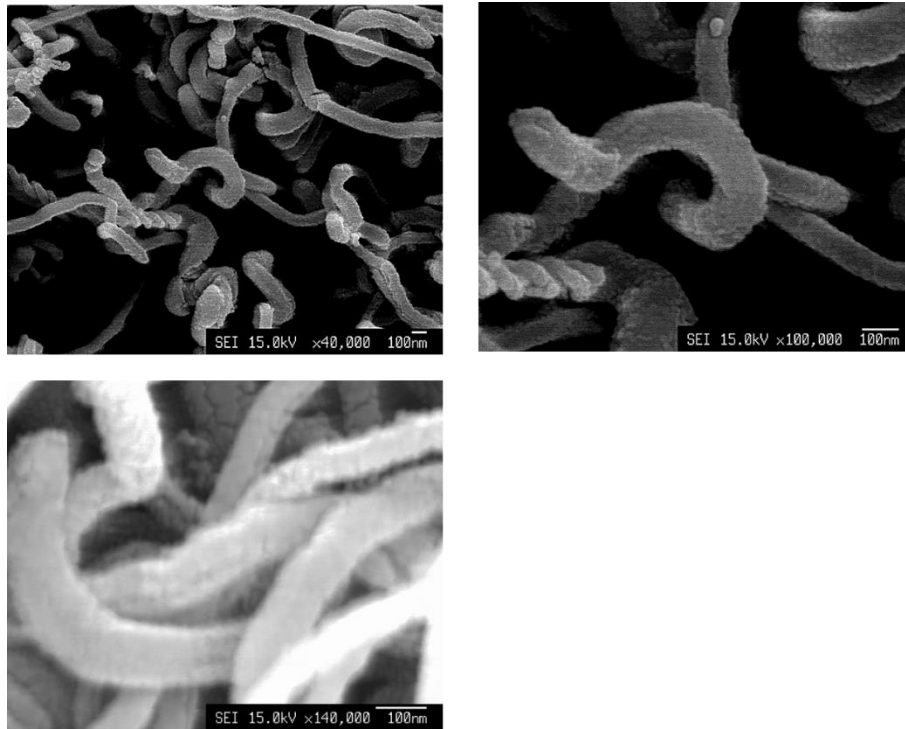


図7 炭素析出部の Fe-SEM 像(当財団過去データ)

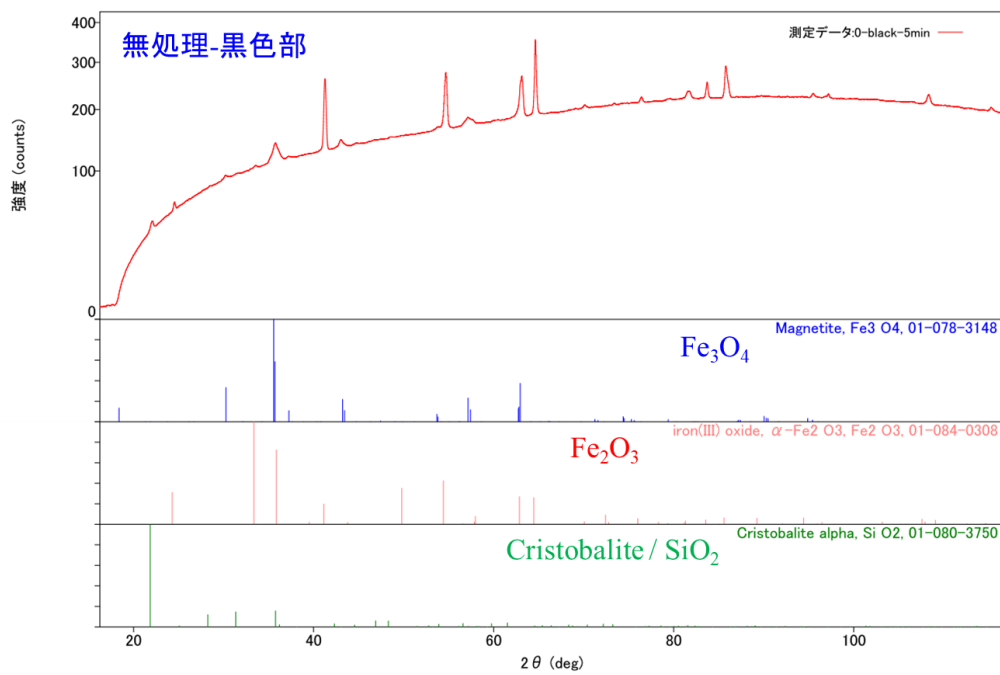


図8 試験前 SK34 における黒色部の微小領域 X 線測定結果

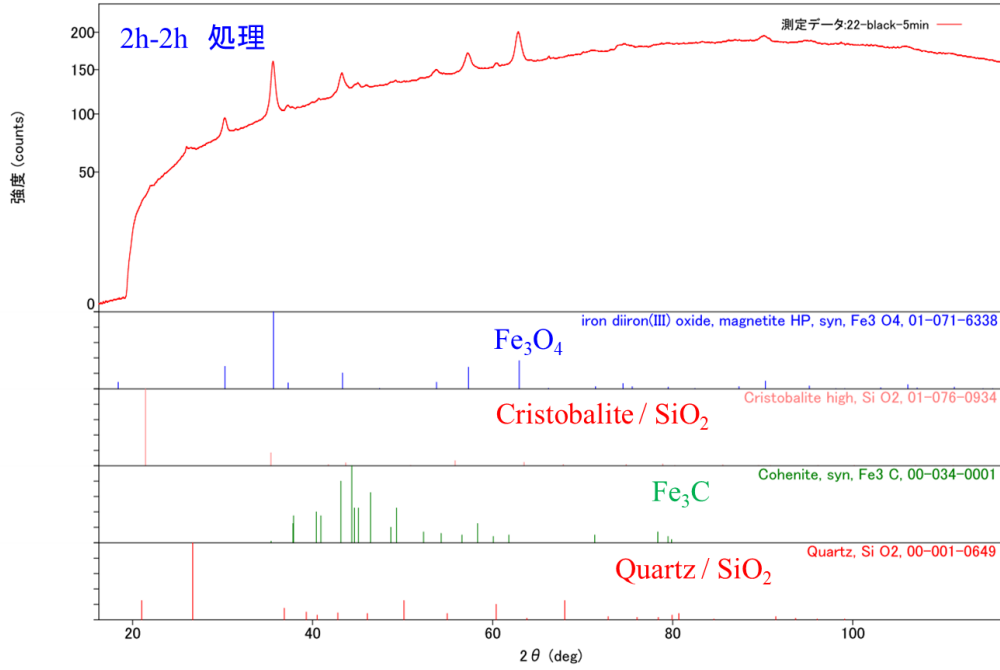


図9 4時間(2h+2h)のCO雰囲気熱処理後のSK34における黒色部の微小領域X線測定結果

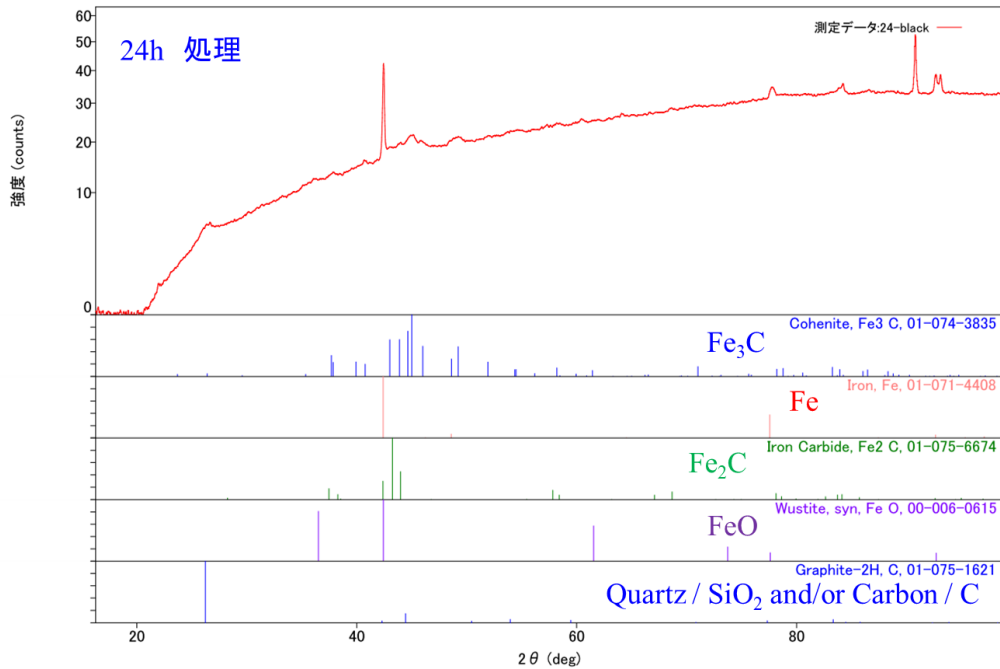


図10 24時間のCO雰囲気熱処理後のSK34における黒色部の微小領域X線測定結果

下記確認事項へのご回答をお願いいたします。下記項目で収集した情報は当共同利用・共同研究拠点の実施状況報告にのみ使用します。個人が特定できる形で使用することはありません。

**■研究代表者及び研究分担者の中で下記に該当する研究者がいる場合は、それぞれ氏名を記入してください（2025年3月31日時点）。ただし、当研究所教員を除きます。該当する研究者がいない場合は「該当する研究者なし」にチェックを入れてください。**

1) 36歳～40歳の研究者（学生を除く）：

該当する研究者なし

該当する研究者あり（以下、氏名を記入）

- ・
- ・
- ・

2) 35歳以下の研究者（学生を除く）：

該当する研究者なし

該当する研究者あり（以下、氏名を記入）

・ 松村峻汰

- ・
- ・

3) 当該研究課題で学位（修士・博士）を取得した大学院生：

該当する研究者なし

該当する研究者あり（以下、氏名を記入）

- ・
- ・
- ・