

固体炭素による酸化鉄還元TEM内その場観察

石川 信博*・古屋 一夫*・青柳 岳史*・光岡 那由多*²・稲見 隆*²

In-situ Observation of the Reduction of Iron Oxides by Solid State Carbon in TEM

Nobuhiro ISHIKAWA, Kazuo FURUYA, Takeshi AOYAGI, Nayuta MITSUOKA and Takashi INAMI

1. はじめに

酸化鉄の還元は高炉製鉄法の基礎となる反応であり、種々の手段を用いてこのプロセスに関する研究が行われてきている。一方で透過型電子顕微鏡(TEM)は原子サイズに迫る分解能を持ち、それだけでなく動的観察が可能である。これまでTEMを利用した酸化鉄の還元に関する研究としては、電顕内で還元を起こさせるため試料をカプセル封入をして一酸化炭素などのガス雰囲気やTEM内で作るか、イオン注入によって水素などのガスイオンを強制的に試料中に還元剤を打ち込んで還元を起こさせるなどガスによる反応の解析に限定されてきた感がある¹⁻⁵⁾。これは製錬の効率を考える上でガスによる反応が有利と考えられてきたためでもあると思われるが、製鉄用還元剤の主原料となるコークス(固体炭素)による直接還元反応をTEM内で調べた実験例はこれまで報告されていない。その理由としてはTEM観察部位の試料厚さは通常100nm程度であり観察可能な面積もせいぜい数 μm^2 程度であることと、酸化鉄と炭素は固体同士なので両者を接触させなければ反応せず、TEMで観察可能な部位に両者の接触部分を用意しなければならないことが試料作製上の問題点であったと思われる。酸化鉄と炭素を接触させて反応を解析する方法として頻繁に利用されてきたのはメカニカルミリングを応用した実験である⁶⁻⁸⁾。この方法では容易に酸化鉄と炭素の両者を接触させることができるが、今のところメカニカルミリングをTEMの中では起こす技術は開発されていないので、ミリング後の反応を終了させた後の結果しか観察できない。TEM以外の拡大装置を使って酸化鉄上に炭素蒸着をすることで強制的に接触部分を作り観察する試みは行われているが、分解能ではどうしてもTEMを遙かに下回ってしまう。もしこの現象をTEM内で起こすことができれば

ナノメータースケールで反応形態を解析することが可能となる。そこで筆者らは固体炭素による酸化鉄還元をTEM内で起こす方法を考案したのでその方法と観察例を報告する。

2. 試料作製

固体炭素と酸化鉄の反応を起こす上でいちばん重要なのはTEM試料のサイズで固体炭素と酸化鉄をどう接触させるかである。最も簡単な方法として単純にどちらか一方をもう一つの試料に蒸着すれば済むように思えるが、バルクで残っている試料の表面は研磨剤やコンタミネーションで清浄でない可能性が高い、つまり表面汚染のために両者が簡単に接触しないおそれがある。超高真空装置などをつかってエッチングなどを行えば清浄な表面を得られるかもしれないが、装置として大がかりになってしまう上に表面がダメージを受けて変質してしまうことも懸念される。またTEM試料作製に際しては切削作業が大きなウエイトを占めるので、あらかじめ蒸着してから試料を切削すれば蒸着した側の物質が剥がれてしまうことが懸念される。そこで本研究ではできるだけTEM試料の仕上げに近い段階での蒸着を検討した。また炭素蒸着は蒸着手段として非常にポピュラーで使いやすいので酸化鉄に炭素に蒸着することとした。蒸着させるまでに試料厚さをあらかじめ0.1mm以下にして蒸着後の機械研磨は行わず、詳細は後述するが、そのまま集束イオンビーム(FIB)で仕上げ研磨を施した。もう一つ重要な点はどうやって炭素と接触しやすい清浄な表面を得るかである。この問題を解決する手段の一つとして試料を機械的に割り、その破面に炭素を蒸着することとした。その模式図をFig. 1に示す。この方法でも試料を割ってから蒸着装置に入れるまで破面が外気にさらされる

原著論文: ISIJ Int., Vol. 46 (2006), No. 7, pp. 1106-1107

平成18年6月7日受付 平成18年8月10日受理 (Received on June 7, 2006; Accepted on Aug. 10, 2006; originally published in ISIJ Int., Vol. 46, 2006, No. 7, pp. 1106-1107)

* 物質・材料研究機構 (National Institute for Materials Science, 3-13 Sakura Tsukuba-city 305-0003)

*2 茨城大学工学部 (Faculty of Engineering, Ibaraki University)

が、その時間をできるだけ短くすることで影響を最小限にした。また破面を使う場合はどうしても表面が粗くなり、蒸着がスムーズにできないことも懸念されたが、TEMレベルであればほとんど平坦であり、結果蒸着は滞りなく行うことができた。またSEM観察などのように導電性を確保するための蒸着ではなく、炭素そのものが反応物質となるのである程度炭素層も厚くしなければならない。本研究ではTEMレベルの観察条件を考慮して0.5~1ミクロン程度の厚さになるまで炭素蒸着を行った。さらに炭素層保護のため白金蒸着を追加した。その後FIBのみを使って仕上げ研磨を行った。そのTEM試料の模式図がFig. 2である。本研究のためにFIBを使うメリットは、以下の2点である、①表面のごく近傍に観察したい界面があるので目的の観察場所をピンポイントで研磨できる、②TEMは一種の真空装置でもあり、本実験は反応の副産物として一酸化炭素などのガスの発生が懸念される。この点FIBを使えば試料サ

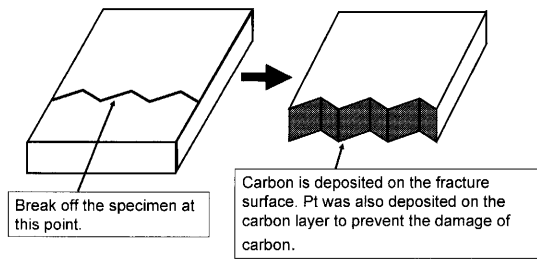


Fig. 1. Schematic drawing of the specimen to reveal the fracture surface.

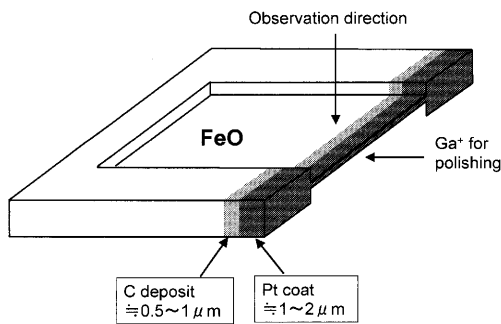


Fig. 2. Schematic drawing of the TEM specimen after carbon and platinum deposition prepared by FIB.

イズを他のイオンミリングなどの一般的な方法で作るより10分の1以下に抑えることが可能となり、反応部分の面積を縮めることでガスの発生を抑えられる。実際実験中に真空度はほとんど変化しなかった。また固体同士の反応なのでガスを使う場合と異なり圧力を考慮する必要が無いのもTEM観察に適用する場合の利点である。

尚本研究に使用した機材は、その場観察用にJEM-2000FX、エネルギー分散型X線分光(EDS)法による分析はJEM-2100F(フィールドエミッション型電子銃搭載機)を用いて行った。いずれも加速電圧は200kVで電子線による試料の状態変化は認められなかった。

3. 実験結果

昇温中に炭素と酸化鉄の反応が始まってしまうとどの段階で開始したか把握するのが難しくなるため、試料の熱ドリフトを追跡できるぎりぎりの速度で昇温、結果およそ1.67K/sの昇温速度で上げた。

実際に反応が観察できたのはおよそ500°C前後からであったが、これは観察可能になったということではこれより低い温度で反応しないということではない。さらに低温でも反応は起きると思われるが温度が下がるほど反応速度も下がり、長時間にわたり観察せねばならなくなる。実際に何日もTEMの中に入れっぱなしにして観察し続けることは事実上不可能なので、数時間以内に反応が進む温度を探した。その結果700°Cに保持した観察結果をFig. 3に示す。ここでは酸化鉄にウスタイトを使っており、また蒸着した炭素はアモルファス状態であった。

まず(b)で見られるように酸化鉄と炭素の界面から析出物が発生、すでにこの時点で炭素側により成長していくのが見られる。その後炭素側へ析出物が成長していく一方で界面の剥離も進行した。(c)や(d)では界面が穴だらけになったように見えるのはこのためである。おそらく一酸化炭素などのガス発生が起これ、その圧力で剥離が起きたものと推察されるが鏡筒内の真空度の変化はほとんど認められなかった。炭素とウスタイトが剥離してしまえば両者が接触しなくなるので剥離した部分の反応は終了した。一方

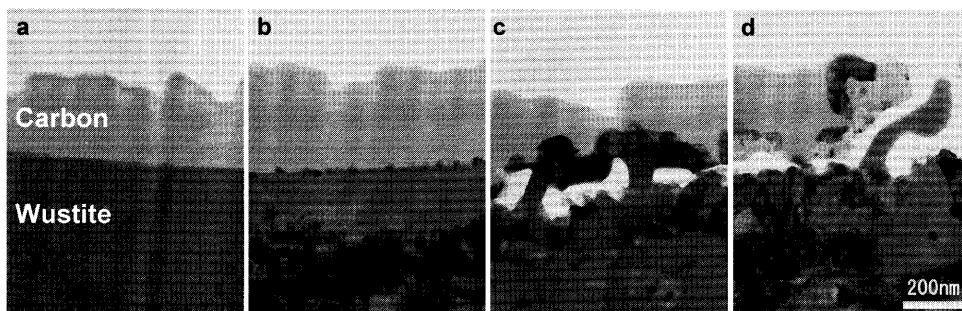


Fig. 3. TEM photograph of the change of boundary between a wustite and a carbon kept at 700°C up to 60 min. (a) Before heating, (b) after 10 min, (c) after 30 min and (d) after 60 min.

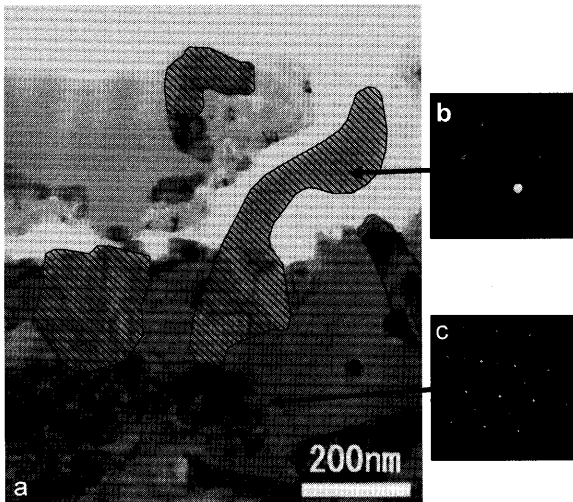


Fig. 4. Detailed describe of Fig. 4(d). (a) Enlarged photo and the precipitates of pure Fe derived from EDS are covered with diagonal lines, (b), (c) selected area diffraction pattern whose location is pointed by arrows respectively.

で析出物が成長してくるとその周囲の炭素が後退し、析出物自体は最終的には炭素層の末端まで成長した。一時間後の(d)はその状態を示している。また成長中は形状も頻繁に変化させていたためその一部が炭素層の中に取り残されたような場所も見受けられた。

Fig. 4はFig. 3dをもっと拡大してEDSによる分析結果を重ね合わせたものである。もともとこの写真の範囲内では酸化鉄側は単一の結晶粒で炭素はアモルファスであったが、炭素内に成長した析出物はほぼ100%鉄であり、炭素の含有量も1%未満であった。電子回折像(b)は矢印で示した部分から得たものであるが、かろうじて α -鉄の(111)スポットが認められる。また、同じく電子回折像(c)からウスタイトの一部がマグネタイトに変化したと思われるがその界面を確認することはできなかった。TEM内は真空中であるのにウスタイトがマグネタイトに酸化するというの

は考えにくいとも言えるが、真空度は 10^{-5} Pa程度でこの程度の真空度なら少なくとも 10^{10} mm $^{-3}$ 程度の気体分子が存在するので酸化する場合もあり得ると思われる。またウスタイトは必ずしも安定な物質では無いので加熱冷却中にマグネタイトと鉄への一部分解が起こった可能性も考えられる。本研究で取り上げた炭素蒸着では炭素はアモルファスなので厳密には高炉などで起こしている実際の反応条件と同一ではなく、また観察した温度も実高炉に比べればかなり低温である。こういった問題点を改善していくことが今後の課題となる。

4. 結言

固体炭素による酸化鉄直接還元課程をTEM内でその場観察する方法を開発し、以下の結果を得た。

- (1) ウスタイトの破面に炭素を蒸着することで固体炭素とウスタイト (=酸化鉄) の接触界面を作製した。
- (2) TEM内で700°Cに保持し固体炭素とウスタイトの反応を確認することができた。
- (3) 炭素とウスタイトの界面から炭素側に鉄が成長することを確認した。

尚本研究は科学研究費補助金の交付によって遂行させていただいたものである。

文 献

- 1) P.R.Swann and N.J.Tighe: *Metall. Trans. B*, **8B** (1977), 479.
- 2) J.R.Porter and P.R.Swann: *Ironmaking Steelmaking*, **4** (1977), 300.
- 3) M.Rau, D.Rieck and J.W.Evans: *Metall. Trans. B*, **18B** (1987), 257.
- 4) Y.Watanabe, K.Ishii, N.Ishikawa, K.Furuya and M.Kato: *J. Phys. Condens. Matter*, **14** (2002), 13643.
- 5) N.Ishikawa, M.Song, K.Mitsuishi, K.Furuya, Y.Watanabe and T.Inami: *ISIJ Int.*, **44** (2004), 2029.
- 6) P.Matteazzi and G.L.Caer: *Mater. Sci. Eng. A*, **A149** (1991), 135.
- 7) Y.Kashiwaya, H.Suzuki and K.Ishii: *ISIJ Int.*, **44** (2004), 1970.
- 8) Y.Kashiwaya, H.Suzuki and K. Ishii: *ISIJ Int.*, **44** (2004), 1975.