

X線顕微鏡によるヘマタイトのナノスケールでの 水素還元反応メカニズム解明

Nanoscopic Reduction Mechanism of Hematite Particle by Hydrogen Revealed via X-ray Spectromicroscopy

高山 透*
Toru TAKAYAMA

木村 正雄
Masao KIMURA

丹羽 尉博
Yasuhiro NIWA

武市 泰男
Yasuo TAKEICHI

村尾 玲子
Reiko MURAO

牛尾 昌史
Shoji USHIO

藤野 和也
Kazuya FUJINO

飯島 孝
Takashi IJIMA

抄 録

鉄鉱石の水素還元メカニズム解明のため、XAFS-CT、放射光 nano X-CT を用い、等温還元後のヘマタイト粒子の不均一組織を非破壊かつ 3 次元・高空間分解能 (<50nm) で観察した。XAFS-CT では X 線吸収スペクトル解析により、鉄の化学状態 (Fe^{3+} , Fe^{2+} , Fe^0) 分布を高精度に決定し、放射光 nano X-CT では迅速に各相と気孔の 3 次元分布を識別した。その結果、還元初期において 973K ではトポケミカル反応、1173K ではトポタキシャル反応が支配的で、その差が後続の相変化や到達還元率に影響することが示唆された。本手法は化学状態変化を伴う材料の 3 次元解析に広く展開が期待できる。

Abstract

To reveal the hydrogen reduction mechanism of iron ore, XAFS-CT and synchrotron nano X-ray CT were employed to observe the heterogenous microstructure of the hematite particles after isothermal reduction. These observations are conducted in a non-destructive manner with three dimensional and spatial resolution better than 50 nm. XAFS-CT provided highly accurate three-dimensional valence phase distributions by performing linear combination fitting of X-ray absorption spectra for each voxel, determining the iron chemical states: Fe^{3+} , Fe^{2+} , Fe^0 . Then, synchrotron nano X-ray CT enabled the phase and pore three-dimensional distinction more quickly. These analyses revealed that topochemical reactions dominated at 973 K, whereas topotaxial reactions prevailed at 1173 K during the initial stage of the reaction. This suggests that differences in the early reduction behavior significantly influence subsequent phase transformations and final reduction fractions. This method is expected to be widely applicable for three-dimensional analysis of materials involving changes in chemical states.

1. 緒 言

鉄鋼業界では、 CO_2 排出削減を目的としたカーボンニュートラル (CN) 製鉄の実現に向け、様々な取り組みが進んでおり、水素による鉄鉱石の還元プロセスはその有力な技術の 1 つである。還元ガスとして用いられている水素は CO に比べて、鉄鉱石中の有効拡散速度が大きく、還元反応速度が高いことが知られている。従って、この技術開発の加速化には、鉄鉱石の水素還元に関する基礎知見を得る必要がある。

これまでの研究で、鉄鉱石中の酸化鉄 (Fe_2O_3) から FeO

への還元はトポケミカル反応であり、さらに還元が進行する過程では鉱物相内での酸素拡散の影響を受けることが報告されている^{1,2)}。また、973K を超える温度条件下では、 Fe_2O_3 の水素還元反応が停滞することが報告されており³⁾、この原因として、還元過程で粒子表面に形成される緻密な Fe 層が水素の拡散を阻害している可能性が示唆されている⁴⁾。

さらに、ヘマタイト (Fe_2O_3) 粒子の水素還元過程は、組織構造および化学状態の両面で不均一な反応を伴うことが考察されている^{5,6)}。そのため、還元メカニズムを解明するには、高い空間分解能での 3 次元非破壊観察が必要である。

* 先端技術研究所 解析科学研究所 主幹研究員 千葉県富津市新富 20-1 〒293-8511

3次元・非破壊で組織観察が可能な代表的な技術としてX線CT (X-ray Computed Tomography) が挙げられるが、ラボのコーンビーム型装置では最先端の装置であっても空間分解能は最高で約1 μm にとどまり、水素還元中のヘマタイトの微細組織を評価するには不十分である。

一方、近年の放射光技術に目を向けると、X線光学素子の進歩により、数十nmの高空間分解能で3次元組織の観察が可能な“放射光 nano X-CT”技術が実現している⁷⁻¹⁰⁾。さらに、この技術をX線吸収分光法と組み合わせることで、非破壊かつナノメートルオーダーの空間分解能で材料の3次元化学状態分布を取得し、その不均一性を観察できる計測手法“XAFS-CT”が可能となっている¹¹⁻¹⁷⁾。なお、XAFS (X-ray Absorption Fine Structure : X線吸収微細構造) とはX線吸収スペクトル上の対象元素の吸収端近傍に見られる振動的な微細構造であり、これはX線を吸収した原子から放出された光電子が隣接原子に散乱される影響で生じる。このXAFSの解析により、対象元素の価数や局所構造 (配位数、原子間距離) 情報を得ることができる。

そこで本研究では、数十 μm サイズのヘマタイト粒子を異なる温度・時間で水素還元し、放射光 nano X-CT および XAFS-CT を使って高空間分解能 (約50nm) で観察した。これにより、ヘマタイト粒子の3次元ミクロ組織およびFeの化学状態分布を明らかにし、水素還元メカニズムを考察した¹⁸⁾。

具体的には、973Kあるいは1173Kで、複数条件の反応時間で等温還元したヘマタイト粒子について、還元中に生成する鉱物相、粒子形状の変化、気孔やクラックの微細構造を解析し、還元反応メカニズムについて考察した¹⁸⁾。

2. 実 験

2.1 試料調製および還元反応の測定

本研究では、ブラジル産の緻密なヘマタイト微粉鉱石 (T.Fe : 68.2mass%, FeO : 0.26mass%, SiO₂ : 2.16mass%, Al₂O₃ : 0.25mass%, 結晶水 : 0.41mass%, 平均粒子径 : 60 μm) を用いた。この鉄鉱石に含まれるヘマタイト粒子は、ほぼ単結晶のFe₂O₃で構成されており、脈石は主に石英の単独粒子である。また、粒子間の形状ばらつきが小さい特徴がある。

上記のヘマタイト鉄鉱石 (15mg) を、973K および 1173K の等温条件下で、熱重量分析 (TG) 装置を用いて水素還元した。加熱条件は、まず窒素ガス (ガス流量 : 0.2NL/min) 中で10K/minの昇温速度で試料を目標温度まで加熱し、5min間温度を保持して重量を安定させた。その後、H₂/N₂=25/75 (体積比) の還元ガスを導入し、熱重量の測定を開始した。水素還元中の組織変化を調査するために、特定の時間で還元ガスの供給を停止し、窒素ガスに切り替えて5min間温度を保持して、その後、自然冷却した。還元時間 (H₂/N₂還元ガス導入から窒素ガスへの切り替えまで

の時間) は、973K では1min, 14min, 60min, 1173K では1min, 7min, 60minとした (両温度における初期, 中期の時間は、両者の還元率がほぼ同等となる時間とした)。各試料中の鉱物相分率は、XRDによるRietveld解析で決定した¹⁹⁾。

還元率は、還元前の鉄と結合した酸素に対する除去された酸素の比率と定義し、次のように求めた。まず還元前の試料の化学分析値に基づき、全Fe量からFeO中の鉄量を差し引いた差分の鉄量がFe₂O₃形態であると仮定して、全酸素量を計算した。次にH₂/N₂還元ガス導入後にTGで測定した重量減少は全て酸化鉄の還元による酸素の除去に相当するとみなして、酸素の除去率を求めた。言い換えれば、酸化鉄中の酸素が完全に除去されたときに、還元率が100%に達するものとした。

973K および 1173K で異なる時間還元したヘマタイト粒子 (直径約30 μm) を、放射光 nanoX-CT および XAFS-CT で観察した。さらに、上記と同一ロットのヘマタイト粒子を、SEM および EBSD 測定のために、樹脂包埋・断面研磨を実施した。

SEM 観察と EBSD マッピングは、Oxford Instruments 製 Symmetry EBSD 検出器を搭載した ZEISS Gemini SEM 300 を用い、加速電圧 15.0kV で実施した。各試料の粒子はエポキシ樹脂に埋め込み、ダイヤモンドペーストで平面研磨し、最終的にコロイダルシリカで仕上げた。導電膜として、1~2nm厚のオスミウムを成膜した。EBSD パターンを0.1~0.15 μm のステップで取得し、“Oxford Aztec”ソフトウェアで解析した。相同定は、ヘマタイト、マグネタイト、ウスタイト、鉄 (α , γ) を候補として行った。測定面に対し法線方向 (ND) の方位のマグネタイトの逆極点図 (IPF) マップを作成した。

Fe-O系の相平衡計算は、熱力学ソフトウェア“FactSage 8.2”^{20,21)}を用いて系のGibbs自由エネルギーが最小となる状態を求めた。固体および液体の酸化物相の熱力学データはFactSage FToxidデータベースを、ガス相の熱力学データはFACTPS (純物質) データベースを用い、Fe-O系の酸素の等圧線を計算した。

2.2 放射光 nano X-CT および XAFS-CT 観察

本研究では、高エネルギー加速器研究機構 (KEK) 物質構造科学研究所 (IMSS) の放射光施設 PF-AR (6.5GeV) の AR-NW2A ビームラインに設置されたX線顕微鏡 (Carl-Zeiss X-ray Microscopy 製 Xradia Ultra) を用い、放射光 nano X-CT と XAFS-CT 観察を実施した^{13,16)}。本設備では、シンクロトロン放射光 (アンジュレータ) からのX線をコンデンサキャピラリーで集光し、試料に照射する。試料を透過した光はゾーンプレートに対物レンズとして結像し、シンチレーターでX線を光変換したのちに、20~40 μm の視野 (FOV) を CCD 検出器 (12ビット 2k \times 2k) に拡大投影する。

投影像 (2 次元) における空間分解能は 50 nm 未満であることを確認した。

鉄系酸化物である Fe_2O_3 と Fe_3O_4 は、両者の密度差が小さいため、白色 X 線を用いるラボ X-CT や単一エネルギーの X 線を用いた放射光 nano X-CT では、それぞれの相を識別することが困難である。また、各ボクセルにおける輝度値は平均化された情報として算出される。そのため、ボクセルサイズ以下で微細な鉱物相が複雑に分布する組織においては、鉱物相の識別精度に影響を及ぼし、誤認を招く可能性がある。一方、XAFS-CT は、X 線吸収端近傍の XANES スペクトルを解析し、ボクセル内に含まれる対象原子の化学状態を正確に識別できる。そのため、Fe の化学状態 (Fe^{3+} , Fe^{2+} , Fe^0) の 3 次元分布をより正確に評価する技術として、この手法は極めて有効である。

本研究において、XAFS-CT は、Fe の化学状態 (Fe^{3+} , Fe^{2+} , Fe^0) の 3 次元分布を精密に決定し、そこから得た鉱物相分布からヘマタイトの水素還元挙動を解明する目的で実施した。XAFS-CT 観察の手順は以下の通りである。まず、Fe-K 吸収端近傍の 7090~7200 eV の範囲内の 28 点のエネルギーにおいて還元したヘマタイト粒子の 3 次元 CT 像を取得した。これら CT の観察は、各エネルギーにおいてサンプルを 0° から 180° まで回転させ、361 枚の画像 (角度ステップ 0.5° / 枚) を撮影した。これら一連の測定には約 8.5 hours を要した。取得した XAFS-CT データの解析には、X 線顕微イメージ解析ソフトウェア “TXM-XANES”²²⁾ を用いた。この解析において、再構成像はバックグラウンド補正および各エネルギーにおける CT 像のスケーリング係数の調整を実施した上で、反復再構成法により取得し、各ボクセルに XANES スペクトルを付与した 3 次元像を取得した。その後、XANES スペクトルを規格化し、試薬の鉄酸化物および金属鉄箔の XANES スペクトルをレファレンスデータとした線形結合フィッティング (LCF) を適用し、Fe 原子の価数の決定ならびに鉱物相の定量解析を実施した。得られた Fe 原子の価数分布および鉱物相の 3 次元分布から、粒子の還元状態を評価した。

XAFS-CT 測定では精密な化学状態を決定できる一方で、長時間での測定が必要となる。そこで、高スループット観察のため、単一エネルギーによる放射光 nano X-CT も実施した。Fe 吸収端近傍のエネルギー ($E=7118.15\text{ eV}$) を選択し、 Fe_2O_3 と Fe_3O_4 の吸収差を強調することで、従来の X-CT では困難な両者の識別が可能になった。放射光 nano X-CT 測定では、試料を 0° から 180° まで 0.125° 刻みで回転させ、1441 枚の投影像 (2 次元) を取得した。取得画像はフィルタ付き逆投影法で再構成し、3 次元 CT 像を得た。スキャン時間は約 60 min を要した。

XAFS-CT および放射光 nano X-CT で得られた 3D 画像データは、Avizo Inspect_ver202203 (Thermo Fisher Scientific Inc.) および Dragonfly (Comet Technologies Canada Inc.) を用いて処理した。

3. 結 果

3.1 ヘマタイトのマクロ還元反応

図 1 (a) に還元温度 973 K および 1173 K におけるヘマタイトの還元率曲線を示す (還元率の算出方法は 2.1 節を参照)。図から、1173 K で還元した試料は 60 min 後に還元率 98% に到達した。一方、973 K で還元した試料は還元進行が抑制され、60 min 後も還元率 70% に留まった。なお、973 K で 14 min 間、および 1173 K で 7 min 間の還元した試料は、いずれも還元率が 55%~60% の範囲である。

図 1 (b), (c) に XRD-Rietveld 法によって決定された鉱物相分率を示す。図 1 (c) から、1173 K-60 min 試料は約 95 mass% が金属鉄 (Fe) で構成され、残りは FeO であった。一方、図 1 (b) から、973 K-60 min 試料は、金属鉄 (Fe) 分率が 60 mass% と低く、FeO と Fe_3O_4 が残存した。これらの鉱物相分率は図 1 (a) に示した還元率曲線の傾向とよく一致した。

図 2 は本還元試料断面の光学顕微鏡像である。各鉱物相の反射輝度は、金属鉄、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、FeO の順に高く、輝度分布から、粒子毎に還元が不均一に進行している様子が確認できた。特に、粒度 10~40 μm の粒子は、すべての

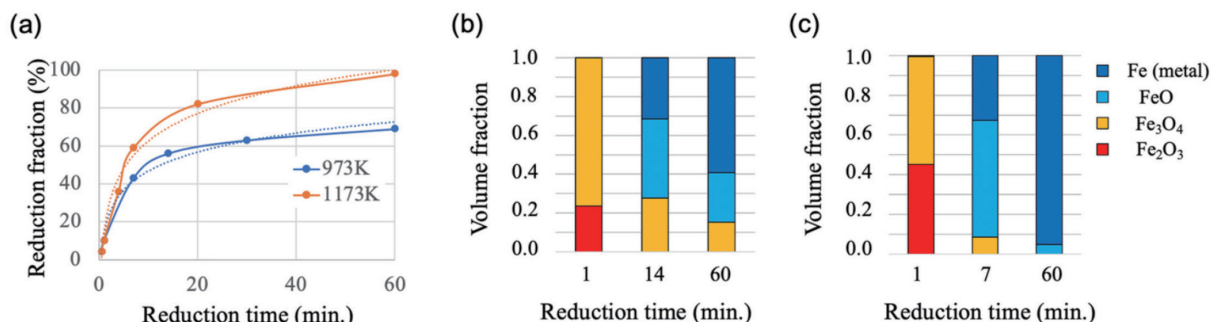


図 1 (a) 熱重量分析で求めたヘマタイト粒子の還元率曲線¹⁸⁾, (b), (c) XRD で求めた (b) 973 K および (c) 1173 K の還元ヘマタイト粒子の鉱物相分率¹⁸⁾

(a) Changes of reduction fractions of hematite particles determined by TG.¹⁸⁾

(b), (c) Change of phase fractions of reduced hematite particles determined by XRD. (b) 973 K, (c) 1173 K.¹⁸⁾

条件下で不均一な組織であった。従って、本研究では、数十ナノメートルオーダーの還元反応メカニズムを調べるために、粒度 $10\sim40\mu\text{m}$ の粒子群を代表する約 $30\mu\text{m}$ 粒子を任意に選択して解析を行った。今後、粒径が還元速度に与える影響を明らかにするには、さらなる研究が必要である。

採取した $30\mu\text{m}$ 粒子について、XAFS-CT および放射光 nano X-CT を用いて、鉄の化学状態、鉱物相、気孔（亀裂）の 3D 分布を解析した。

3.2 XAFS-CT による Fe 化学状態の 3 次元解析

XAFS-CT データの解析で得られた Fe の化学状態分布から求めた鉱物相 (Fe_3O_4 , FeO , Fe) の 3 次元分布像を作成した。図 3 および図 4 は、973 K-14 min 粒子と 1173 K-7 min

粒子の XAFS-CT 画像から作成した断面スライス像である（赤： Fe_3O_4 、緑： FeO 、青：金属鉄）。図 5 に図 3、4 と同断面における S1~S4 領域の XANES スペクトル（赤）とそのフィッティング結果（青）を示す。XANES スペクトルはフィッティング結果と概ね一致しているが、一部にずれが確認された。これらのずれは、3D ボリューム再構成に起因するアーティファクトや、複雑な組織構造の境界付近で発生しやすい低 S/N 比によるものである。なお、XANES スペクトルの LCF 解析は、S/N 比が 500 以上であれば妥当と判断できる。上述のような影響により、組織境界付近で Fe_3O_4 や Fe の相分布が強調される可能性がある。しかし、同定された Fe の化学状態（およびそれら鉱物相）は、還元進行に伴う拡散によって発達・伝播するドメインを形成し、

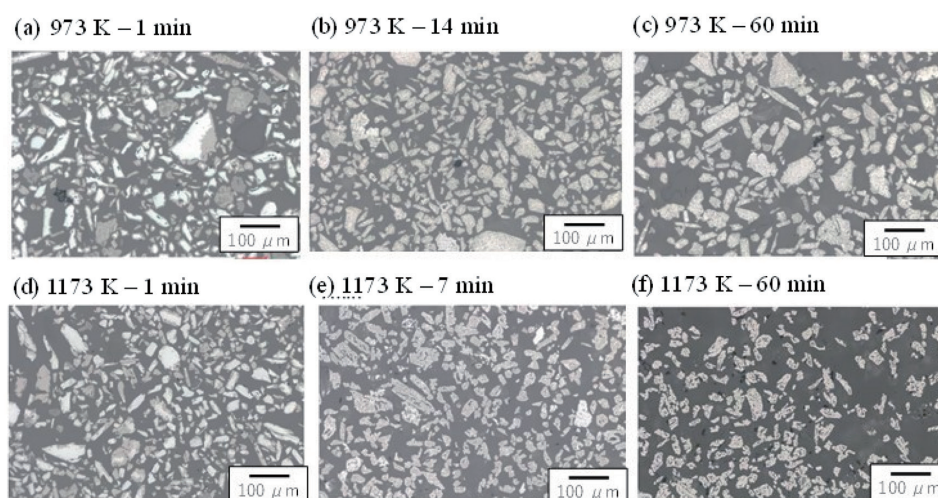


図 2 還元ヘマタイト粒子の光学顕微鏡像¹⁸⁾

Optical microscope images of reduced hematite particles: (a)–(c) 973 K and (d)–(f) 1173 K¹⁸⁾

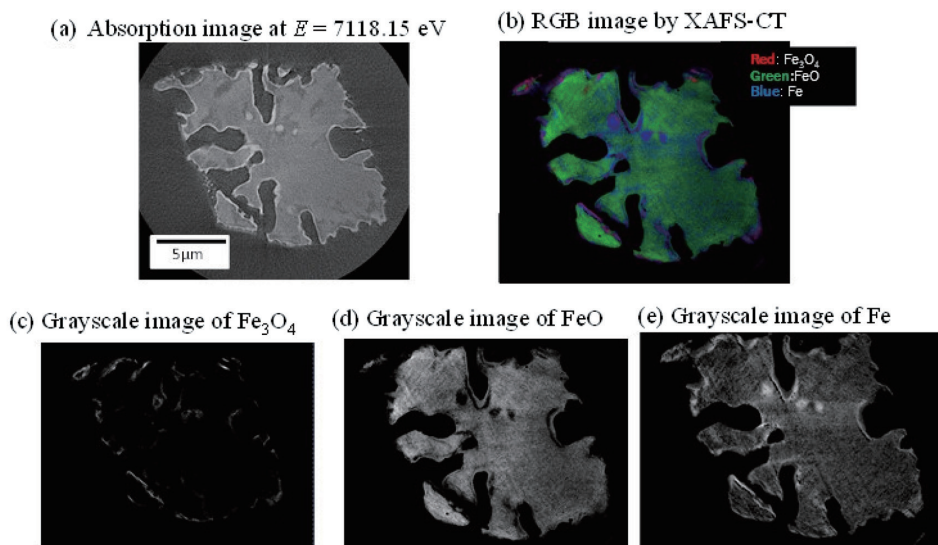


図 3 XAFS-CT で求めた還元処理 973 K-14 min 粒子の鉱物相分布の断面像¹⁸⁾

(a) $E=7118.15\text{eV}$ における CT 吸収像, (b)~(e) LCF 解析で求めた鉱物相分布: (b) RGB 画像 (赤: Fe_3O_4 , 緑: FeO , 青: Fe), (c) Fe_3O_4 , (d) FeO , (e) Fe
Cross-sectional visualization of the mineral phase distribution of the hematite particle reduced at 973 K for 14 min, as characterized by XAFS-CT.¹⁸⁾ (a) an absorption image at $E=7118.15\text{eV}$, (b)–(e) segmented images by LCF analysis: (b) RGB-image; red: Fe_3O_4 , green: FeO , blue: Fe , (c) Fe_3O_4 , (d) FeO , and (e) Fe in grayscale.

組織として合理的な変化を示している。これらの結果は、XAFS-CT がヘマタイトの水素還元挙動の解明に有効な解析手法であることを示している。

3.3 放射光 nano X-CT による 3 次元組織観察

図 6 は、Fe 吸収端近傍における複数の異なるエネルギーで観察した、973K-1min および 1173K-1min 粒子の放射

光 nano X-CT 像から抽出した 2 次元断面像である。Fe-K 吸収端より約 7eV 高い 7118.15eV で観察した断面像において、 Fe_2O_3 と Fe_3O_4 をより効果的に識別できることが確認できた。一方、Fe 吸収端より低エネルギー (7047.8eV) および高エネルギー (7197.8eV) で取得した吸収コントラスト像では、両者の識別が困難であった。各鉄酸化物相の密度は、 Fe_2O_3 : 5.27g/cm³, Fe_3O_4 : 5.20g/cm³ であり、FeO は

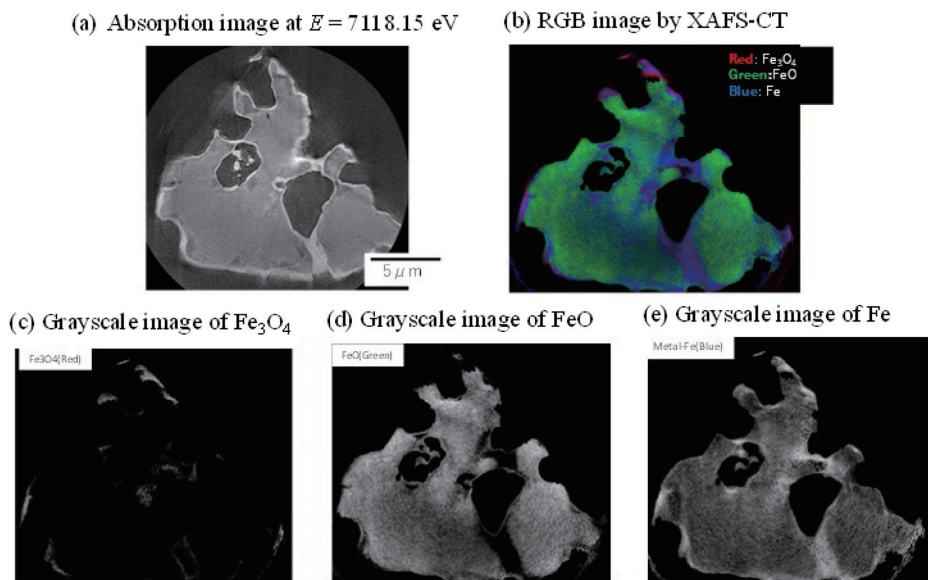


図 4 XAFS-CT で求めた還元処理 1173K-7min 粒子の鉱物相分布の断面像¹⁸⁾

(a) $E=7118.15\text{eV}$ における CT 吸収像, (b)~(e) LCF 解析で求めた鉱物相分布: (b) RGB 画像 (赤: Fe_3O_4 , 緑: FeO, 青: Fe), (c) Fe_3O_4 , (d) FeO, (e) Fe

Cross-sectional visualization of the mineral phase distribution of the hematite particle reduced at 1173 K for 7 min, as characterized by XAFS-CT.¹⁸⁾ (a) an absorption image at $E=7118.15\text{eV}$, (b)~(e) segmented images by LCF analysis: (b) RGB-image; red: Fe_3O_4 , green: FeO, blue: Fe, (c) Fe_3O_4 , (d) FeO, and (e) Fe in grayscale.

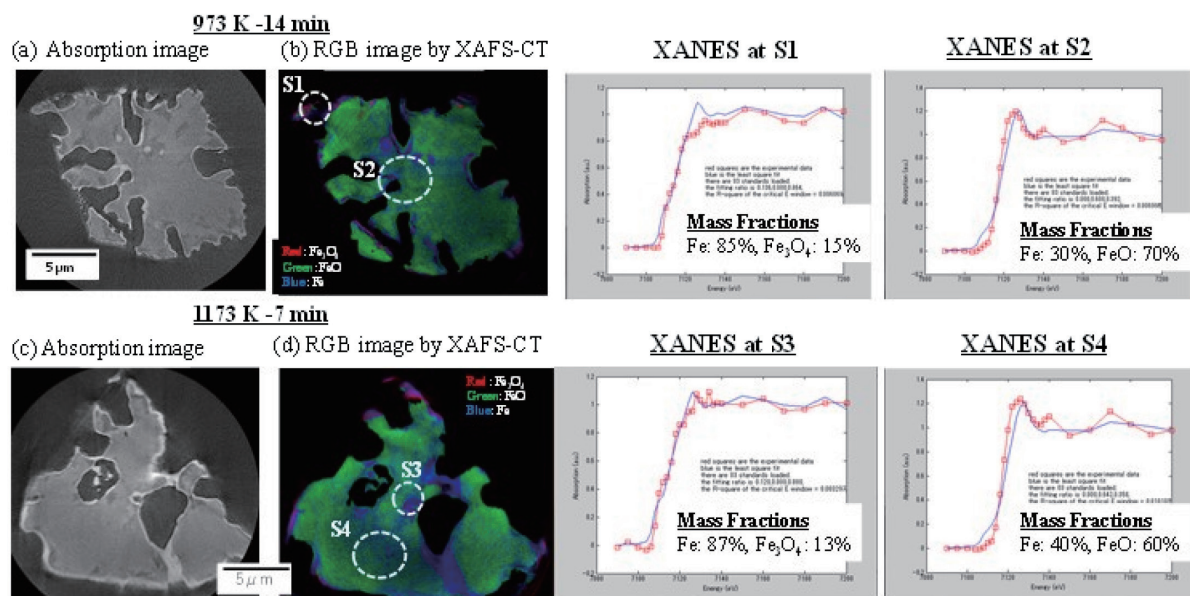


図 5 放射光 nano X 線 CT による 973K-14min 粒子および 1173K-7min 粒子の CT 断面像¹⁸⁾: (a), (c) および XAFS-CT による同試料の鉱物相分布の断面像¹⁸⁾: (b), (d) (右図: 図中の選択領域 S1~S4 の XANES スペクトルと鉱物相分率結果)

Cross-sectional visualization of hematite particles reduced at 973 K for 14 min and at 1173 K for 7 min.¹⁸⁾

(a), (c): CT images obtained by SR nanoscopic X-CT.¹⁸⁾ (b), (d): images of mineral phase distribution segmented by XAFS-CT. (XANES spectra are also shown for selected areas S1~S4.)

不定比化合物で密度範囲は $5.3 \sim 5.7 \text{ g/cm}^3$ とされる。そのため、組織条件（例えば、 Fe_2O_3 から Fe_3O_4 へ変化した直後）によっては、鉄酸化物相の密度差が小さく、還元中の鉄鉱石内部における鉱物相の識別が困難となる場合がある。しかしながら、Fe 吸収端近傍の Fe の価数により吸収が大きく変化するエネルギー ($E=7118.15 \text{ eV}$) を選択して取得した放射光 nano X-CT 像の場合は、鉄の価数に基づいて鉱物相を識別することが可能であり、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 FeO を識別できることが確認できた。

図 7 は、 $E=7118.15 \text{ eV}$ で観察した放射光 nano X-CT の吸収コントラスト像の 2 次元断面像と鉱物相および気孔（開気孔、閉気孔）の識別結果である。鉱物相における識別のしきい値は、放射光 nanoX-CT で識別された主要相（Fe または FeO ）の分布（または組織）が XAFS-CT で観察されたものと類似するように決定した。図 8 に、図 7 で識別した鉱物相および気孔の体積分率を示す。

XAFS-CT 測定結果において、1 ボクセル ($24 \times 24 \times 24 \text{ nm}^3$) 内に複数の鉱物相が存在することが示されており（図 3, 4,

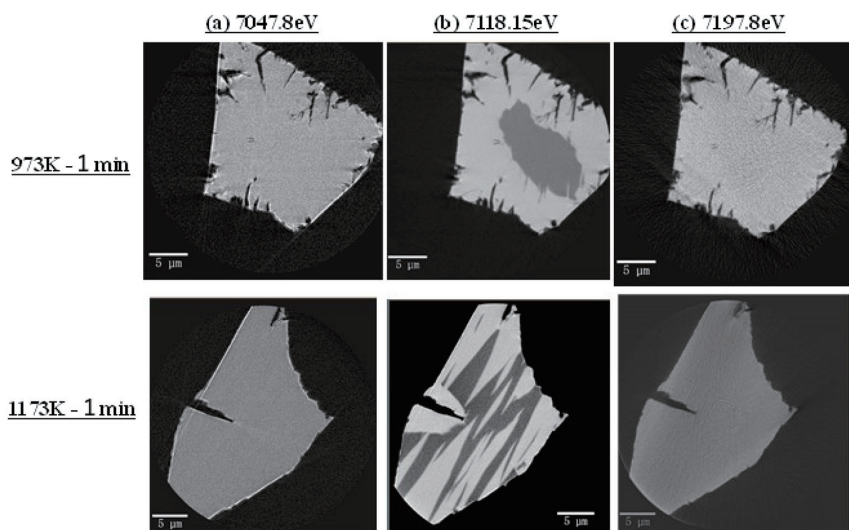


図 6 放射光 nano X 線 CT で観察した 973K-1 min 粒子、1173K-1 min 粒子の CT 断面図の比較¹⁸⁾

(a) $E=7047.8 \text{ eV}$, (b) $E=7118.15 \text{ eV}$, (c) $E=7197.8 \text{ eV}$

Comparison of cross-sectional visualizations of the mineral phase distribution in the three-dimensional reconstructed volume data obtained by SR nanoscopic X-CT of the hematite particles reduced at 973 K for 1 min and at 1173 K for 1 min.¹⁸⁾

(a) $E=7047.8 \text{ eV}$, (b) $E=7118.15 \text{ eV}$, and (c) $E=7197.8 \text{ eV}$.

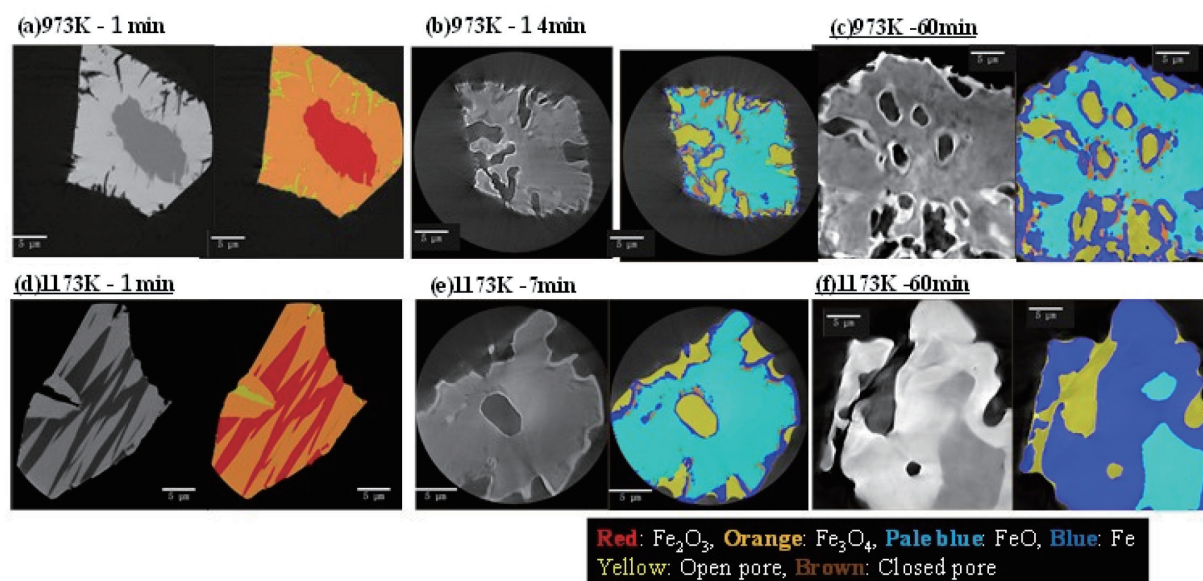


図 7 放射光 nano X-CT による還元途中ヘマタイト粒子の CT 断面像および画像解析で識別した鉱物相分布像¹⁸⁾

($E=7118.15 \text{ eV}$) : (a)~(c) 還元温度 973K, (d)~(f) 還元温度 1173K, 色分け/赤: Fe_2O_3 , オレンジ: Fe_3O_4 , 水色: FeO , 青: Fe, 黄: 開気孔, 茶色: 閉気孔

CT cross-sectional visualizations of hematite particles reduced at 973 K and 1173 K by SR nanoscopic X-CT measured at $E=7118.15 \text{ eV}$, and the cross-sectional visualizations of mineral phase distribution segmented by image analysis software.¹⁸⁾

(a)~(c) 973 K and (d)~(f) 1173 K: red: Fe_2O_3 , orange: Fe_3O_4 , pale-blue: FeO , blue: Fe, yellow: open pore, brown: close pore.

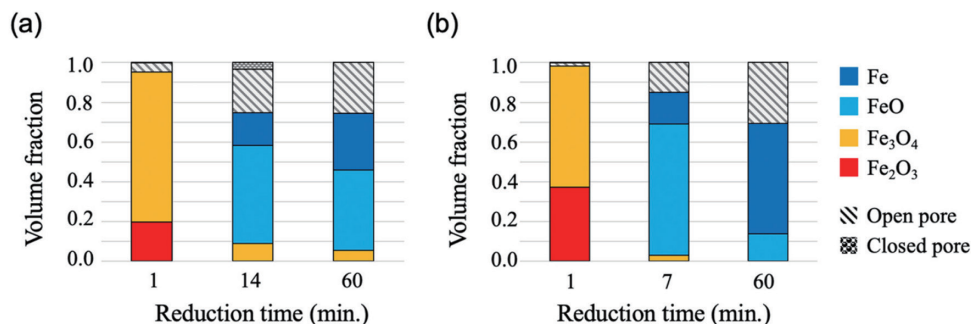


図8 放射光 nano X-CT による CT 像から決定した還元途中ヘマタイト粒子の鉱物相と気孔の体積分率 ((a) 973 K, (b) 1173 K)¹⁸⁾
Volume fractions of co-existing mineral phases and pores based on the segmented volume data determined by 3D-CT images obtained by SR nanoscopic X-CT. (a) 973 K, (b) 1173 K.¹⁸⁾

および5), Feの化学状態の変化が徐々に進行することを示している。一方, 図7の放射光 nano X-CT では, 複数相および気孔の平均の輝度として表記されるため, 1 ボクセル内の複数の鉱物相 (および気孔) までは識別ができない。この違いによって, 放射光 nano X-CT で決定された鉱物相分率は, XAFS-CT で決定された値と異なる。一般的には, XAFS-CT の結果のほうがより正確な組織情報を反映していると考えられる。しかし, FeO を覆う粒子表層の金属鉄層に代表される特徴的な組織は, 両手法で明確に観察されている。

また, 放射光 nano X-CT では, Fe と FeO の境界に Fe₃O₄ が明確に確認された。この分布は, 前述のアーティファクトの影響によって強調されている可能性がある。注目すべき点として, XRD 結果 (図1 (b) および (c)) では, 還元中期における Fe₃O₄ の割合は 973 K で 28mass%, 1173 K で 9mass% であり, より詳細な分布を明らかにするためには, さらなる分析が必要である。

これらの XAFS-CT と放射光 nano X-CT の解析結果の違いを踏まえて, 相分布の変化を解析した結果を次節で述べる。

3.4 還元反応に伴うヘマタイト粒子内の組織の変化

XAFS-CT および放射光 nano X-CT を用いて, 鉄鉱石粒子の還元時の組織変化と Fe の化学状態を高空間分解能 (<50 nm) で 3 次元分布を非破壊で観察した。これらの結果に基づき, 水素還元反応におけるヘマタイト粒子内のナノ組織の変化を考察した。

【還元初期】

図8に示すように, 還元初期では 973 K および 1173 K の鉱物相・気孔の体積分率に明瞭な差はなかった。一方で, 図7の放射光 nano X-CT 結果では, 973 K と 1173 K で Fe₂O₃ の分布に明確な違いが見られた。図9に還元温度 973 K-1 min 粒子 (図9 (a)) および 1173 K-1 min 粒子 (図9 (b)) における Fe₂O₃ 領域の 3 次元像を示す。973 K では, Fe₂O₃ をコアとし, その周囲を Fe₃O₄ のシェルが取り囲むコア-シェル構造を示した。試料表面から内部に向かって亀

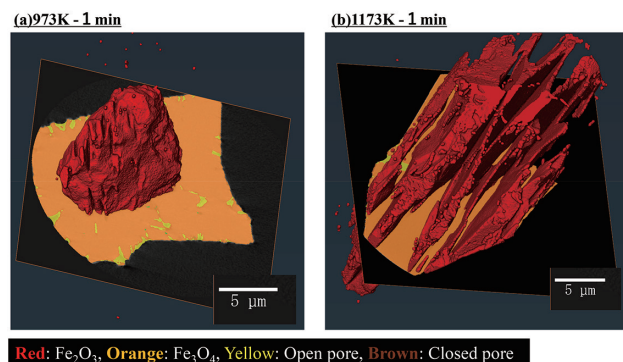


図9 放射光 nano X 線 CT (E=7118.15 eV) による還元途中ヘマタイト粒子の Fe₂O₃ 相の 3D 表示図¹⁸⁾

(a) 還元温度 973 K, 還元時間 1 min, (b) 還元温度 1173 K, 還元時間 1 min

Aerial perspective of the three-dimensional reconstructed volume data of the Fe₂O₃ phase obtained by SR nanoscopic X-CT measured at E=7118.15 eV.¹⁸⁾

(a) 973 K for 1 min and (b) 1173 K for 1 min.

裂や気孔が伸びており, これは Fe₂O₃ から Fe₃O₄ への変態時の密度変化 (-1.3%) に起因すると考えられる。一方, 1173 K では, 粒子全体にわたって板状の Fe₃O₄ ドメインが観察された。

図10は, 同一条件で還元したヘマタイト粒子に対して, EBSD 解析で得た Fe₃O₄ の結晶方位マップである。973 K で形成された Fe₃O₄ 領域は, ランダムな方位の微小粒子で構成された。一方で, 1173 K で形成された Fe₃O₄ 領域は, 粗大なドメインまたは板状構造を示し, その結晶方位は (101) 面が観察面に対しほぼ平行に整列している。これまでの研究では, XRD や EBSD によるマクロな集合組織解析を通じて, Fe₂O₃ の還元における優先方位が報告されている^{23, 24)}。しかし, この特定の配向はこれまで報告されていない。

【還元中期】

還元率は, 973 K-14 min (56%) および 1173 K-7 min (59%) とほぼ同程度である (図1 (a))。図8の鉱物相の体積分率も近い値を示したが, 鉱物相・気孔の分布には違いが確認された (図3, 4, 5, 7)。還元が進行すると粒子形状が大きく変化した。これは, FeO と金属鉄の密度差に起因して,

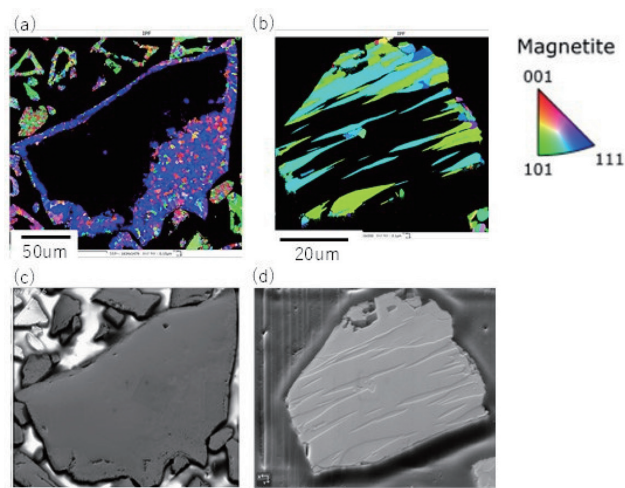


図10 還元途中ヘマタイト粒子のEBSD結果 (a), (b) およびBSE画像 (c), (d)¹⁸⁾
 (a), (c) 還元温度 973K, 還元時間 1 min
 (b), (d) 還元温度 1173K, 還元時間 1 min
 (a), (b) The results of EBSD measurements and (c), (d) BSE image of the hematite particles after reduction: (a), (c) 973K for 1 min. and (b), (d) 1173K for 1 min.¹⁸⁾

表面凹凸が増加したためと推察される。その結果、開気孔率が973K、1173K共に大きく増加する。しかし、閉気孔率はいずれもほぼ0%であり、これは気孔生成がヘマタイト粒子内部での空隙生成を伴う反応ではなく、粒子表面層の還元進行によって形成されたことを示唆している。

973K-14min粒子(図3, 8)の気孔構造は、1173K-7min粒子と比較して複雑であり、気孔径が小さい傾向であった。これは、973Kでは金属鉄がFeOドメインを覆う形で粒子表面層に形成する一方、1173Kでは、金属鉄は粒子内部の板状ドメインに沿って形成するため、FeOドメインを覆いにくい環境であることを示唆している。

これらの結果から、還元中期において、体積収縮に起因する気孔形状が組織の還元進行に大きな影響を与えていることを示している。これらの気孔形成の違いは、還元初期段階における反応メカニズムの違い(973Kはトポケミカル反応、1173Kはトポタキシャル反応)を反映していると推察される。

【還元後期】

図1(a)から、973Kと1173Kの最終的な到達還元率には大きな差があった。この差は図1(b)より、 Fe_3O_4 、 Fe_{1-x}O および金属鉄の比率の違いが原因である。973K-60min粒子(図7(c))は、還元中期の973K-14min粒子(図7(b))と比べて、表面の金属鉄層の厚さが約 $0.5\mu\text{m}$ から約 $1\mu\text{m}$ に僅かに増加した。しかし、粒子内部には Fe_{1-x}O が残存していることから、還元が抑制されたことを示している。さらに、この粒子は微小で複雑な気孔構造が観察されており、これは還元初期で形成するランダムに配向した Fe_3O_4 の影響であると推察される。

一方、1173K-60min粒子(図7(f))では、表面層の金属

鉄層の厚さは $5\mu\text{m}$ 以上となった。粒子内部には僅かに Fe_{1-x}O が存在したが、還元中期1173K-7min粒子(図7(e))と比較して還元が大きく進行していることが確認できた。また、この粒子は973K-60min粒子(図7(c))と比較して、粗大で直線的な気孔構造を有しており、これは還元初期で形成された粗大で結晶学的に配向した Fe_3O_4 ドメインが原因であると考えられる。

4. 考 察

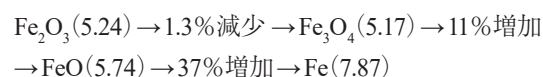
XAFS-CTは各ボクセルで保持されるXAFSスペクトルデータに対してLCFフィッティングを適用することにより、数 10nm^3 の領域のFeの化学状態とその割合を直接決定することが可能である。これにより、還元状態(Fe価数)と相分率を高精度に決定できることが確認された。ただし、この手法は、測定に長時間を要する点が短所である。

一方、Fe吸収端近傍のエネルギー(7118.15eV)における放射光nano X-CT観察では、通常のラボX線CTでは困難な $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ の識別が可能となり、短時間測定・高スループットで多様な反応状態の試料を迅速に評価できる。

本研究で確立したXAFS-CTと放射光nano X-CTによって観察したヘマタイト内の化学構造のナノ3次元構造の違いから、還元メカニズムについて考察した。

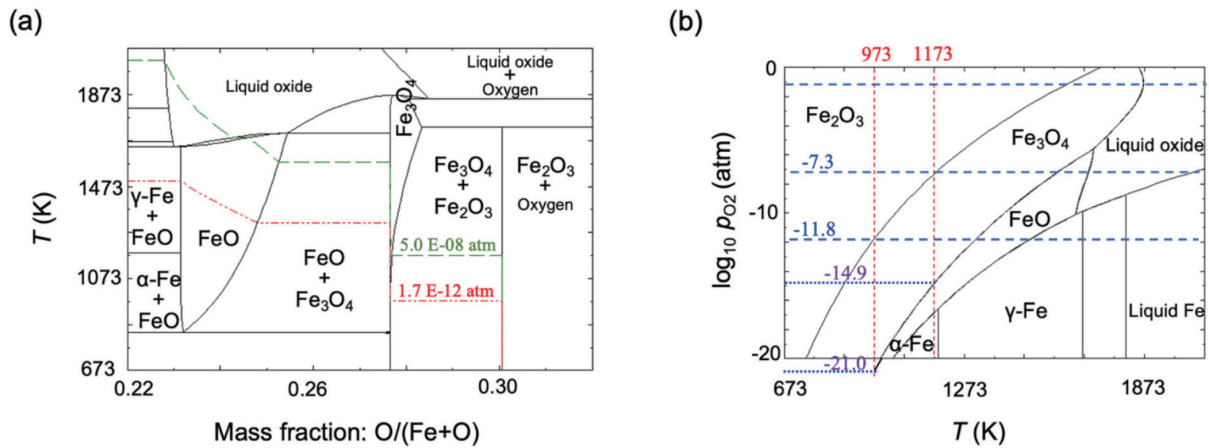
還元初期($\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$)において、973Kの Fe_3O_4 生成は Fe_2O_3 粒子の表面から中心に向かって均一に進行した。一方で、1173Kでは Fe_3O_4 生成は隣接する Fe_2O_3 ドメインとの結晶学的関係を保持しながら進行した(図7, 9, 10)。

図11から、ヘマタイトの還元は、Feの化学状態の変化に伴う相転移を経て、 Fe_2O_3 から Fe_3O_4 、 Fe_{1-x}O 、Fe(金属鉄)へ変化する。973Kと1173Kの違いは、 Fe_{1-x}O および Fe_3O_4 単相領域に対応する酸素濃度範囲である。図11(a)から Fe_3O_4 の酸素濃度範囲は、973Kで0、1173Kで 2.0×10^{-2} の質量比である。また、 Fe_{1-x}O の酸素濃度範囲は、973Kで 6.7×10^{-2} 、1173Kで 13.3×10^{-2} の質量比である。さらに、図11(b)の状態図から Fe_2O_3 と Fe_3O_4 の共存領域の酸素分圧(p_{O_2})は、973Kで $1.7 \times 10^{-12}\text{atm}$ 、1173Kで $5.0 \times 10^{-8}\text{atm}$ である。 Fe_2O_3 固体中の酸素濃度(あるいは酸素活量)は空気(酸素分圧 $[p_{\text{O}_2}] \sim 20\%$)よりも低いと予想されるため、両温度の差は一層顕著になると推察される。これら相転移による密度差により空隙や亀裂が発生し、その密度(g/cm^3)は以下のように変化する。



こうした熱力学的観点から3章で述べたヘマタイト粒子内の化学構造のナノ3次元構造の結果を考察すると、その素反応メカニズムは、“トポケミカル”と“トポタキシャル”の考えで理解できる。

トポケミカル反応では、活性の高い領域から新しい相が生成・伝播するため、本研究では、水素濃度の高い粒子表

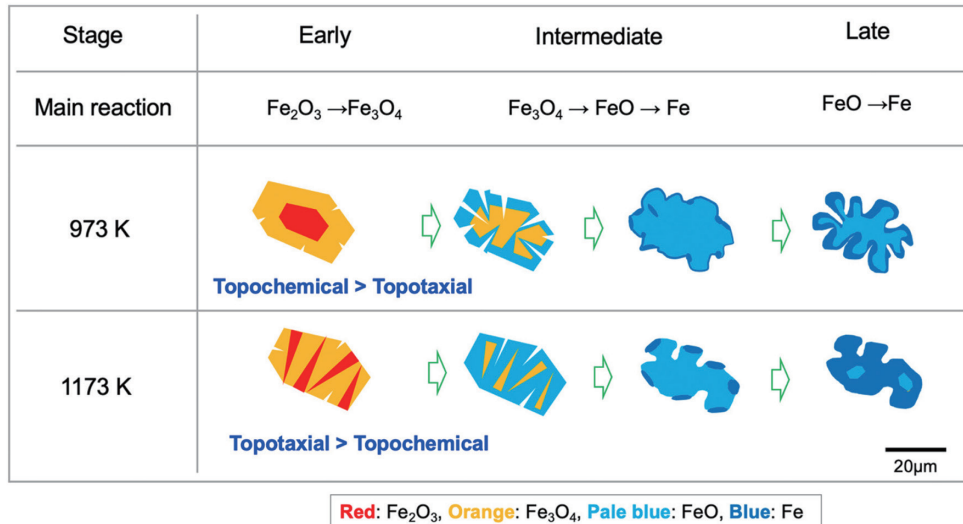
図 11 FactSage による FeO 系の平衡状態図¹⁸⁾

(a) 1 atm 酸素下における温度と原子分率 O/(Fe+O) の関係 (緑と赤の破線はそれぞれ酸素等圧線 5.0×10^{-8} atm および 1.7×10^{-12} atm) (b) 酸素分圧 ($\log_{10} p_{O_2}$) と温度の関係 (青線は本研究の反応条件)

Phase diagrams of the Fe-O system calculated by FactSage¹⁸⁾

(a) The temperature vs. atomic fraction: O/(Fe+O) under oxygen gas at 1 atm. (Green and red dashed lines show oxygen isobars of 5.0×10^{-8} and 1.7×10^{-12} atms, respectively.)

(b) The oxygen partial pressure ($\log_{10} p_{O_2}$) vs. temperature. (The blue line shows the reaction conditions of experiments.)

図 12 973K および 1173K における Fe_2O_3 粒子の水素還元反応スキーム¹⁸⁾

Fe_2O_3 (赤), Fe_3O_4 (オレンジ), FeO (水色), Fe (青)

Reaction schemes of reduction of Fe_2O_3 grains by hydrogen at 973 and 1173 K¹⁸⁾

Fe_2O_3 (red), Fe_3O_4 (orange), FeO (pale-blue), Fe (blue)

面から中心に向かって還元が進行する。一方、トポタキシャル反応では、新しい相の核生成・成長が形成した相とマトリックス相の結晶学的整合を保ちながら進行する。本研究では、還元で生じた Fe_3O_4 領域が Fe_2O_3 マトリックスと結晶学的整合を保ちながら粒子内部へと成長する、となる。

図 12 は、還元中における Fe の化学状態変化と想定される反応スキームの模式図である。還元初期 ($Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$) では、973 K において還元は粒子表面から中心へ概ね均一に進行するのに対し、1173 K では、 Fe_2O_3 との結晶関係を保ちながら、 Fe_3O_4 が選択的に成長する (図 4, 6)。実際、973 K で形成された Fe_3O_4 領域は、微細・ランダム配向の結晶粒であるのに対して、1173 K では、 $\{120\}$ または $\{130\}$

に配向した粗大な結晶ドメインを形成する (図 6)。両温度の拡散距離の比は、 $\exp(1173/973) = \text{約 } 2.3$ と見積もられる。これに対応して、1173 K では Fe_3O_4 が粒径 $20 \mu\text{m}$ の粒子を横断しう一方で、973 K では厚さ $7 \sim 8 \mu\text{m}$ の Fe_3O_4 シェルが形成される。両者の差は、図 11 に示す Fe_3O_4 単相領域の許容酸素濃度範囲の違いで説明できる。この許容範囲が狭いと、広域な温度勾配が成立しにくく、微小 Fe_3O_4 領域に留まり、広いと勾配が成立しやすく、結晶整合した粗大 Fe_3O_4 領域が成長する。

反応スキームの違いは、 $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ 相転移に起因する気孔 (亀裂) 形成挙動にも影響する。973 K ではトポケミカル反応が優勢で、表面から中心への拡散経路に沿って亀裂

が形成されるのに対し、1173 K ではトポタキシャル反応が優勢で、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 界面に沿って亀裂が形成される。

このような初期段階の差異は、還元中期 (Fe_3O_4 から Fe_{1-x}O) にも波及する。 Fe_{1-x}O 単相領域の酸素濃度の許容範囲は 973 K と 1173 K で大きく異なる (図 11)。973 K では星状亀裂が主として表面近傍に形成し、 Fe_3O_4 から Fe_{1-x}O へ相転移するには、酸素濃度が化学量論組成 (FeO) 近傍まで低下する必要があるため、 Fe_{1-x}O 領域の生成は制限される。対照的に、1173 K では $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 界面に沿った粒子内亀裂により、より低い酸素濃度に達して Fe_{1-x}O の成長が促進される。さらに、中期に形成・成長した FeO ドメインの差は、還元後期 ($\text{Fe}_{1-x}\text{O} \rightarrow \text{Fe}$) にも影響する。この段階では、新たに形成した金属鉄層が水素拡散を阻害する。973 K では金属鉄層が $\text{Fe}_{1-x}\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 領域を被覆して還元が停滞し、還元率は約 70% で飽和する (図 1 (a))。一方、1173 K では、金属鉄層が粒界全体に比較的均一に形成され、最終還元率は 95% 超に達する (図 1 (a))。

5. 結 言

XAFS-CT と放射光 nano X-CT の組み合わせにより、ヘマタイト粒子の不均一な還元進行を 3 次元的に観察することができた。XAFS-CT では、各ボクセルに保存された Fe の XANES スペクトルに対して線形結合フィッティングを適用することで、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 FeO 、金属鉄 (Fe) の分率を高精度に決定できた。放射光 nano X-CT では、入射 X 線エネルギーを 7118.15 eV に設定することで、 Fe_2O_3 と Fe_3O_4 の識別が可能となり、XAFS-CT よりも高スループットで鉄鉱石の 3 次元組織解析を実施できた。

これらの手法により、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、および Fe_{1-x}O の相安定性の僅かな差に起因して、還元初期段階ではトポケミカル反応とトポタキシャル反応という 2 つの異なるメカニズムの存在が確認された。973 K ではトポケミカル反応が支配的であり、1173 K ではトポタキシャル反応が支配的であることが明らかになった。この初期還元の違いは、その後の Fe_3O_4 、 FeO 、Fe への相変化に大きな影響を及ぼす可能性が示唆された。973 K では表層に金属鉄層が形成され、還元進行が阻害される一方、1173 K では粒子内部まで還元が進みやすく、最終的な還元率が高くなる傾向が確認された。

また、還元初期のメカニズムの違いにより、気孔 (亀裂) の生成挙動にも差が生じる。この影響と金属鉄層による拡散の阻害が相乗的に作用し、その結果、最終的な還元率に顕著な差が生じたと考えられる。還元反応で生成する酸化物相の僅かな熱力学的安定性の違いは、トポケミカル/トポタキシャルといった素反応機構の差異を通じて反応進行度に大きな影響を与える。従って、鉄鉱石の効率的な水素

還元には、高温・高水素濃度による反応促進だけでなく、熱力学的関係や反応に伴うナノ構造の変化を詳細に検討することが不可欠である。そのために放射光 X 線顕微鏡 (XAFS-CT および放射光 nano X-CT) は、これらのメカニズム解明に不可欠な情報を取得できる有効な計測手法であり、鉄鉱石の還元反応のみならず、様々な反応観察に展開が期待できる。

謝 辞

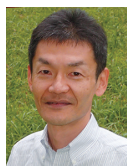
本研究の遂行にあたり、技術的な助言ならびに実験支援を賜った関係各位に深く感謝申し上げます。X 線吸収分光測定は日本製鉄 (株) と高エネルギー加速器研究機構の共同研究 (課題番号 2021C206, 2022C206) の一環で実施した。

参考文献

- 1) Zhan Du et al.: steel research int. (6), 87 (2016)
- 2) Sugata, M. et al.: Nihon-kinzoku-gakkaishi. 31, 574 (1967)
- 3) Turkdogan, E. T. et al.: Metallurgical Transaction. 2, 3175 (1971)
- 4) Gallegos N. G. et al.: Journal of Materials Science. 23, 451–458 (1988)
- 5) Kim, Se-Ho et al.: Acta Materialia. 212, 116933 (2021)
- 6) Wolfinger, T. et al.: METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS B. 53B, 14–28 (2022)
- 7) Kimura, M. et al.: Scientific Reports. 9, 19300 (2019)
- 8) Watanabe, T. et al.: Composites Science and Technology. 197, 108244 (2020)
- 9) Kimura, M. et al.: Composites Science and Technology. 230, 109332 (2022)
- 10) Oshima, S. et al.: Composites Science and Technology. 257, 110837 (2024)
- 11) Kimura, M. et al.: J. Phys. Conf. Ser. 849, 012015 (2017)
- 12) Kimura, M. et al.: Sci. Rep. 8, 3553 (2018)
- 13) Kimura, M. et al.: The Chemical Record. 19, 1462 (2019)
- 14) Kimura, M. et al.: Scientific Reports. 9, 19300 (2019)
- 15) Takeichi, Y. et al.: Microsc. Microanal. 24 (Suppl 2), 484, (2018)
- 16) Niwa, Y. et al.: AIP Conference Proceedings. 2054, 050003 (2019)
- 17) Liu, Y. et al.: Nat. Commun. 7, Articles 12634 (2016)
- 18) Takayama, T. et al.: Acta Materialia. 301, 121470 (2025)
- 19) Takayama, T. et al.: ISIJ int. 58 (6), 1069–1078 (2018)
- 20) Bale, C. W. et al.: Calphad. 26 (2), 189–228 (2002)
- 21) Bale, C. W. et al.: Calphad. 33 (2), 295–311 (2009)
- 22) Liu, Y. et al.: J. Synchrotron. Radiat. 19 (2), 281–287 (2012)
- 23) Keeling Jr, R. O. et al.: Science. 141, 1175–1176 (1963)
- 24) Braga de Oliveira, F. et al.: J. Appl. Crystallogr. 53 (4), 896–903 (2020)



高山 透 Toru TAKAYAMA
先端技術研究所 解析科学研究部
主幹研究員
千葉県富津市新富20-1 〒293-8511



木村正雄 Masao KIMURA
高エネルギー加速器研究機構
物質構造科学研究所
総合研究大学院大学 先端学術院
物質構造科学コース
教授 博士(工学)



丹羽尉博 Yasuhiro NIWA
高エネルギー加速器研究機構
物質構造科学研究所 放射光実験施設
助教 博士(理学)



武市泰男 Yasuo TAKEICHI
高エネルギー加速器研究機構
物質構造科学研究所
准教授 博士(理学)



村尾玲子 Reiko MURAO
先端技術研究所 解析科学研究部
室長 博士(工学)



牛尾昌史 Shoji USHIO
プロセス研究所 製銑研究部
課長 博士(理学)



藤野和也 Kazuya FUJINO
プロセス研究所 製銑研究部
主任研究員 博士(環境科学)



飯島 孝 Takashi IIJIMA
先端技術研究所 主席研究員 博士(工学)