

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20560697

研究課題名(和文) 材料内部における物質移動動的解析技術の開発

研究課題名(英文) The development of dynamic analysis of migration in the materials

研究代表者

石川 信博 (ISHIKAWA NOBUHIRO)

独立行政法人物質・材料研究機構・ナノ計測センター・主任研究員

研究者番号：00370312

研究成果の概要(和文)：

鉄と炭素の反応をTEM内で直接観察することを試み、炭素中へ鉄が進入していく様子をその場観察することに初めて成功した。この現象は鉄/炭素系で考えられる融点より遙に低温で起きたが炭素中の鉄は液体のごとく自由に変形しながら炭素中を移動した。また酸化鉄にライム(CaO)を添加した試料で鉄だけで無くカルシウムも動かせることを確認し、TEM内でスラグ生成を制御できる可能性を示した。

研究成果の概要(英文)：

The in-situ observation of the reaction between iron or iron-oxides and carbon in TEM was carried out. The contact between iron and carbon was realized utilizing the carbon deposition on the surface of iron and FIB enabled to prepare TEM specimens. The reaction occurred around 600°C as the precipitation of iron and growth into carbon layer. Calcium was also moved to the edge of iron oxides and it indicated that the possibility of the controlling making slag in TEM.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2009年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：材料工学

科研費の分科・細目：材料工学 金属生産工学

キーワード：透過電子顕微鏡(TEM)、その場観察、ライム(CaO)、直接還元、スラグ

1. 研究開始当初の背景

鉄は人類が最も大量に使用する金属の一つであるが、製鉄法の主流である高炉製鉄法では石炭すなわち炭素を還元剤として利用

し、原料の鉄鉱石すなわち酸化鉄を還元して鉄を作り出している。このため鉄を作れば作るほど炭酸ガスを排出し、地球温暖化の元凶の一つと見なされる側面も持ち合わせてい

る。当然炭酸ガス排出量を削減するための研究も盛んになってきているが、国内粗鋼生産量で見ても年1億トン以上と極めて大量に作られるため、主としてマクロ的視点による研究に重点が置かれている。一方鉄を作る際に派生するその他の固体成分はスラグとして毎年3千万トン以上生産されており、セメントやコンクリートなど主に構造材料の原料に利用されている。ところが、希少元素、有害元素の利用を極力抑え、豊富で無害な元素にその機能を発現させる試みも開始されたため、そういった元素を大量に含むスラグが機能材料として注目され始めた。特にナノテクノロジーへの応用を考えるときには、製鉄課程の最初から最後まで原子、分子レベルまで遡った制御が必要となるが、このようなミクロ的な視点についての研究はほとんど手つかずであったのが本研究を開始した動機である。

2. 研究の目的

本研究は物質内での元素の移動現象を、分解能の最も高い解析装置の一つ透過電子顕微鏡(TEM)内で起こしその過程をナノメートルスケールで解析することを目的にした。これまでは気体が関与した元素の移動については一部研究されているが、固体同士となるとどの隙間にも入り込む気体と異なり、反応に預かる物質同士を確実に接触させなければならないため、原料の調整に困難を伴っていた。しかし近年、製鉄においては炭材内装ペレットなど、固体の炭素を還元剤とした直接還元法が注目されるなど固体同士の反応を利用した新技術に注目が集まってきている。研究代表者は数年前より固体炭素を酸化鉄の直接還元反応をTEM内でその場解析する技術を開発してきたため、それに関連する元素の移動制御に結びつけられるように

することを目的として本研究を行った。

3. 研究の方法

本研究で最も重要な点は試料作製技術の確立である。そもそも固体同士の反応の解析が遅れていた原因は前項で述べたようにTEM試料中の観察部位に反応に預かる物質同士の接触部分を確保する技術が無かったためである。研究代表者らは、これを炭素による酸化鉄還元で可能にし、その場観察法を確立した。これをもとに酸化鉄中にスラグの原料すなわち鉄鉱石で言えば不純物に当たる物質を混合させて簡単にその動向をとらえることを試みた。具体的にはライム(CaO)含有ウスタイト(FeO)を用いた結果を次項の成果(1)で報告する。さらに開発した手法の汎用性を高めるため金属鉄と炭素の反応解析にも応用し、この結果については次項(2)で報告する。

また研究を進めるに当たりTEM以外の解析手段との比較検討も適宜行うため他分野の分析技術の専門家にも本研究の分担者に加わってもらい、適宜議論を行いながら研究を進めた。

4. 研究成果

(1) ライム含有ウスタイトの炭素との反応
鉄鉱石には様々な不純物(ほとんどが酸化物)が含まれており、これと添加剤が合わさって鉄を作った後はスラグとして分離される。そこで、これまでの酸化鉄還元の手法を応用してTEM内でスラグの生成の直接観察ができないか試してみた。スラグの主成分となるのはライム(CaO)、アルミナ(Al_2O_3)、シリカ(SiO_2)などであり、これらを添加した酸化鉄の1種ウスタイトについて炭素との反応の解析を試みたが、本書ではこのうち反応促進のために添加されるライムを添加した試

料について報告する。

通常ライム添加した酸化鉄は還元が促進されるとされているが、本研究で行った実験ではむしろ抑制されるという結果が出た。通常ウスタイトと炭素は 500-600°C 程度で反応して鉄を生成するが、当初ライム 3 wt% 以下の試料では 700°C 以上の高温にしなければ反応が起きず、その際にできる析出物の生成も著しく抑制される結果となった。そこで 6 wt% の試料でも同様の実験を行った結果、炭素との界面付近で鉄の析出と同時にカルシウムも濃縮される部分が出現、鉄、カルシウム濃縮相、ウスタイトと多層構造のようになった。図 1 はその様子を時間を追って観察したものである。ここでは炭素とウスタイトとの界面付近に析出物が現れ、ほぼ両方向に成長している。この図では 25 分後には明色部として幅 1 μm 以上に成長した。これらの析出部分を TEM に付属の分析機能で元素分析を行った結果、明るい部分はカルシウムの濃度がももとのウスタイトより 5 倍くらい高く、カルシウム濃縮部を形成し、さらにその炭素層との間には鉄が析出し、あたかも多層構造のようになったことが判明した。すなわち鉄だけでなくカルシウムも鉄に引きずられる形で炭素層近くに濃縮相を形成し、ウスタイトとライムによる複合化合物を新たに形成した可能性が高い。またこの反応は一旦

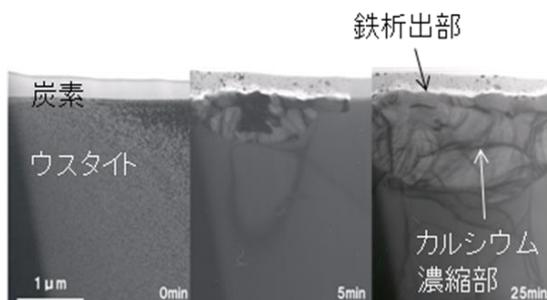


図 1 6wt%CaO(ライム) を含む FeO(ウスタイト) を 725 度に保持したときの炭素との界面付近での構造変化、左からそれぞれ保持時間 0、5、25 分

起こると急速に進行し、析出物の成長速度の温度依存性は今のところ観察されていない。バルクの実験はこれよりかなり高い温度で行われるので反応を促進するというのはこの急速な析出物の成長を見た結果では無いかと思われ、TEM 観察では反応開始温度が上がることを反応を抑制すると解釈していたと考えられる。また、鉄だけでなくカルシウムが動くことが判明したことで試料や実験条件の調整によりカルシウムを含む物質を析出させる可能性を示したと言える。すなわち原子、分子レベルでの鉄、スラグの成分調整への基礎データを初めて得たことになる。

(2) 鉄/炭素界面での反応その場解析

前項でも触れたとおり個体炭素による酸化鉄還元のその場解析法を確立したため、この手法の他材料への展開を図ることの手始めとして金属鉄と炭素の反応の解析を行った。鉄鉱石から還元して金属鉄にした後も炭素は鉄にとって非常に重要な役目を果たすため、鉄の中へ固溶させて実用上利用されている、これは工業的にも浸炭として広く知られている現象であるが、酸化鉄還元の直接観察同様炭素と鉄の接触面を TEM 試料内に設けることができなかつたためこれまでこの現象の TEM による解析は行われてこなかった。逆に言えば酸化鉄を単に金属鉄に置き換えれば浸炭現象の直接観察は可能と考えこれを実行に移した。炭素と接触面を確保するためには酸化鉄では割って破面を出して炭素を付ける清浄な表面を出したが、金属鉄では延性があるため割ることができず、集束イオンビーム (FIB) を用いて清浄な表面を出した。酸化鉄のような酸化物の場合は FIB を使うと表面に照射損傷によるアモルファス層ができてしまい必ずしも元の状態を保存し

ないが、金属では逆に損傷は転位ループとなるので構造を根本的に変えることは無いのでこの方法は有効である。こうして金属鉄と炭素の接触界面の形成に成功した。この試料を TEM 内で加熱すると約 500°C で反応が始まり、高温ほど速まる傾向にあった。図 2 はその反応を 600°C で時間を追って観察したもので、鉄/炭素界面から炭素側へ析出物が発生成長し、わずか 3 分ほどで炭素層のほとんどを覆い尽くしてしまった。またこの写真からわかるように析出物は液体のように容易に変形しながら成長していった。加熱後析出物の分析を行うと、ほとんど鉄で構成されていることが判明した。500-600 度というのは工業的に行われている浸炭より遙に低温であり、状態図から見てもほとんど浸炭が起きない温度域であり、また観察された現象は鉄側に入るものではなく炭素側への鉄の成長であった。従って浸炭とは全く別の未知の反応が起こった可能性がある。対称実験として炭素を付けずに鉄だけで全く同じ実験を行ったところ鉄表面からの析出変形等は全く起こらず、この析出現象は炭素との接触によって起こったことを確認した。析出物の構造は現在も詳細に検討中である。

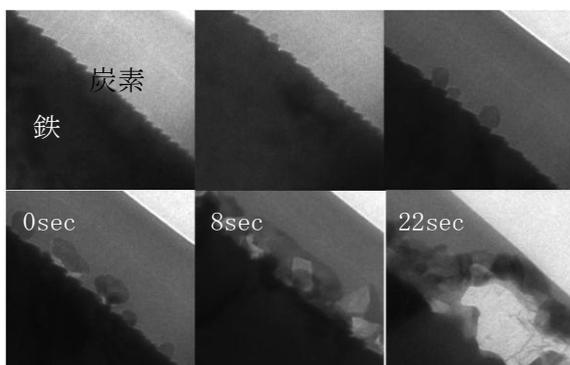


図 2 鉄と炭素界面を 600 度に保持したときの構造変化。左上から保持前、8 秒後、22 秒後、36 秒後、59 秒後、217 秒後。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者に

は下線)

[雑誌論文] (計 10 件)

(1)"Effect of the Purity of Plating Materials on the Reduction of Resistivity of Cu Wires for Future LSIs", J. Onuki, S. Tashiro, K. Khoo, T. Nagano, N. Ishikawa, T. Kimura, and Y. Chonan; Journal of The Electrochemical Society, vol.157 (2010) 157 (2010) II857-II862. (査読有)

(2)"The Effect of Ca on the Reduction of CaO Doped FeO by Carbon", N. Ishikawa, T. Ogiwara, M. Takeguchi, Y. Oba and T. Inami; MICROSCOPY AND MICROANALYSIS; 16 (2010), pp.352-353 (査読有)

(3)"Thermal stability of Helium bubbles in nanocrystalline gold prepared by gas deposition method", T. Inami, M. Kobiyama, H. Maeta, M. Sasase, N. Ishikawa, H. Sugai and T. Kato; International Journal of Modern Physics B, vol.24 (2010), pp.51-56 (査読有)

(4)"Flexible Photonic Crystal via Alumina Ball Inserted Teflon Tube", Y. Watanabe, T. Hotta and H. Sato; Applied Physics A, vol.100 (2010), pp.981-985 (査読有)

(5)"In-Situ Observation of the Reaction between Iron and Carbon in TEM", N. Ishikawa, T. Aoyagi, T. Kimura, K. Furuya, T. Harada and T. Inami; Journal of Surface Analysis, vol.15 (2009) pp.333-336. (査読有)

(6)"Novel Method to Evaluate the Net Wear Volume of Bag-filter by Ash Dust", Y. Watanabe, H. Sato, Y. Hirai, I. S. Kim, S. Hinata and J. Kim; Journal of Hazardous

Materials, vol.161 (2009), pp.775-780. (査読有)

(7)"Microstructure Behavior of Al-Mg-Sc Alloy Processed by ECAP at Elevated Temperature", O. Sitdikov, T. Sakai, E. Avtokratova, R. Kaibyshev, K. Tsuzaki and Y. Watanabe; Acta Materialia, vol.56 (2008), pp.821-834. (査読有)

(8)"Development and Application of an Internet Electron Microscopy System for the Outreach Program in Japan", M. Tanaka, A. Tameike, N.Ishikawa and K. Furuya; MICROSCOPY AND MICROANALYSIS, vol.14 (2008), pp.176-183. (査読有)

(9)"Sn-Zn系ハンダ/基板接合界面の斜め研磨法を利用した構造解析", 石川信博, 青柳岳史, 木村隆, 古屋一夫, 田沼繁夫; Microjoining and Assembly Technology in electronics, vol.14 (2008), pp.79-82. (査読有)

(10)"Training Effect on Damping Capacity in Fe-20mass%Mn Binary Alloy" Y. Watanabe, H. Sato, Y. Nishino and I. S. Kim; Materials Science and Engineering A, vol.490 (2008), pp.138-145. (査読有)

[学会発表] (計 11 件)

(1)石川信博 他、「藻場育成のためのスラグ浚渫土混合材固化メカニズムの解析」、日本鉄鋼協会平成 23 年春季講演大会、2011 年 3 月 25-27 日、東京都市大学 (東京都、日本)

(2) N.Ishikawa, T.Inami et. al. "The Reduction Behavior of CaO containing FeO by C" 5th International Symposium on Practical Surface Analysis", 2010 年 10 月 3-7 日, Hyundae Hotel in Gyeongju(大韓民国)

(3)石川信博、稲見隆 他、「ヘマタイト/グラファイト接触面における反応のその場観察」、日本鉄鋼協会平成 22 年秋季講演大会、2010 年 9 月 25-27 日、北海道大学(札幌市、日本)

(4)N.Ishikawa, T.Inami et. al. "The Effect of Ca on the Reduction of CaO Doped FeO by Carbon", Microscopy & Microanalysis 2010 Meeting, 2010 年 8 月 1-5 日, Oregon Convention Center(アメリカ合衆国)

(5)石川信博、稲見隆 他、「ウスタイト/炭素接合界面でのウスタイト還元に対するカルシウムの効果」、日本顕微鏡学会第 66 回学術講演会、2010 年 5 月 23-26 日、名古屋国際会議場(名古屋市)

(6)N.Ishikawa, T.Inami et. al. "In-situ TEM Analysis of the Reaction at the Interface between Iron and Carbon under Elevated Temperature", 7th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices 09, 2009年12月6-11日, The Westin Maui Resort & Spa, Maui (アメリカ合衆国)

(7)石川信博、「透過型電子顕微鏡を使った材料解析」、学振 54 委員会 12 月期研究会、2009 年 12 月 2 日、東京大学 (東京都目黒区)

(8)石川信博、稲見隆 他、「鉄と炭素の接触界面における反応の TEM 内その場解析」、日本顕微鏡学会第 65 回学術講演会、2009 年 5 月 26-29 日、仙台国際センター (仙台市)

(9)N.Ishikawa, T.Inami et.al. "IN-SITU OBSERVATION AND ANALYSIS OF THE EFFECT OF CaO ON THE REDUCTION OF FeO BY CARBON", 11th European Workshop on Modern Developments and Applications in Microbeam Analysis, 2009 年 5 月 10-14 日, Hotel Spa Faltom (ポーランド)

(10)原田嵩弘、石川信博、稲見隆 他、「固体炭素によるウスタイト還元過程のTEM内その場観察」、日本鉄鋼協会平成20年秋期講演大会、2008年9月23-25日、熊本大学（熊本市）

(11)N.Ishikawa, T.Inami et. al.
"IN-SITU OBSERVATION OF THE REACTION BETWEEN IRON AND CARBON IN TEM", 7th Japan-Brazil Symposium on Dust Processing-Energy-Environment in Metallurgical Industries, 2008年9月8-9日, ABM 本部(ブラジル)

6. 研究組織

(1)研究代表者

石川 信博 (ISHIKAWA NOBUHIRO)
独立行政法人物質・材料研究機構・ナノ計測センター・主任研究員
研究者番号：00371312

(2)研究分担者

稲見 隆 (INAMI TAKASHI)
茨城大学・工学部・講師
研究者番号：20091853

渡辺 義見 (WATANABE YOSHIMI)
名古屋工業大学・工学部・教授
研究者番号：50231014

(3)連携研究者

荻原 俊弥 (OGIWARA TOSHIYA)
独立行政法人物質・材料研究機構・分析支援ステーション・主幹研究員
研究者番号：60469757