

非平衡水素プラズマを用いた微粒子状酸化鉄還元プロセスの開発

研究代表者：大阪大学 大学院工学研究科 教授 大参 宏昌

研究協力者：大阪大学 大学院工学研究科 大学院生 太田 雅斗

1. 緒言

社会の発展を支える鉄鋼産業は、大量の炭素の消費に立脚した還元プロセスの上に成り立っており、近未来に予想されるさらなる社会発展に伴い、莫大な二酸化炭素放出による地球環境への影響が強く懸念されるようになってきている。このため、鉄鋼業界における炭素排出は、その削減に多くの注目が集まるだけでなく、さらに厳しい規制の対象となりつつある。ところが、従来の高炉による還元製鉄プロセスは、極めて洗練された技術として確立されつつあり、従来法のさらなる効率化による炭素排出量の削減は極めて困難な状況である。このため、鉄鉱石から鉄を得るための、炭素に依存しない新たな還元ルートが強く求められている。

この目標に向け、近年再生可能エネルギーで生成される水素 (H_2) を利用し、鉄鉱石を還元するプロセスの開発に強い期待が持たれている。鉄鉱石と純粋な水素ガスの間に生じる化学反応式からも分かるとおり、水素を用いた還元では、水蒸気 (H_2O) のみが生成されるため、水素は低炭素製鉄技術の開発に理想的な還元剤といえる。これは、石炭を還元剤として利用する場合と比べて、 CO_2 の生成を回避できるだけでなく、水素ガスは単一成分の還元剤として利用できるため、従来の高炉還元で用いるコークスの調整製造[1]が不要となるためである。

このため、上記の理由から、水素を使用した製鉄プロセスの開発が進められている。具体的には、還元ガスに水素ガスを混合することで、二酸化炭素の放出量を低減するプロセス[2,3]、ならびに水素のみを還元剤に用い、二酸化炭素の放出を徹底的に抑制するプロセスの開発[4,5]が進められている。さらに近年、水素プラズマを用いた還元プロセスへの注目が集まっている。これは、プラズマを用いることで、還元反応速度が高く、反応に高温を必要としないプロセスの構築が可能になるためである。プラズマを用いた鉄還元プロセスにおいても、プラズマガス温度に着目すると大まかに二つに分類される。一つは、大気圧に比べて大幅に減圧された（真空に近い）雰囲気において、安定した低温プラズマを生成し、プラズマ中の原子状水素を用いて還元反応を進行させるもの[6]である。もう一つは、大気圧下にてガス温度が数千 K に達するアークプラズマ（熱プラズマ）を生成し還元反応に用いるものである[7]。前者の場合、減圧下で生成されるプラズマであるため、導入される水素ガス分子の粒子密度が低く、生成される還元種としての原子状水素密度も低いため、単位時間当たりの還元鉄収量が低いというデメリットがある[8]。一方、後者の熱プラズマによる方法は、近年の水素プラズマ還元法の開発に頻繁に用いられているが、高温のプラズマによる電極材の早期損耗や溶鉄の固着による装置不具合の発生など、長時間の連続運

転が困難なことがデメリットとしてあげられる[9]。

一方、これまで我々は、大気圧に近い雰囲気中で有りながらも、熱プラズマに移行しない非平衡な水素プラズマを用いて、Si などの半導体を主体とした成膜・エッチングなどの材料プロセスの開発を行ってきた[10-14]。その中で、プリンタブルな無機半導体薄膜形成法を考案し、 GeO_2 溶液と高密度水素プラズマを用いた Ge 薄膜の形成を実現してきた[15]。本研究成果により、生成する高密度水素プラズマが、ガラス基板等が利用可能な低温にて、極めて強い還元力を発現することを証明している。この知見に鑑み、本研究では、従来にない圧力域で生成される非平衡水素プラズマを用いて、酸化鉄微粒子（微粒子の焼結体）の還元を提案する。本研究で用いる水素プラズマは、従来の非平衡プラズマのように真空中に近い低圧雰囲気ではなく、また従来の大気圧近傍で生成されるプラズマのように熱プラズマ化もしていない。この様な特異な反応場を用いることで、 Fe_2O_3 の高速還元による単位時間当たりの還元量の改善と非熱プラズマ化による還元装置の消耗フリーな連続運転が期待される。そこで、本研究では、鉄還元プロセスへの応用を目指し、独自の非平衡水素プラズマによる Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 の還元挙動を調査した。

2. 実験

本研究における酸化鉄試料として、 Fe_2O_3 （ヘマタイト）、 Fe_3O_4 （マグネタイト）に着目した。 Fe_2O_3 はキシダ化学より供給される 325 mesh でふるい分けされた中心粒径が約 $45\ \mu\text{m}$ の粉末試料を用いた。 Fe_2O_3 粉末試料の純度は 98% である。一方、 Fe_3O_4 粉末も、キシダ化学より供給される 325 mesh でふるい分けされた中心粒径約 $45\ \mu\text{m}$ の粉末試料を用いた。 Fe_3O_4 粉末試料の含有量は 90% 以上である。本研究では、水素プラズマ処理装置への粉末試料の大量導入、ならびにロスのない試料回収のため、予め粉体試料をペレット状に成形して、用いた。具体的

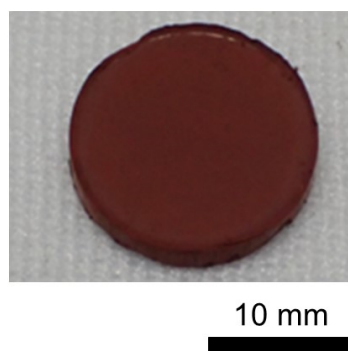


図 1 Fe_2O_3 微粒子を焼結により作製したペレット状試料

には、 Fe_2O_3 粉末 0.3 g を電子天秤で秤量した後、中心穴の直径が 10 mm の粉体充填空間をもつステンレス製円筒金型へ充填し、1 トンの加重（加圧 31 MPa）で粉末を加圧することで加圧成形を行った。試料の加圧成形時の温度は、室温でも試料形状は形成可能であったが、ある程度の強度を持つ試料を再現良く形成するため、加圧と同時に金型外部に取り付けた外部ヒーターにより 300°C になる様に温度制御し、およそ 1 時間の加熱圧縮処理を行った。本焼結処理は全て実験室の大気中で行った。形成した Fe_2O_3 ペレット試料を図 1 に示す。図に示すように直径 10 mm、厚み約 2 mm の茶褐色をした焼結ペレット試料を準備した。なお、焼結処理前の Fe_2O_3 粉末の色合いと作製したペレット試料の外観の色合いに変化は見られなかった。また 0.3 g の秤量に対し、本焼結体の見かけ体積は $0.16\ \text{cm}^3$

であるため、かさ密度は 1.9 g/cm^3 となり、ヘマタイトで報告されている重量密度 5.2 g/cm^3 の 36% 程度の密度となっている。このことから、本研究で作製した焼結体は、65% 程度の空隙を含むことが明らかとなり、プラズマで生成された還元種が侵入しやすい多孔体であることが分かる。さらに、 Fe_3O_4 についても同様の手法で粉体を加圧成形して用いた。この焼結処理においても、原料に用いた Fe_3O_4 粉末は外観の色合いが黒色を呈したのに対して、焼結後も同様に黒色の焼結体として得られた。

また、純度 99.99% の Fe 箔 (厚さ 0.1 mm) を 5% の塩酸で洗浄した後、大気中で 24 h 放置することで、赤さび (ヘマタイト) の膜を発生させた板状試料を、粉末焼結試料との比較試料として作製した。

上記の方法で作製した試料ペレットを用いてプラズマ曝露実験を行った。プラズマ反応装置の概略図を図 2 に示す。反応装置の容積は、概ね 400 リットルである。本研究では、プラズマ曝露処理等の際、焼結体の粉砕による微粉末の飛散が予見されたため、 $4 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$ の Si 基板を下敷きとしてステージ上に設置した後、この Si 基板上へペレット試料を載せた。本試料ステージは、接地されている。プラズマ装置内をドライポンプとターボ分子ポンプを併用して $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 以下に真空排気した。本研究では、プロセスガスとして H_2 ガスを使用し、Pd 透過膜を用いた精製システムで精製された後、マスフローコントローラを通して所定の圧力となるように反応装置へ導入した。なお、本研究では、試料ステージヒーターなどを用いた試料の意図した加熱は行っていない。試料と電極間のプラズマギャップは、ステージに付設した Z 軸可動機構によって調整され、本研究では 2 mm を採用した。電極は、 $\phi 10 \text{ mm}$ もしくは $\phi 5 \text{ mm}$ の鋼製の

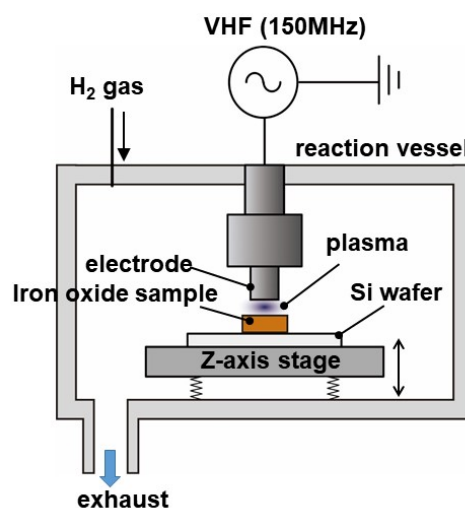


図 2 本研究に用いた
プラズマ処理装置概要図

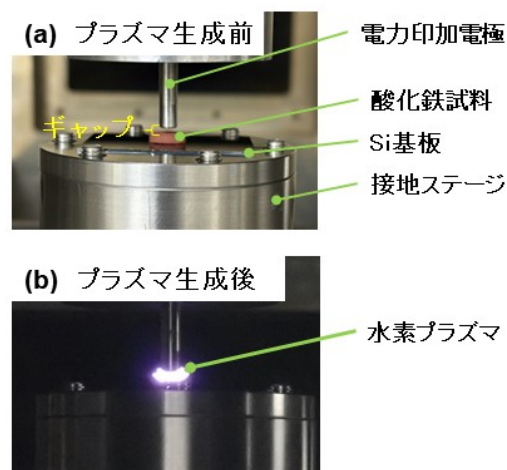


図 3 試料のプラズマ処理の外観
(電極直径 5 mm で観察)

中実丸棒電極を用いた。プラズマ生成のため、150 MHz の VHF (very high frequency) 電力を、インピーダンス整合装置を介して供給することにより、図 3 に示すようにギャップ内にプラズマを生成した。プラズマ還元プロセス中は、排気系と供給系のバルブを閉じることにより、 H_2 ガスの供給が中断され、本還元反応は閉鎖系で実施した。本研究では、表

表 1 プラズマ処理の基本条件

Process gas	H ₂
Pressure (Torr)	200
Input power (W)	40
Time (s)	180
Electrode diam. (mm)	10
Gap (mm)	2

1 に示すプラズマ生成条件を基軸として Fe₃O₄ の還元挙動に与える入力 VHF 電力 (P_{VHF})、およびプラズマ曝露時間 (τ_{re}) の影響を調べた。また還元実験中のプラズマについて、プラズマ気相中に存在する発光ラジカル種を、発光分光により分析した。発光分光は、プラズマから 1 cm 離れた位置にコア径 500 μ m、長さ 3 m の光ファイバーを設置し、プラズマからの発光をマルチチャネル CCD 分光器 (USB4000, Ocean optics, FL, USA) に導光すること

とで実施した。

プラズマ曝露プロセス後の試料の還元反応の有無については、試料外観の観察、ならびにデジタルマルチメータを用いた抵抗変化により判断し、さらに還元反応の定量的な評価には、電子天秤 (AUW120D, Shimadzu, Kyoto, Japan) を用いた試料の還元前後における質量変化で評価した。また、X 線回折 (XRD, Smartlab, Rigaku, Tokyo, Japan) により、還元前の Fe₂O₃、Fe₃O₄、ならびに還元後の試料の結晶構造を θ -2 θ 法により評価し、還元挙動を確認した。XRD 分析における X 線には、Cu K α 線を用いた。

3. 結果および考察

3.1 還元処理による各種鉄酸化物試料の外観

A) Fe₂O₃ (ヘマタイト) 微粒子焼結体の還元

図 4(a)に、プラズマ還元直後の焼結試料の外観観察像を示す。プラズマ還元処理は、投入電力 100 W、曝露時間 60 s、電極直径は 5 mm、放電ギャップは 1 mm として行った。図より、プラズマ曝露部が変色し、表面が灰白色を呈し、側面は黒色化していることが確認できる。この灰白色を呈した部分の電気抵抗をデジタルテスターで確認したところ、導電性を示し金属であることが分かった。一方、還元前の茶褐色焼結体では、デジタルテスターの抵抗測定上限外となった。ここで外観より分かるとおり、本条件で処理後の試料表面の灰白化層は、上凹の形状に湾曲し、母材の焼結体から剥がれ始めていることが分かる。ここで、Fe₂O₃

のモル体積が 30.4 cm³/mol、Fe₃O₄ のモル体積が 46.31 cm³/mol であるのに対して、 α -Fe のモル体積は、7.09

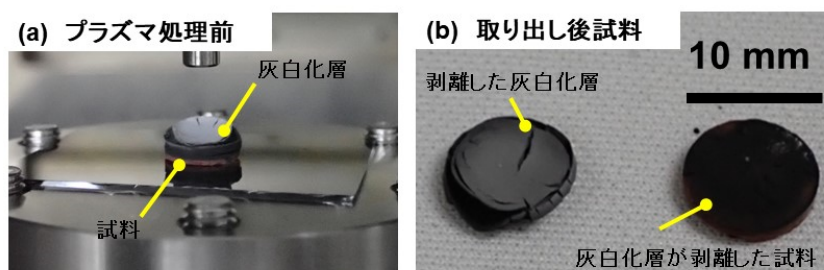


図 4 ϕ 5 mm 電極でプラズマ処理後の Fe₂O₃ 微粒子焼結試料の外観(a)と反応器から取り出し後の剥離灰白化層と下地層の外観(b)

cm³/mol であり、初期材料である Fe₂O₃ と Fe のモル体積の比率は 4.3 倍となる。このことから、この上凹の湾曲の原因は、還元反応が進行する事により、物質の体積が大きく収縮する事が原因と考えられる。焼結 Fe₂O₃ が還元されることにより α-Fe が生成されるが、これら Fe₂O₃ 粉末の焼結体が還元され生成される Fe 微粒子同士も結合していると考えられる。即ち還元により Fe₂O₃ 微粒子間の結合部が切断されることなく Fe に還元され、酸素が抜けることにより密度が低下した粉末は、プラズマ処理中に Fe 原子同士が、酸素の抜けた体積分凝縮することで、還元部分が体積収縮しているといえる。このことは、プラズマ還元中に鉄原子が有意な距離を拡散していることを意味している。また、図 4(b) に示す様に灰白化層は、ピンセットにより剥離させることができたが、その剥離灰白化層の厚みは 0.5 mm 程度あり、僅か 1 分間の水素プラズマ曝露で還元が 0.5 mm の深さまで進行していることが分かった。また剥離層を除去した後の焼結体表面は、黒色化していることがわかる。

そこで、電極を直径 10 mm として、還元処理を行った。φ10 mm の電極を採用することで、φ10 mm の試料全面をプラズマに曝露することができる。還元の際のプラズマ生成条件は、圧力 200 Torr、投入電力 100 W、曝露時間 30 s、プラズマギャップ 1 mm とした。水素プラズマ曝露により得られた試料を図 5 に示す。図に示すとおり、電極径を変化させて水素プラズマ曝露を行った場合にも、灰白化層が湾曲、剥離している様子がわかる。図 4、および図 5 から分かる様に、Fe₂O₃ 粉末焼結体の還元が進行すると還元鉄の体積収縮に伴って、灰白化層の剥離が生じ、剥離後の焼結体表面には黒色の変色層が出現することが分かった。

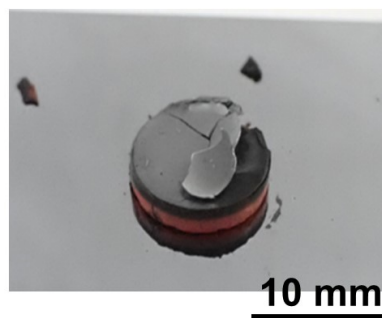


図 5 φ10 mm 電極でプラズマ処理後の Fe₂O₃ 試料の外観

B) マグネタイトの還元

図 6 に、プラズマ還元直後のマグネタイト焼結試料の外観観察像を示す。プラズマ還元処理は、投入電力 40 W、曝露時間 180 s、電極直径は 10 mm として行った。図より、プラズマ曝露部が変色し、ヘマタイトの際と同様に表面が灰白色を呈している様子が確認できる。この灰白色を呈した部分の電気抵抗は、ヘマタイトの還元時と同様にデジタルテスターで確認したところ、導電性を示す金属であることが分かった。一方、還元前の黒色焼結体は、デジタルテスターの抵抗測定上限外となった。ここで外観より分かるとおり、本条件で処理後の試料表面の灰白化層

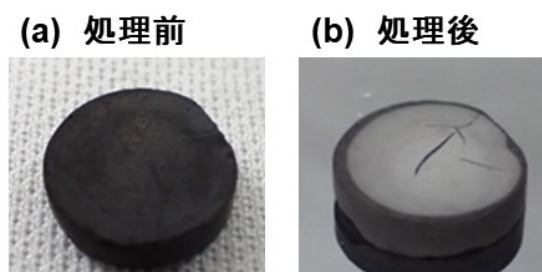
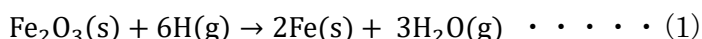


図 6 φ10 mm 電極でプラズマ処理後の Fe₃O₄ 微粒子焼結試料の外観 (焼結体試料直径は 10mm)

にはひび割れが発生していることが分かる。これは、初期材料である Fe_3O_4 と Fe のモル体積の比が、先にも述べたとおり 6.5 倍におよび、還元反応が進行する事により、還元 Fe 側の体積が大きく収縮する事が原因と考えられる。以上の通りいずれの酸化物を用いても金属 Fe への還元が可能であることが確認された。

3.2 投入電力依存性

投入電力を実験パラメータとして、還元挙動を調査した。 Fe_2O_3 の原子状水素による還元では、以下の反応(1)により酸素が試料より脱離するため、焼結体質量が減少する。



そこで、プラズマ還元時の投入電力を変化させた際の質量減少を図 7(a)に、各電力で得られた試料の外観を図 7(b)–(d)に示す。投入電力は、プラズマが安定に生成される 40 W から 80 W まで変化させており、圧力 200 Torr、プラズマ曝露時間は 3 分間とした。電極直径は $\phi 10$ mm のものを使用してい

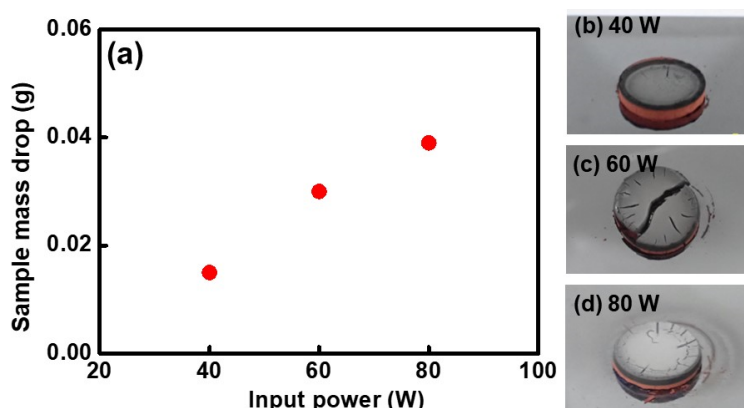


図 7 水素プラズマ処理による Fe_2O_3 微粒子焼結試料の重量減少量の投入電力依存性(a)と各電力でプラズマ処理後の試料の外観(b)–(d)

る。図 7(a)より投入電力の増加とともに質量の減少量が線形に増大している様子が分かる。このことから Fe_2O_3 の還元はプラズマ電力に依存して反応速度が上昇していることが分かる。低圧、ならびに本研究で扱う中圧域においても、プラズマ中の原子状水素密度は、一般的に投入電力の増大と共にほぼ線形に増加する傾向がある[16,17]。このため、今回確認された質量減少挙動は、プラズマ中の水素ラジカル生成挙動が強く影響していると考えられる。また、投入電力の増大と共にプラズマのガス温度も上昇する事が知られているが、ガス温度の上昇が試料温度に影響を与え、ガスの脱着等の物理反応や還元等の化学反応が熱的に活性化される場合、指数関数的な反応促進を与えるが、今回の傾向は電力に対して線形増加の傾向が現れており、熱活性化の効果は低いものと考えられる。一方、外観を観察すると電力の増大と共に、焼結体表面の灰白化領域が広がり、試料側面に観察される灰白化層の深さも増加している。また灰白化層では、ひび割れが確認されており、 Fe へ還元されることによる体積収縮の影響が観察される。また、試料を分割した部分の断面を観察すると深さ 0.7 mm 程度まで灰白化層が広がっていることが分かる。このことから、図 5 の結果と比較し曝露時間が長くなることで、還元領域が深さ方向へ進展していることが分かった。

3.3 プラズマ曝露時間依存性

次に、プラズマ曝露時間と質量減少量の関係を調べた。投入電力 40 W、圧力 200 Torr として、プラズマ曝露時間を 30 s から 600 s と変化させた。電極直径は $\phi 10$ mm のものを使用している。結果を図 8 に示す。図 8 には、曝露時間に対する質量減少量と、質量減少量の曝露時間による商をとった単位時間あたりの減少量（質量減少レート）の時間変化をプロットしている。図より曝露時間の増大と共に、質量減少量が単調に増加していることが分かる。一方、質量減少レートは初期に大きな値を示すが、時間の経過

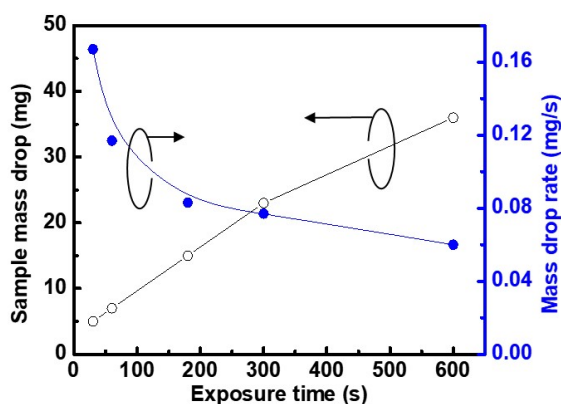


図 8 水素プラズマ処理による Fe_2O_3 微粒子焼結試料の重量減少量と各時間における質量減少レートの曝露時間依存性

と共に 200 s までは急激に低下し、その後 600 s にかけて緩やかに低下することが分かる。この挙動は、初期の急激な質量の低下は、プラズマに曝露される領域に存在する焼結対 Fe_2O_3 微粒子表面が瞬時に還元されることによるものと考えられる。一方、緩やかな質量減少は、一つには、還元された Fe_2O_3 粒子表面に形成された還元 Fe 層を拡散通過する原子状水素および酸化物の還元により生成される H_2O の拡散放出の影響を受けたものが原因に挙げられ、もう一つは、プラズマ中で生成された水素原子が、緩やかに多孔体中の空隙に拡散侵入することで、プラズマに直接曝露される焼結体表面と比較して大幅に原子状水素密度が低下した領域で生じる還元反応が挙げられる。

3.4 酸化鉄還元水素プラズマの発光分光分析

水素プラズマによる酸化鉄還元の際、どのような還元反応が進行しているかを考察するため、プラズマの発光分光を行った。図 9 に本研究で得られたプラズマ還元中の典型的な発光分光スペクトルを示す。ここで、酸化物に Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 のいずれを用いた場合も、観察される発光スペクトルの様子は変わらなかった。図より波長 200 nm から 500 nm にかけてブロードな発光スペクトルが観察されるが、これは励起 H_2 分子の連続発光スペクトルである。また 550 nm から 620 nm に見られるブロードな発光スペクトルは、 H_2 分子の励起準位間の電子遷移によるものであり、いわゆる Fulcher 系列による発光である。波長 656 nm には水素原子による Balmer α 線の発光が観察される。

さらに 302 nm 辺りに見られる発光について考察すると、対象となる Fe_2O_3 の構成元素は、Fe と O であることから、Fe 原子は、本分光システムで観測される波長範囲において 373.5、382.0、388.6、404.6、438.4、516.8、527、539.7 nm に強い発光線が現れるとされている。このため、図に示す 302 nm 辺りでの Fe 原子の顕著な発光線は存在しない。

Fe 原子では、非常に微弱な発光が 300 nm 付近に出現することも知られているが、この波長域の発光線が観察される場合、典型的な発光波長における強度は、一層顕著に観測される必要がある。このため、300 nm 辺りに確認された発光は、鉄がプラズマ処理の際に蒸気化して気相中に Fe 原子が供給されたことによるものではないといえる。また、酸素原子は、777 nm に極めて強い発光が存在する事が知られている。このため、300 nm の発光は酸素原子起因のものではなく、さらに図より明らかなとおり 777 nm に

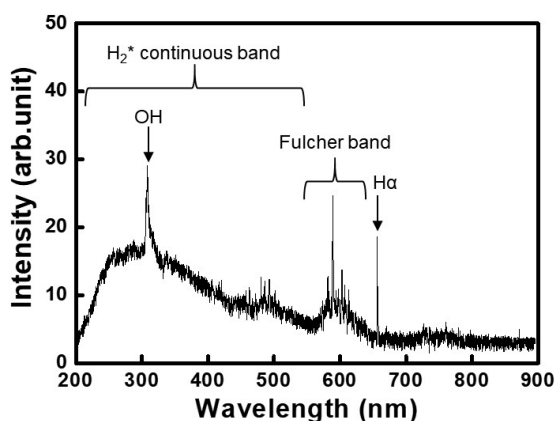
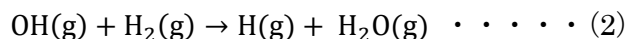


図9 Fe₃O₄微粒子焼結試料処理中のプラズマ発光分光スペクトル
(投入電力 40 W、電極直径 10 mm、水素圧力 200 Torr で生成中のプラズマ)

は、ほぼ発光は確認されない。このことから、プラズマ気相中における原子状酸素の存在も、ほぼ無視できると言える。また、300 nm 付近の発光ピークは幾分長波長側に広がりを持っていることも分かる。この様な、スペクトルの広がり、2 原子分子以上の分子に特徴的な発光挙動であり、さらに本研究で扱う反応系での元素種を考えると OH 分子による発光であると推察される。OH 分子は、分子の結合軌道間の遷移 $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi_i$ により波長 306 nm から 315 nm にかけて顕著な発光を示すことが知られている[18]。以上の検討の結果、本研究で確認された 302 nm における発光は、OH 分子起因であると考えられる。このことは、プラズマ気相中に顕著な量の OH 分子、ならびに H₂O 分子が存在していることを示唆している。ここで、水蒸気を含む Ar プラズマでは、OH 分子以外に、水素原子、ならびに酸素原子からの発光が観察[19]されるが、本研究ではプラズマのベースガスに水素分子を利用しているため、水分子の解離反応により生成された極めて酸化力の強い酸素原子は、即座に水素分子と結合し、H₂O に戻ってしまい、観測できないと考えられる。一方、OH ラジカルは酸素原子同様に酸化力の強い分子であるが、以下の式(2)に示す OH と H₂ の二体反応では、化学量論的により生成エンタルピーの大きな水素原子を生成しなければならないため、生じにくい。



このため、水起因の発光分子として OH からの発光が、顕著に観察されたと考えられる。

従って、この水の供給は、(1) 式に基づく Fe₂O₃ の原子状水素による還元によるものであると言え、本研究での還元が、水素原子によって駆動されていることを強く示唆する結果であると言える。また原子状水素を主たる還元種と仮定すると、酸化鉄の酸素を水酸基にした後、水酸化を原子状水素で水として引き抜くことで、酸化鉄の還元が進行していると考えられる。

3.5 初期酸化物ならびに還元生成物の分析

図 10 に、還元処理前の粉末酸化物試料、ならびに水素プラズマ還元を 40 W で 3 分間実施した試料の X 線回折パターンを示す。図より、 Fe_2O_3 試料からの回折パターンには、 $2\theta=24.4, 33.1, 35.6, 40.9, 49.4, 54.0, 62.4, 64.0^\circ$ に回折ピークが確認される。いずれも Fe_2O_3 の粉末標準試料で報告されているピークであり、それぞれ(012)、(104)、(110)、(113)、(024)、(116)、(214)、(300)面による回折である。一方、プラズマ還元後の灰白色化試料のパターンには、 $2\theta=44.7, 65.0, 82.3, 98.9^\circ$ に回折ピークが確認される。

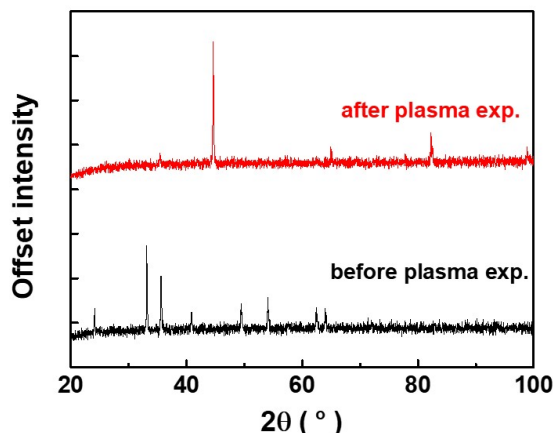


図 10 Fe_2O_3 微粒子焼結試料の処理前後の X 線回折パターン（処理前（黒線）および処理後（赤線）、電力 40 W、電極直径 10 mm、水素圧力 200 Torr で処理）

得られた回折パターンは、 $\alpha\text{-Fe}$ の回折パ

ターンと一致しており、さらにランダム配向した $\alpha\text{-Fe}$ では、 $2\theta=44.7^\circ$ における(110)面からの回折強度が極めて強く現れる事が報告されており、概ねそれぞれの面からの回折強度比は、 $I_{(110)} : I_{(200)} : I_{(211)} = 1 : 0.2 : 0.3$ となり、得られた回折パターンもこの傾向と一致している。このことから、水素プラズマ曝露により得られた灰白色化試料は、ランダム配向した $\alpha\text{-Fe}$ であることが確認できた。ここで、X 線回折に用いた試料では、図 6 に示す写真のとおり、灰白色化領域の下地に未還元の赤褐色酸化物が残存している。図 10 に示す X 線回折のパターンには、下地酸化物に起因する回折ピークが、ほぼ観察されない。ここで、用いた $\text{Cu-K}\alpha$ 線の Fe 中への検出深さ d は、線吸収係数を μ 、X 線の入射角を θ とすると、近似的に

$$d = \frac{1}{2\mu \sin \theta} \cdots (3)$$

で表記できる。 $\alpha\text{-Fe}$ の線吸収係数は、 415.7 cm^{-1} と報告があるため、今回の 2θ の範囲で出現した回折ピークは、表面から $16 \mu\text{m}$ ($2\theta=100^\circ$) から $70 \mu\text{m}$ ($2\theta=20^\circ$) の深さまでの還元挙動を検出したものといえ、とりわけ、 $\alpha\text{-Fe}$ (110)回折ピーク近傍の $2\theta=45^\circ$ 辺りの検出深さが $31 \mu\text{m}$ 程度であること、ならびに還元前の Fe_2O_3 微粒子の粒径中央値が $45 \mu\text{m}$ （半径は $22 \mu\text{m}$ ）であることを考慮すると、初期に与えた酸化物微粒子の内部まで $\alpha\text{-Fe}$ に還元できていることが、得られた X 線回折パターンから示唆される。加えて、灰白色化した深さが、試料断面の外観観察により $100 \mu\text{m}$ 以上に達していることから、僅か 3 分、40 W の処理で Fe_2O_3 微粒子は十分に還元されることが分かった。このように微粒子バルク内の還元は、 Fe_2O_3 などの酸化物が Fe へと還元されると同時に、体積が縮小し、内部の酸化鉄層に通ずる空洞が表面に形成されるためと考えられる。水素プラズマ曝露による還

元速度は、電力を増加させること、粒子径を一層小さくすること等により、さらに増大させることが可能となる。

3.6 表面酸化板状 Fe 試料の水素還元

最後に水素プラズマを用いた還元法により、酸化鉄が生成された板状鉄試料の還元を行った。その結果を図 11 に示す。還元処理は、投入電力 100 W、処理時間 3

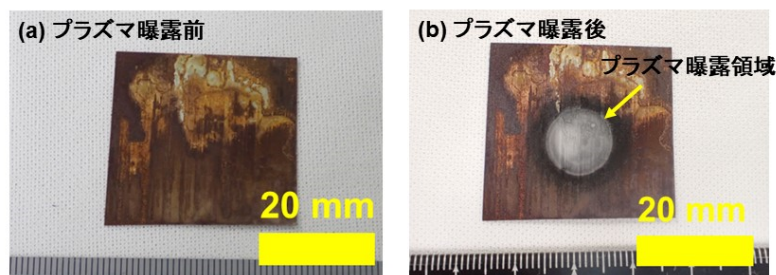


図 11 酸化鉄板表面の水素プラズマ処理前後の外観

分、電極直径 10 mm として行った。図より、還元前は茶褐色の酸化鉄（錆）で一面被覆されていた鉄板表面が、プラズマ曝露後には、プラズマが曝露された部分（電極 $\phi 10$ mm + 電極径から 1 mm 程度はみ出して生成されたプラズマ領域）が灰白色となり還元されていることが分かる。また、灰白化領域のプラズマ外周部では、円周上に黒色化領域が観察され、 Fe_3O_4 および FeO の生成が示唆される。この様に、本水素プラズマは、酸化腐食が始まった鉄板材の還元を利用する事も可能である。

4. 結言

本研究では、200 Torr 程度の圧力で生成される非平衡高密度水素プラズマを用いて、微粒子の焼結体からなる Fe_2O_3 、ならびに Fe_3O_4 の還元を試みた。その結果、茶褐色、ならびに黒色を呈する粉末焼結体を還元することにより、灰白色への変色が観察され、X 線回折の結果からこの灰白色の物質は $\alpha\text{-Fe}$ であることが分かった。また焼結体の粉体が焼結した状態は、還元反応によっても分離されることなく、還元鉄粉末同士が初期の焼結体と同程度の強度で結びついていることが分かった。また、還元後のモル体積の収縮により、未還元焼結体層と還元鉄層の間に応力が発生し、還元層の剥離が生じることが明らかとなった。この挙動から、水素プラズマ処理中の Fe 原子は、低温での還元反応系ながらも、拡散凝集していることが示唆された。還元速度は、プラズマへの投入電力の増大と共にほぼ線形に増加する事が分かった。還元速度が、電力に対して線形の増大を示したことから、プラズマによる還元反応は反応温度ではなく、プラズマ中の水素原子密度に強く依存して進行していることが示唆された。投入電力 80 W、曝露時間 3 分間の処理により、外観から 100 μm 以上の焼結体内部まで、還元が進行していることが分かった。また X 線回折による回折パターンと用いた X 線回折の検出深さから、少なくとも 40 W の投入電力で 3 分処理すると、用いた平均粒径が 45 μm の Fe_2O_3 微粒子の微粒子内部まで、ほぼ還元できていることが明らかとなった。また、還元時間の増加に伴い、還元量が単調に増加すること、

時間経過につれて還元速度が緩やかに減少することが分かった。これは、焼結体表面に存在する酸化物微粒子が、プラズマ曝露後即座に還元されること、換言すればプラズマに触れる酸化物微粒子表面は即座に鉄に還元されること、プラズマ接触界面から離れるほど緩やかに還元反応が進行することを示唆している。また、還元処理中の水素プラズマの発光分光分析を行ったところ、OH 分子からの発光が強く表れ、他に励起水素分子、ならびに水素原子からの発光が確認された。このことから、水素プラズマ還元により、水が発生しており、このプラズマ中での解離により生成される OH 分子からの発光が還元のインジケータになることが示唆される。酸化物微粒子の粒径を減少させ、プラズマ投入電力を増加させることで、更なる還元速度の増加が期待される。

謝辞

本研究の一部は、「公益財団法人 JFE21 世紀財団」の研究助成による支援を受けて実施しました。ここに深く感謝申し上げます。また XRD 測定および XPS 測定は、それぞれ大阪大学産業科学研究所の嵩原綱吉氏、羽子岡仁志氏の支援を受けており、本測定は文部科学省先端研究基盤共用促進事業（コアファシリティ構築支援プログラム）[JPMXS0441200025]で共用された機器を利用した成果です。ここに深謝いたします。

参考文献

- 1) 石井邦宜、浅井滋生、牧正志、福島久哲監修、坂本登他、鉄鋼工学改訂版＜プロセス編＞製鉄・製鋼・圧延加工、公益財団法人 JFE21 世紀財団、(2019)、第 1 章 4 節
- 2) Emiliano Salucci, Antonio D'Angelo, Vincenzo Russo, Henrik Grénman, and Henrik Saxén, Review on the Reduction Kinetics of Iron Oxides with Hydrogen-Rich Gas: Experimental Investigation and Modeling Approaches, Ind. Eng. Chem. Res. 64, (2025), 1–35.
- 3) W. Ma, Z. Guo, D. Zhu, J. Pan, S. Li, T. Dong, and J. Wang, Hydrogen-rich reduction process for pellet in blast furnace: Reduction behaviors and reduction kinetics mechanism, Powder Technology 466 (2025) 121419.
- 4) Daniel Spreitzer and Johannes Schenk, Reduction of Iron Oxides with Hydrogen—A Review, Steel Research Int. 90, (2019) 1900108.
- 5) Nikhil Dhawan, Ubaid Manzoor, Shrey Agrawal, Hydrogen reduction of low-grade banded iron ore, Minerals Engineering 187, (2022) 107794.
- 6) P. Rajput, B. Bhoi, S. Sahoo, RK. Paramguru, BK. Mishra, Preliminary investigation into direct reduction of iron in low temperature hydrogen plasma. Ironmaking & Steelmaking: Processes, Products and Applications. 40, (2013) 61-68.
- 7) K. C. Sabat and A. B. Murphy, Hydrogen Plasma Processing of Iron Ore, Metallurgical and Materials Transactions B 48, (2017) 1561.

- 8) K. C. Sabat, P. Rajput, R. K. Paramguru, B. Bhoi, and B. K. Mishra, Reduction of Oxide Minerals by Hydrogen Plasma: An Overview, *Plasma Chem. Plasma Process* 34, (2014) 1–23.
- 9) J. Zhang, Z. Peng, T. Zhang, W. Fan, and G. Luo, Hydrogen plasma reduction of iron oxides, *International Journal of Hydrogen Energy* 105, (2025) 910–920.
- 10) H. Ohmi, K. Kimoto, T. Nomura, H. Kakiuchi, and K. Yasutake, Study on silicon removal property and surface smoothing phenomenon by moderate-pressure microwave hydrogen plasma, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 129, (2021) 105780.
- 11) K. Hamanaka, N. Takei, H. Kakiuchi, K. Yasutake, and H. Ohmi, The effect of pretreatment for SiH₄ gas by microwave plasma on Si film formation behavior by thermal CVD, *Plasma Process Polym.* 17, (2020) e1900198 1-11.
- 12) H. Ohmi, H. Kakiuchi, and K. Yasutake, Study of the interaction between molten indium and sub-atmospheric pressure hydrogen glow discharge for low-temperature nanostructured metallic particle film deposition, *J. Alloys Compounds* 728, (2017) 1217-1225.
- 13) H. Ohmi, J. Sato, T. Hirano, Y. Kubota, H. Kakiuchi, and K. Yasutake, Copper dry etching by sub-atmospheric-pressure pure hydrogen glow plasma, *Appl. Phys. Lett.* 109, (2016) 211603-1-5.
- 14) H. Ohmi, H. Kakiuchi, and K. Yasutake, Selective deposition of a crystalline Si film by a chemical sputtering process in a high pressure hydrogen plasma, *J. Appl. Phys.* 118, (2015) 045301.
- 15) H. Ohmi, K. Yasutake and H. Kakiuchi, Solution-based coating and printing of polycrystalline Ge films using GeO₂ solution by moderate-pressure hydrogen plasma reduction, *Flex. Print. Electron.* 6, (2021) 035003.
- 16) T. Yamada, H. Ohmi, H. Kakiuchi, and K. Yasutake, Hydrogen atom density in narrow-gap microwave hydrogen plasma determined by calorimetry, *J. Appl. Phys.* 119, (2016) 063301.
- 17) D. G. Cho, J. Han, D. Han, S. Y. Moon, Absolute density measurement of hydrogen atom in inductively coupled Ar/H₂ plasmas using vacuum ultraviolet absorption spectroscopy, *Current Applied Physics* 20, (2020) 550-556.
- 18) C. G. Parigger, G. Guan, and J. O. Hornkohl, Measurement and analysis of OH emission spectra following laser-induced optical breakdown in air, *Appl. Optics* 42, (2003) 5986.
- 19) A. Sarani, A. Yu. Nikiforov, and C. Leys, Atmospheric pressure plasma jet in Ar and Ar/H₂O mixtures: Optical emission spectroscopy and temperature measurements, *Phys. Plasmas* 17, (2010) 063504.