

# The Surface Structure Correlations with The Wüstite Reduction Mechanism

(ウスタイト還元機構に及ぼす表面構造の影響に関する研究)

## 学位論文内容の要旨

The effects of the surface structure factors (grain orientation, grain boundary) during the wüstite reduction process were investigated. A relatively dense and homogeneous polycrystalline wüstite was used in this work. The surface grains orientations were measured by the electron backscatter diffraction pattern (EBSP) technique. The surface morphology was examined before and after the reaction by the scanning electron microscope (SEM) to clarify and confirm the formed structures. This study handled the following parts:

1- The correlation between the grain orientations and the wüstite surface rearrangement before the iron formation was studied. The wüstite surface grains, which have different orientations, get different shapes of surface rearrangement. During the surface rearrangement the non-singular plane had a relatively rough surface or contained many kinks and steps. Through the oxygen removal reaction, these surfaces were effectively eliminated and the stable singular plane [(111), (100) or (110)] was finally survived. That means the surface rearrangement shape could be reflected the atomic structure of the established singular plane. Thus, the different rearrangement shapes depended on the origin atomic structures for the different surface grains orientations.

2- The effect of the grain orientations on the iron nuclei formation was investigated. The formed iron nuclei numbers were different for the various surface grains orientations. The orientations with their characterized atomic structures have strong effect on the iron nucleation process. The number of macroscopically observable nucleation was found to increase with increasing of step density until at particular value, after that it started to decrease with further increase of step density. At the case that the step density is extremely high, the iron nucleation may not take place in the earlier stage due to the

effective transfer of  $\text{Fe}^{2+}$  by bulk diffusion. The observed nucleation behavior on wüstite reduction was well explained based on the BCF model of crystal growth.

3- The effect of the grain orientations on the iron nuclei growth was investigated. The grain orientation has a strong effect during the iron nuclei growth. The nucleation density in the different surface grains orientations controlled the nuclei growth rate. The nuclei size increased gradually with the nucleation density then its growth rate decreases with increasing the nuclei size to the extent whereas the supplying rate of the  $\text{Fe}^{2+}$  ions decreased due to the overlapping of the surrounded areas.

4- The effect of grain boundary on the wüstite surface rearrangement and the iron phase formation was studied. Before the iron formation, the wüstite surface rearrangement took place that preferred to be away from the grain boundary. In reverse to that, the iron nuclei formation and its growth were highly concentrated around the grain boundary. The balance between the  $\text{Fe}^{+2}$  ions production rate on the wüstite surface and its diffusion rate into the bulk either through bulk or surface and grain boundary diffusion was found to be the critical factor. This balance had different trends at beside the grain boundary than in the interior surface of the grain. The grain boundary effect has no relation to the grains orientations either during the surface rearrangement or with the iron nuclei formation, although the nucleation rate itself was strongly depended on the grain orientation.

5- Reduction of nearly saturated (high Fe/O ratio) wüstite was studied under the surface structure effect. The effect of grain orientation and grain boundary during the reduction of this low vacancy wüstite had nearly similar results to the above mentioned for the high vacancy samples. Relatively the reduction rate of these low vacancy wüstite was very slow. That is due to the  $\text{Fe}^{2+}$  ions surface concentration and its weak ability to migrate on the wüstite based on vacancy diffusion. The competition of the bulk diffusion with the surface and grain boundary diffusion that controlling the migration of the produced  $\text{Fe}^{2+}$  ions was the main effective factor during the reduction of this low vacancy wüstite.

# 学位論文審査の要旨

主 査	教 授	石 井 邦 宜
副 査	教 授	高 橋 平七郎
副 査	教 授	毛 利 哲 夫
副 査	教 授	大 貫 惣 明
副 査	助教授	柏 谷 悦 章

## 学 位 論 文 題 名

### The Surface Structure Correlations with The Wustite Reduction Mechanism

(ウスタイト還元機構に及ぼす表面構造の影響に関する研究)

ウスタイトの還元反応の機構と速度はその表面構造に影響されるが、有効な測定方法がないため、これまでほとんど研究されて来なかった。本研究では、表面構造、特に多結晶ウスタイトの各結晶粒の方位や結晶粒界の角関係を後方電子散乱法 (EBSP) によって評価する方法について研究した。また、表面構造の影響をより明確に発現するように、従来試料より格段に高密度かつ均一なウスタイト試料を作製する方法を開発した。これらを FE-SEM を用いて明らかにした還元前後におけるウスタイト表面の形態の変化に適用し、ウスタイト表面構造が還元反応に及ぼす影響を明確に評価する方法とその結果について述べたものである。本論文は全9章で構成されている。

第一章は序論であり、これまでのウスタイト還元反応に関する概要、本研究の背景及び目的について述べている。

第二章では本研究で用いた実験装置 (特に EBSP) およびウスタイト試料に最適な観察方法を明らかにした結果について述べた。

第三章ではウスタイトの還元反応の進行に伴って生じる種々の変化を概観する予備実験を行い、第四章以降で個々に述べる各研究の相互関係および各現象において明らかにすべき問題点について述べた。

第四章では Fe 欠乏型酸化物であるウスタイトの還元において、鉄核が生成する以前にウスタイト表面構造の再構成が生じることを見いだした結果について述べた。EBSP の観察から、生じる再構成面は初期の結晶粒方位に依存し、特異面である(100)および(111)面から構成されていることを明らかにした。この事実は表面エネルギーを最小にするように表面の再構成が進行することを示している。

第五章ではウスタイトの還元に伴う鉄核の生成挙動およびそれに及ぼす結晶粒方位の影響を評価した結果について述べた。鉄核生成は還元前の結晶粒方位に大きく依存

し、ウスタイト(649)面で最も大きな頻度で鉄核が発生することを明らかにした。そして、鉄核生成に及ぼす結晶粒方位の影響は BCF モデル即ちステップ密度を考慮することにより合理的に説明できることを示した。

第六章では還元の進行に伴う鉄核の成長過程と、それらが合体し鉄層を形成する過程について検討を行った結果について述べた。鉄核の発生頻度が大きい結晶粒ほど結晶の成長速度も大きいことを明らかにした。また、成長過程で新たな鉄核の発生が見られるが、基本的には還元過程は初期に発生した鉄核の成長で進行することを明らかにした。

第七章ではウスタイトの還元反応に及ぼす結晶粒界の影響について検討した結果について述べた。①還元に伴う結晶表面の再構成は結晶粒界から離れた場所で顕著に見られること、②逆に、鉄核の生成は結晶粒界に沿った場所で顕著に見られること、③これらの現象は結晶粒の方位によらず全ての結晶粒において見られること、などを新たに見いだした。これらの挙動はウスタイトにおける表面及び結晶粒界拡散と体積拡散の大きな拡散速度の差に起因することを明らかにした。

第八章ではウスタイトの還元反応に及ぼすウスタイトの不性定比の影響について検討した結果について述べた。Fe/wüstite の平衡にちかい組成を持つウスタイトの還元においては、還元の進行が著しく遅くなることを見いだした。また、鉄核生成に対する結晶粒方位の影響は不性定比によって変化しないこと、結晶粒界の影響は縮小すること、などの新事実を明らかにした。

第九章では本研究の総括を行った。

これを要するに、著者はウスタイトの還元反応に及ぼす表面構造の影響を評価する手法として後方電子散乱法 (EBSP) を適用する手法を開発し、初期還元の微視的機構を明らかにしたものであり、材料科学および材料プロセス工学の発展に寄与するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格あるものと認める。