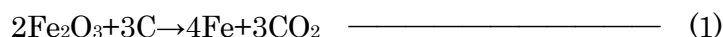


## 炭素を含まない固体物質のみを使って鉄鉱石を還元する手法の開発

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 先端材料解析研究拠点  
主任研究員 石川 信博

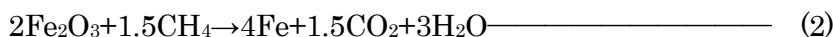
### 1. 緒言

現在の主要な製鉄プロセスである高炉製鉄法は鉄鉱石(主成分はヘマタイト： $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )を石炭(=炭素)で還元、すなわち(1)式で表される反応を利用して鉄を作っている。



この式で表される反応は数千年前に古代人が製鉄を実用化して以来現在の高炉に至るまで、炭素源が木炭から石炭に変わっただけで同じ反応式が使われ続けてきた。このため鉄の生産が増えるほど二酸化炭素の排出も増えてしまい、現在日本国内では総排出量の10%以上を鉄鋼業界で占めているのは周知の通りである。

もちろん二酸化炭素排出量を削減する研究は数多く行われていたが、NEDO「環境調和型製鉄プロセス技術の開発」(COURSE50)に代表されるように、このプロジェクト開始時の2008年頃は2050年までの二酸化炭素排出削減量を30%程度とするプロジェクトが大半でありこれでも大幅な削減目標と考えられてきた。これはわが国の高炉技術はほぼ世界最高水準であったため、これを継続発展させること、すなわち石炭を還元剤として使い続けてもそれに伴う排出量削減技術を同時に開発していくことで高炉が将来にわたり最良の製鉄法として継続できると考えられてきたためと思われる。また直接還元法では天然ガスを使った製鉄法も提案されており、この場合は以下の反応式が成立する。



仮に全製鉄を天然ガスでまかなうと仮定すればこの式のように二酸化炭素削減量は50%となる。

ところがIPCC(国連気候変動に関する政府間パネル)は全世界での二酸化炭素排出量を実質ゼロ(=カーボンニュートラル)にする期限をこれまで西暦2100年としていたのを、2050年に前倒しするべきという特別報告を2018年10月に公表した。これに法的拘束力はないとしても世界全土に危機感を周知することになり、世界各国政府はもちろん民間でも相次いでこれに賛同する宣言を表明するに至った。日本鉄鋼連盟からも2021年2月に2050年のカーボンニュートラル実現への基本方針を公表している。しかし実質ゼロが完全な100%削減を意味しないとしても、これまで行われてきた製鉄技術とは一線を画すような革新的な製鉄法を開発をしなければきわめて達成困難な目標となったことも事実である。

そこで現在では還元剤として酸化鉄を還元する際に全く二酸化炭素が発生しない水素を使うか、二酸化炭素を分解再利用もしくは地中貯留する研究が主流となりつつある(CCUSと呼ばれる)。ただしこの二つの方法の問題点は水素の大量調達や二酸化炭素の

分解など、鉄鉱石の還元と関係ない工程が重要となり、製鉄業界だけでは解決が難しい問題を含むことである。そこでカーボンニュートラルとして扱える生物由来のバイオマス還元剤の利用や、再生可能エネルギーで電力を供給することを前提とした鉄鉱石の熔融塩電解を始め研究開発にはあらゆる選択肢が求められるようになった。

また日本が粗鋼生産量で世界のトップを競っていた 1990 年代までと異なり新興国の伸長は目覚ましく、日本の生産量がほぼ横ばいであるにもかかわらず、中国の生産量は近年日本の約 10 倍以上に達し、2019 年にはインドにも抜かれ、鋼材需要予測でも当面高止まりするとみられている。この状況は日本国内の二酸化炭素排出量を削減するのは当然必要だが、それ以上に新興国にも適用可能な技術を開発していくことの重要性が著しく増大したことを示している。しかもこういった地域には低効率な小型高炉が数多く存在しており、置き換えとなれば日本に存在するような大型高炉より手軽で、短期間での実現可能性は別としても完全な脱炭素製鉄に舵を切った会社まで現れてきている欧米と比較して、将来日本が取り残される可能性が無いわけではない。

一方研究者らは透過電子顕微鏡 (TEM) 内その場観察法をきっかけにして、シリカ ( $\text{SiO}_2$ ) やアルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) といった、資源リスクや毒性が低い数種の酸化物セラミックスが酸化鉄を還元させる性質を持っていることを見いだした。本来 TEM はバルクで発現する機能の原因をマイクロレベルで解析するための装置だが、我々はこの逆の順番でまず TEM で現象をみつけてこれがバルクで再現できるように発展させることを目的として研究を遂行してきた。なお鉄鉱石を模擬した酸化鉄としては一貫してヘマタイト ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) を使用しているが、これは鉄鉱石に最も多く含まれる酸化鉄である上に最も安定な形態であるためである。図 1 は TEM 内でヘマタイトとシリカを重ね合わせこれを TEM 内で  $600^\circ\text{C}$  に保持した経過を録画した動画からキャプチャーした連続写真である。右側の黒い部分はヘマタイトとシリカが重なった部分で左側の明るいところは、はみ出したシリカである。図内では緑色の矢印で示した析出物が成長し最終的に 1 個に合体する様子を記録している。この析出物を冷却後分析して鉄であることを確認した一方で析出がどこから始まるか特定が



図 1 ヘマタイトとシリカを重ね合わせて TEM 内で  $600^\circ\text{C}$  に保持し、その変化を録画した VTR からキャプチャーした連続写真 (それぞれ左から録画開始、430 秒後、2050 秒後、矢印で示しているのは初期の鉄析出物)

困難であったので、このように析出した鉄を見つけて追跡することが主であった。また図 1 で見られるような現象は酸化物で酸化物を還元することになり、熱力学的に矛盾すると思われる現象であるのと、結像には 200 kV の高エネルギー電子線を用いており、電子線が駆動力となって鉄を生成した可能性も否定できない。VTR に録画などを行う際には電子線の影響を最小限にしているが、録画可能なレベル以下に電子線量を落とすことはできない。そこでバルクでの再現実験では電子線を使わず大気中で行ったが、実際に鉄の生成を確認したのは一部の酸化物に限られた。また、たとえばシリカは鉄鉱石の主要脈石成分(=不純物)であるため、シリカで鉄を作れるとすれば鉄鉱石を加熱するだけで良いことになるが、TEM 内の観察結果では毎時 1 $\mu\text{m}$  程度の進行速度であり、これだと 1mm 反応を進行させるだけでも 1 ヶ月以上かかることになる。またコスト面でも石炭よりも遙かに高価であり、あらゆる選択肢が求められるとしても電子線の関与は避けるべきと思われた。そこで酸化物以外にも範囲を広げて酸化鉄を還元する物質を探索したところ、いくつかの**窒化物セラミックス**が非常に高速で鉄を析出させることを見いだしたためその物質に関する結果を中心に報告する。なおヘマタイトは加熱後その色調が変化し、強磁性体化するケースが多く見られたので、鉄に至らなくてもマグネタイトを初めとして他の酸化鉄に変化した可能性が高いと思われるが、本報告書では便宜上明らかに鉄になったことが確認できない段階ではヘマタイトが変化した状態でもヘマタイトと呼称する。

## 2. 実験方法

### 2.1 TEM 観察

TEM 試料は全て集束イオンビーム研磨法 (FIB) で製作した。また本研究は化学反応を TEM 内で見ようとするものであり、試料が大幅に変化して元の形状を維持できない場合も考慮して通常の TEM 試料より厚めで 150nm 前後の厚さで製作した。また電子線照射の影響を観察する目的であれば図 1 で行ったように 2 枚の試料を重ね合わせることは非常に有効な方法だが、電子線の影響を避けたい場合は 2 枚目に相当する物質は膜付けしてその界面の断面を見ることが出来るようにした。また成膜のしやすさを考慮してこの写真のように左側の母相に当たる部分をヘマタイトにし、還元用の物質を膜付けして TEM 試料を製作した。なお背景でも触れたが窒化物セラミックスが顕著な還元効果を持つことが判明したため本研究では主に窒化物を使った還元実験を行っている。図 2 は窒化ホウ素(BN)をヘマタイトに膜付けし、TEM 試料として薄膜化し加熱用チッ

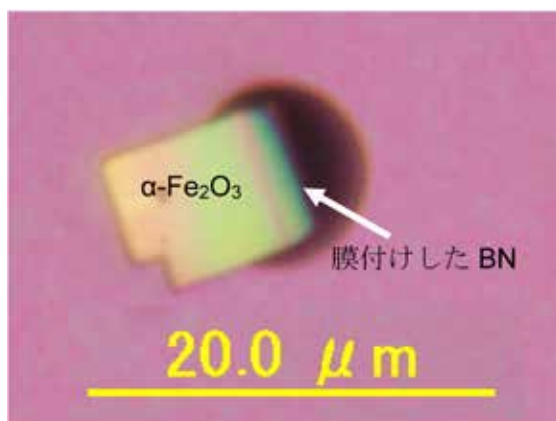


図 2 TEM 内加熱実験に用いたヘマタイトに還元物質を膜付けした試料の光顕写真 (黒い丸は穴)

ブに乗せた状態の光顕写真である。加熱実験はプロトチップ社製 Fusion シリーズのホルダーを使用し TEM は日本電子製 JEM2100F を使用して加熱分析までを一貫して行った。分析は主にエネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) で行った。なお TEM 内の真空度は  $10^{-5}$  Pa 程度で加熱温度はホルダーの能力では  $1200^{\circ}\text{C}$  まで昇温可能だが、 $800^{\circ}\text{C}$  付近からヘマタイトが昇華するため概ね  $800^{\circ}\text{C}$  を上限として実験を行った。また昇温速度は  $1^{\circ}\text{C}/\text{s}$  とした。

## 2.2 バルク条件での再現実験

バルクでの実験は坩堝の中に反応に預かる物質を入れるだけで、高温炉で加熱するという単純な方法を採用した。またなるべく 1 気圧中で行いたい一方大気成分の影響を排除するため全てアルゴン雰囲気中で行った。加熱温度は製鉄が実際に行われる温度とヘマタイトの分解温度を目処に概ね  $1500^{\circ}\text{C}$  を上限とし、使用した坩堝はそれより高温まで耐えられる物質製としてアルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 製を使用した。

なお当初試料は粉末を混合して実験に供するのが効率的に思えたが、坩堝の成分が実験後の試料から検出されることが多く、どれが還元に寄与しているか判別しにくくなったため、主としてロッドの試料を重ね合わせて坩堝に入れて加熱した。また一部の試料については熱分析の測定も行ったのでこれについては粉末を混合して測定した。また TEM と異なり加熱中の試料の変化を直接見ることはできなかったが、加熱終了後は主として電子線マイクロアナライザー (EPMA) を使って加熱後の組織解析を行った。また発生したガス等の分析のため NETZSCH 製 STA2500 を使用した熱分析を日本電子 (株) に依頼した。

## 3. 実験結果

### 3.1 TEM 観察

図 3 は窒化ホウ素 (BN) を  $1.8\mu\text{m}$  膜付けしたヘマタイトを  $700^{\circ}\text{C}$  に保持した連続写真である。最初の予備実験で鉄が析出しそうな温度範囲を見積もった結果概ね  $700^{\circ}\text{C}$  以上が観察可能と判断したのがこの温度を選定した理由である。なお加熱中は電子線を遮断し、室温に冷却した際のみ撮影を行った。その結果まず窒化ホウ素内に微小な黒点が現れ、その次にヘマタイトとの界面付近で窒化ホウ素側のコントラストが変化すると同時に窒化ホウ素内でコントラストが変化する側の端に別の黒点が現れ、最終的にそれが成長し黒点粒が帯状に発生した。窒化ホウ素との界面付近のヘマタイトは形状は大きく変化した。長時間経過しても分析の結果酸化鉄のままであった一方、BN 内に析出した黒色粒は鉄であった。また列状に鉄が析出したところとヘマタイトの間からは酸素も検出された。しかしこの実験では反応に時間がかかりすぎて時間ごとの写真撮影しかできなかったためさらに反応を高速化するため、より高温でも同様の実験を行った。いくつかの加熱実験で同じ現象が現れる温度は若干異なったものの、より高温にするほど鉄の析出は速まった。図 4 は  $750^{\circ}\text{C}$  で同様の実験を行い、VTR からキャプチャーした連続写真である。なおこの写真の

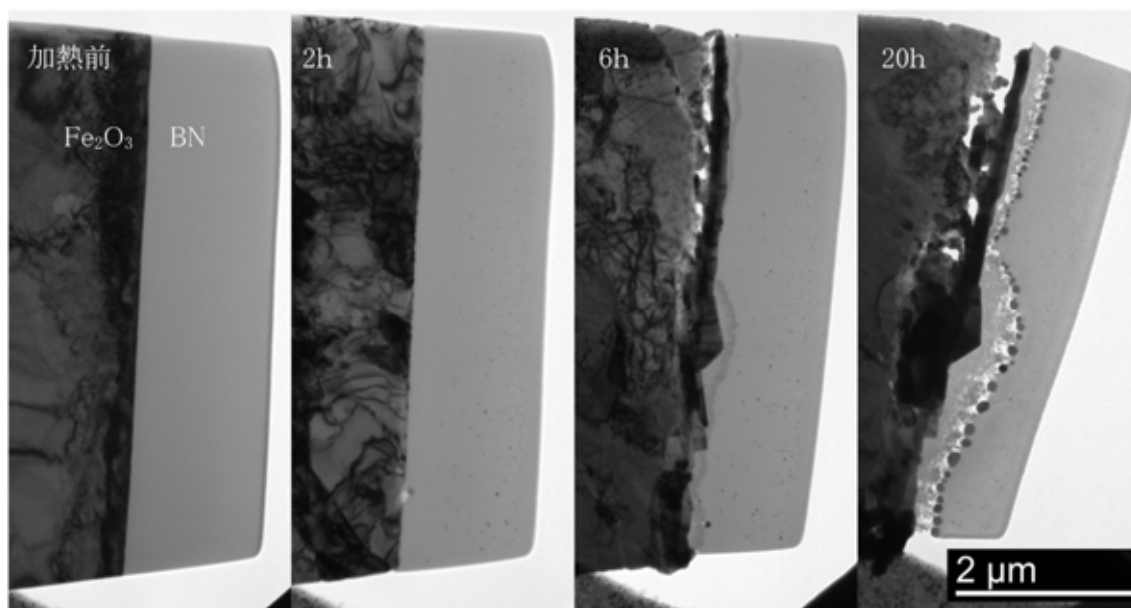


図3 ヘマタイトに窒化ホウ素を膜付けして700°Cに保持した連続写真  
(左から加熱前2時間後、8時間後、20時間後)

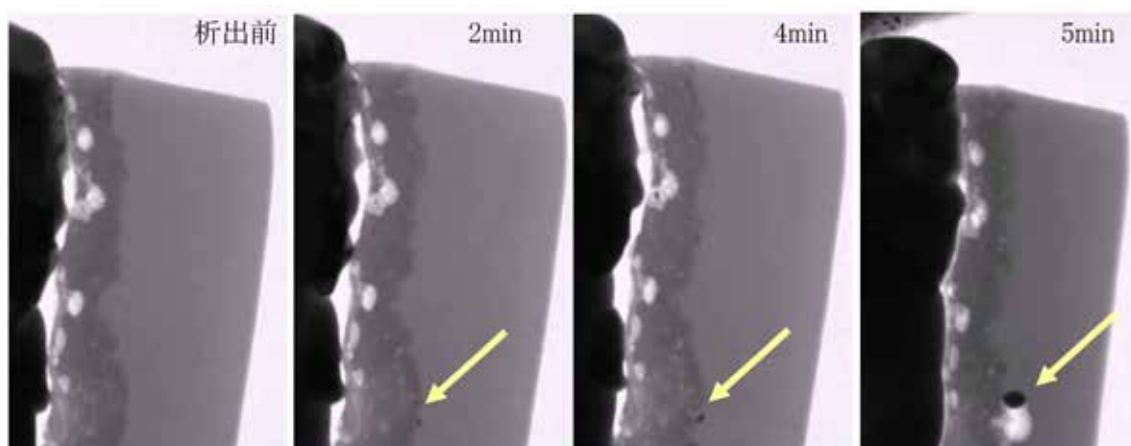


図4 ヘマタイトにBNを膜付けして750°Cに保持した連続写真  
(析出がおこったところを矢印で示した。左から析出開始直前、2分後、4分後、  
なお4分経過後すぐ析出物が移動を始めたため最後は5分後を載せた。)

開始時にはすでに750°Cに到達して一定の時間が経過しており、その間BN内に微小な析出は起こったものの、図3で見られるような列状の析出物は認められなかった。図4では図3で列状に現れた鉄粒と同じ場所で鉄の析出が始まった時点からの連続写真を示す。ここでは析出は画面の矢印で示した1カ所でのみ始まり、一旦析出が始まると急速に成長しわずか5分間の出来事であったが最後はBNを食いながら泳ぐような光景も見られた。なお図4の5分後の時点で実験を終了したのは、図3、図4ともに認められるが、ヘマタイトとの界面に隙間が広がっていき、ヘマタイトと窒化ホウ素の接着力が弱まって窒化ホウ



素が折り返し始め、継続すると完全に折り返して重なってしまうからである。5分後の写真では窒化ホウ素層が傾いたため見かけ上幅が狭まって見えている。

加熱後の試料全体を写したのが図5である。VTRは点線範囲で録画、録画に必要な電子線も概ねこの範囲だけに照射するように調整したが、実際に析出が盛んだったのはむしろ電子線の照射範囲外であった。また大きく成長した粒子はVTR内で析出した粒子同様移動した痕跡が認められた。また大きく成長した粒子と、その粒子とヘマタイトの間の窒化ホウ素内のEDSスペクトルを示した。この粒子の右側は窒化ホウ素のままだったが、左側のヘマタイトとの間の部分は酸素も検出された。また粒子の析出範囲はほぼ700℃で保持した結果と一致した。また、ヘマタイト側からは窒化ホウ素と接触している部分を含めて鉄の析出は認められなかった。より高温の実験も行ったが750℃付近から反応が始まってしまうこれより上の温度に上げて、BN層が折り返して観察が不可能となった。

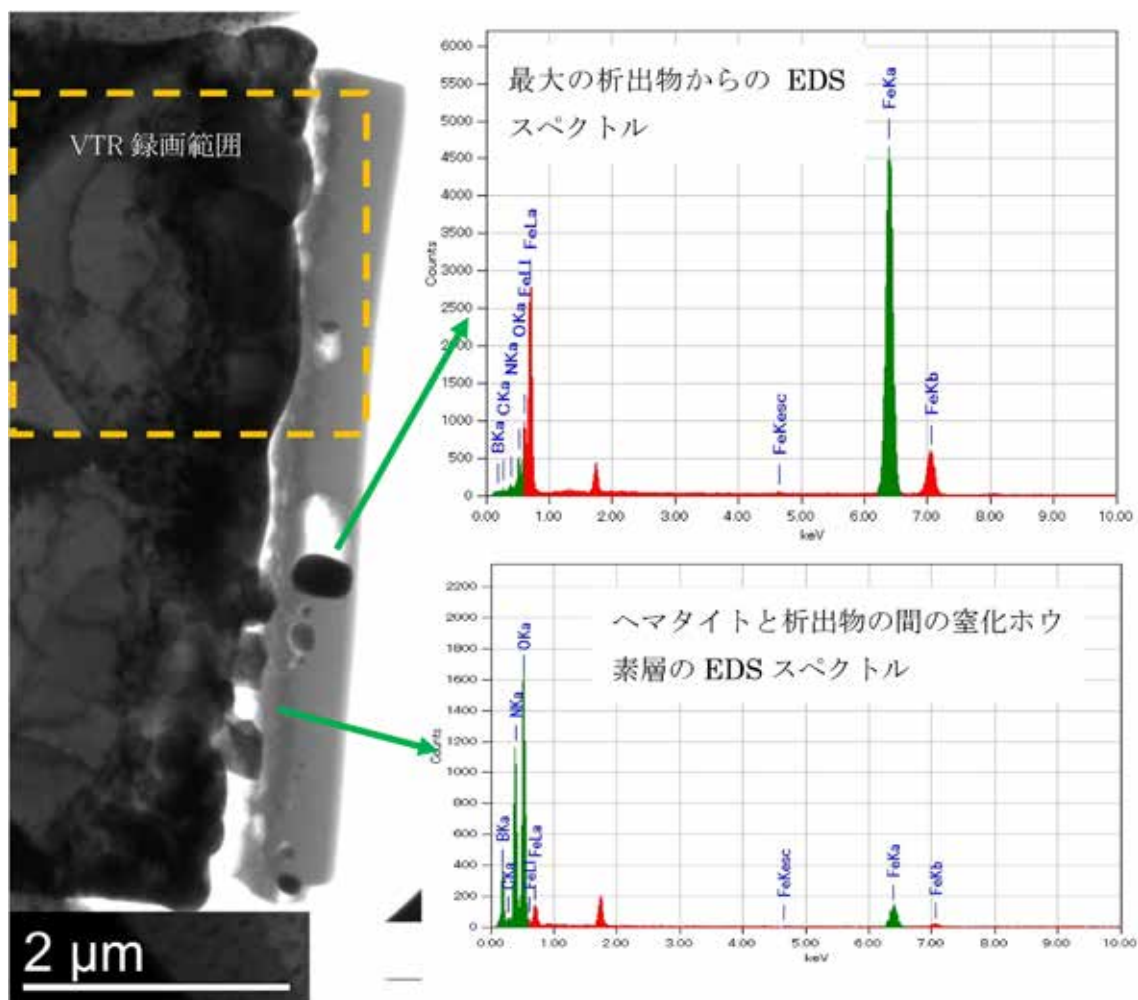


図5 図4の試料の加熱後の全体写真  
 (点線の範囲はVTRの録画範囲 (=電子線照射範囲)  
 またBN内の析出物とヘマタイト側の  
 BN部のEDSのスペクトルを示した)

### 3.2 バルクでの再現実験

図 5 に示したように窒化ホウ素ではむしろ電子線を照射しないエリアの方が鉄の析出が促進されるように見えたため、バルクでも鉄の析出が期待できると判断し、再現実験を試みた。図 6 は窒化ホウ素の上にヘマタイトのロッドを重ね合わせて 1175°C で 6 時間保持した前後の写真である。加熱後のヘマタイト上部は鏡面のように変化していた。



図 6 窒化ホウ素の上にヘマタイトのロッドを乗せて 1175°C で 6 時間保持した前後の写真 (ロッドの直径は 10mm)

図 7 はその試料の断面を切り出したものでヘマタイトは銀白色の金属光沢をもつようになり、強磁性体化していた。また金属状の帯の下側は空洞ができていた。またこの写真の四角で示したエリアを EPMA でマッピングした結果を下に示した。これにより金属光沢を持つ範囲は鉄であることが判明した。一部には酸化ホウ素と思われる物質の生成も認められたため鉄の生成に窒化ホウ素が消費された可能性が高いことが判明した。また元素名を示したところは真っ黒で情報が無いがここは空洞であった。図 8 は 1150°C で 2 時間保持した写真で、ヘマタイトは融解したが 2 時間では中心部に鉄と思われる析出物はヘマタイトの中心部にごく少量認められるだけであった。なおこれより低温では目視ではあるが、ヘマタイトの融解も鉄の生成も認められなかった。さらに図 9 はヘマタイトと窒化ホウ素の粉末を混合したものの熱分析を行った結果である。特に DTA 曲線に注目すると 1117°C で大きく落ち込んでいることで融解することを確認し、また発生したガスの大半は酸素と窒素であった。これらの結果を総合すると概ね 1150°C 以上で鉄が析出し、より高温では鉄の生成速度の向上が認められた。

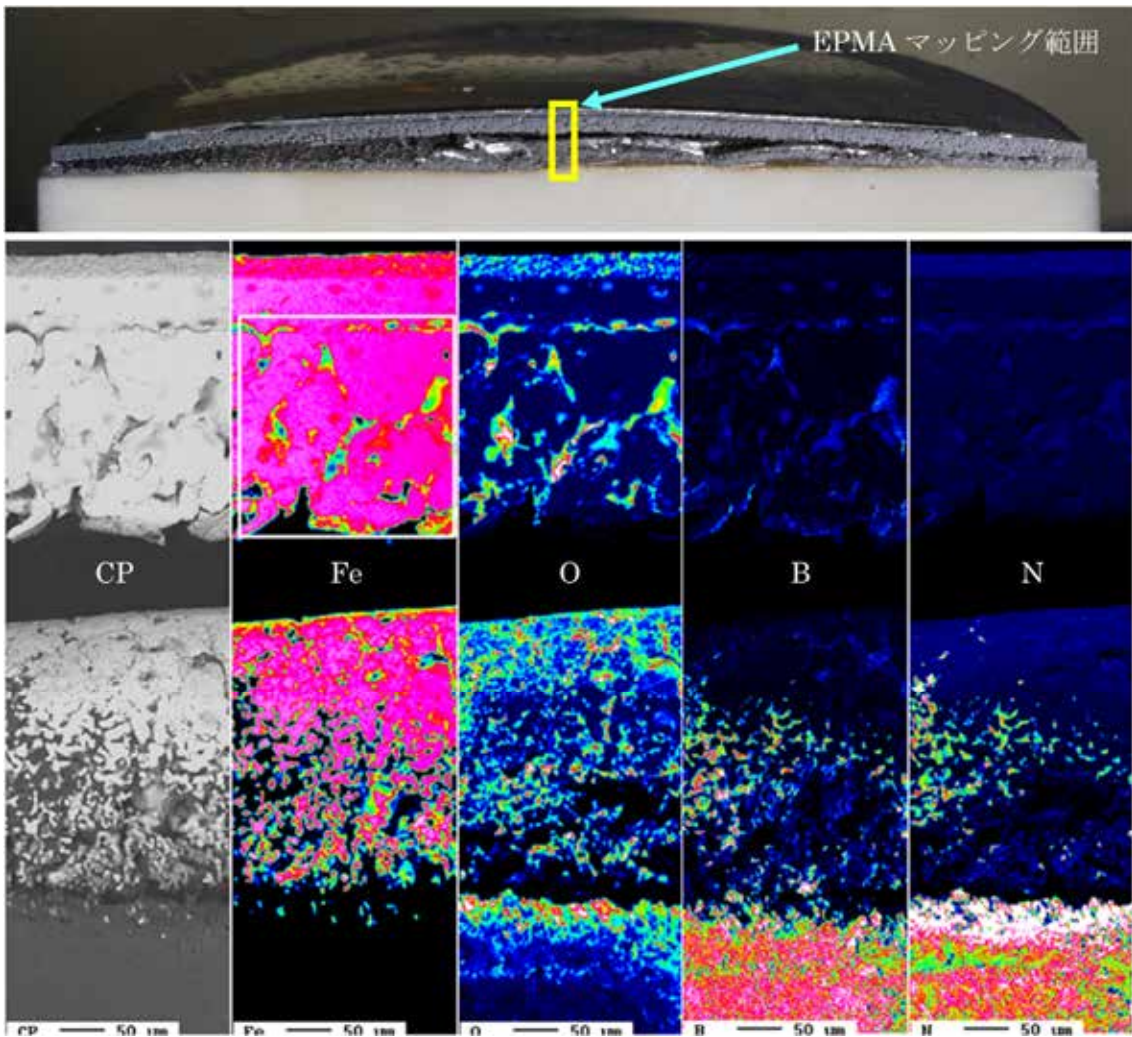


図7 図6の試料の加熱後の断面写真とその一部のEPMAによるマッピング  
(CPは反射電子像)

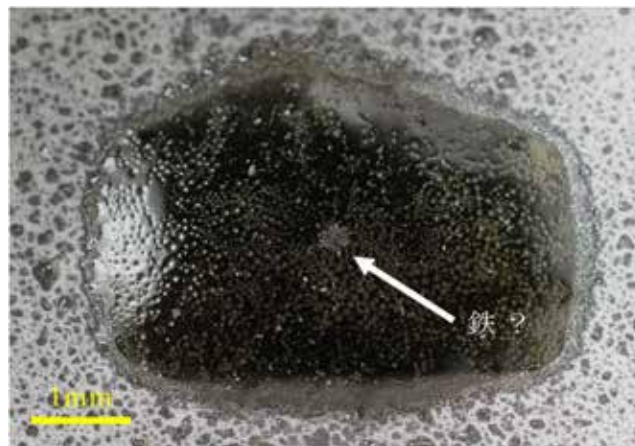


図8 窒化ホウ素上にヘマタイトを置いて1150°Cで2時間保持した試料  
(横幅は約5mm)



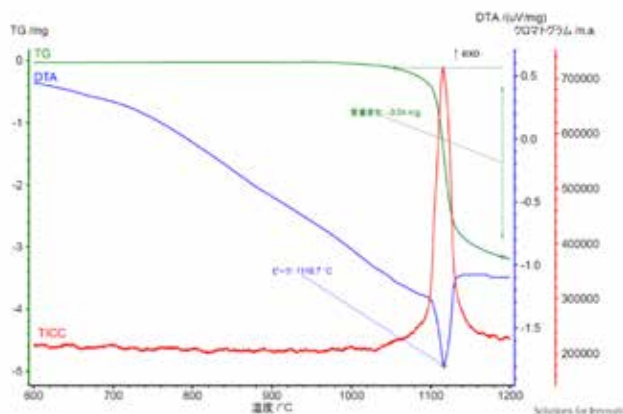


図9 窒化ホウ素とヘマタイトを混合した粉末で熱分析を行ったグラフ  
(1117°CでDTA曲線が急激に落ち込んでおり大きな吸熱反応が起きたと考えられる)

### 3.3 窒化ケイ素での加熱

窒化ホウ素が容易に鉄を作るのは当該物質特有の特徴かを確認するため、窒素が共通となる窒化ケイ素( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )についても同様の実験を行った。なお窒化ケイ素ではヘマタイトが融解してもこぼれないようにするためロッドの直径を20mmとしている。図10は1375°Cで0.5時間保持した試料である。ヘマタイトに窒化ホウ素との反応同様融解した形跡が見られる一方、表面は汚損し、色も酸化鉄ではあまり見ない緑黄色であった。



図10 窒化ケイ素ロッド上にヘマタイトのロッドを乗せて1375°Cで0.5時間保持した前後の写真(窒化ケイ素は直径20mm、ヘマタイトは直径10mm)

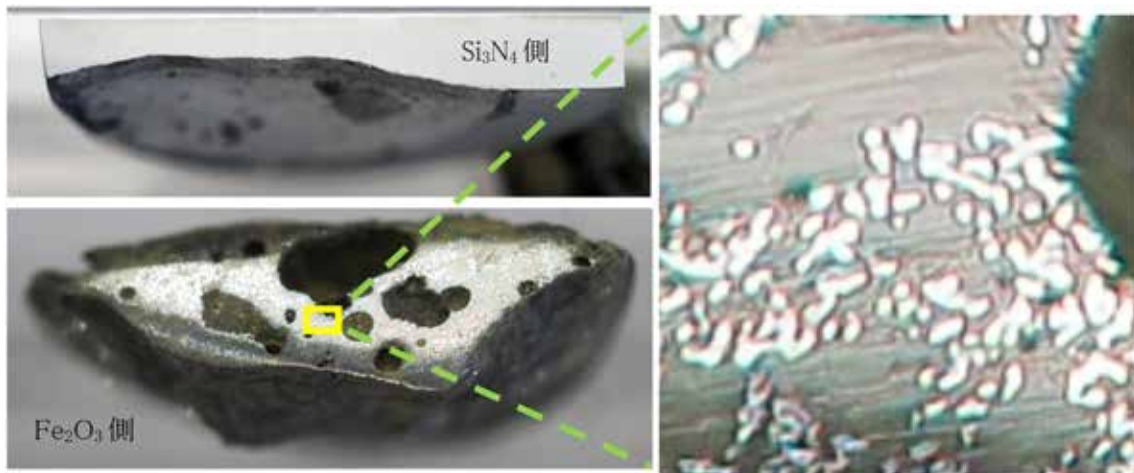


図 11 図 10 の加熱後の試料の断面（窒化ケイ素のへこみにより反応に窒化ケイ素が消費されたことが認められた。またヘマタイトの内部は金属光沢を持つ物質で覆われた。右図はヘマタイトの四角の枠の部分拡大した写真。  
白い微小粒子と灰色部の 2 相構造となった。）

図 11 は断面を切り出した写真で、窒化ケイ素が消費されたことが確認できた一方、ヘマタイト側では強磁性体化も確認し全体に金属状の光沢が認められ、ヘマタイトのほぼ全量が反応して別の物質に変化したことが確認できた。さらに右側にその一部の拡大図を示したが、この写真のように灰色のいわゆる母相と白色の小さい粒子の 2 相に別れていた。図 12 に EPMA で分析した結果を示す。その結果白色粒子は鉄で、灰色の母相は鉄とシリコンと酸素の複合酸化物であることを確認した。結果として窒化ホウ素ほど多量ではないが鉄の生成を確認することができた。また空洞からは窒素が検出された。

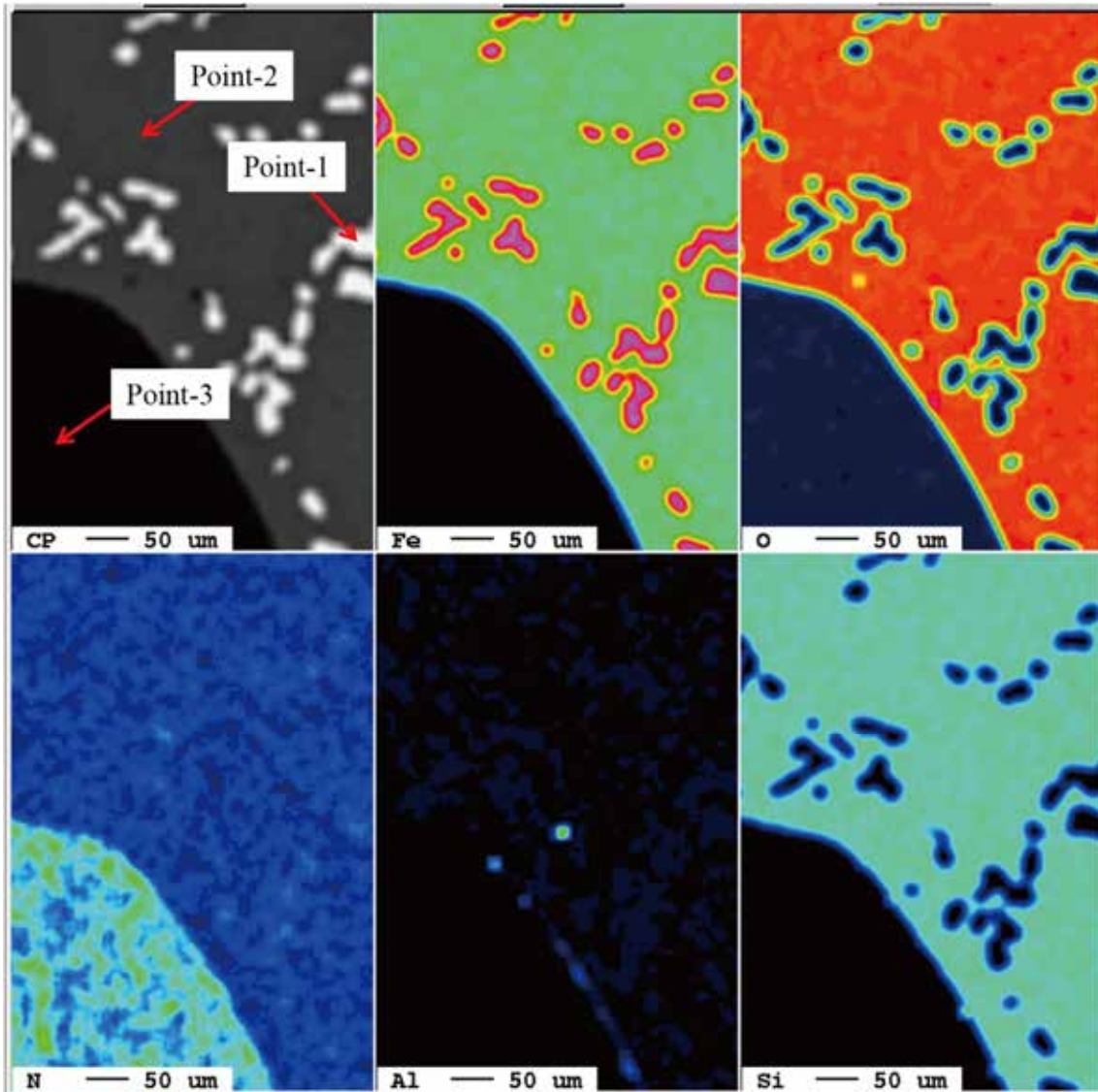


図 12 図 11 で加熱後のヘマタイトの断面の一部の EPMA マッピング  
 (左上の CP (反射電子) 像で示した point1 からは鉄のみ、  
 2 は鉄、酸素、ケイ素、3 からは窒素のみ検出された)

#### 4. 考察

##### 4.1 鉄生成機構

本来化学的にも熱的にも安定な窒化物セラミックスがヘマタイトと接触して加熱するだけで容易に鉄を生成させることは驚くべき現象と思われるが、窒化ホウ素も窒化ケイ素も消費されているので単純な酸化還元や触媒反応とは異なる反応機構が存在すると思われる。TEM による観察結果でヘマタイトとの界面の剥離が 700°C から起きていることから、ここで窒化ホウ素が分解され窒素が気泡を作りながら出ていくと解釈できる。また熱分析からは窒素酸化物がごく微量しか検出されていないのと反応後の固体部分からも窒

素は検出されていないので、窒素がヘマタイトの還元に関与したとは考えにくくほとんど気泡となって外部に放出されたと思われる。仮にヘマタイトが触媒のような役目を果たし窒化ホウ素や窒化ケイ素を分解したと考えれば、残ったホウ素やケイ素は鉄より卑な元素であるためヘマタイトを還元した可能性は十分考えられる。図8は鉄が生成し始めた頃の状態を示していると思われるが、中心に金属光沢を持った物質が浮いており、これが鉄とすれば初期の段階から鉄は浮いていたことになる。すなわち、還元された鉄は窒素の気泡と一緒に上に向かい表面に出たところで固体として析出したと考えれば、融解したヘマタイトの上部で広がったのも理解できる。これらの仮説を確かめる方法としては、窒化銅など分解すると鉄より貴な金属が出てくる物質で同様の実験をすることが考えられるが、いずれにしろ鉄が析出する機構についてはもう少し詳細な検討が必要である。

## 4.2 窒化物の製鉄への利用可能性

窒化物で酸化鉄を還元する際には二酸化炭素の発生は全くない上にアルゴン雰囲気中とはいえ 1150℃以上に保持すれば容易に鉄ができる。一方前項で立てた仮説通りなら、ホウ素やケイ素の単体を使って還元すれば良いように思えるが、どちらも単体を用意することも保管も容易でなく、窒化物にすれば雨ざらしでも長期保存が可能と思われる。また鉄は Ar 雰囲気中とはいえ容易に作れるので窒化物製作のコスト削減が進めば製鉄原料としての可能性が出てくる。また水素製鉄でも言われているが熱源を別途用意しなければならないのと不純物を含むような実際の鉄鉱石あるいはそれを模した物質では実験していないので、それらがどのように鉄の生成に影響するか確かめるのは今後の課題である。他に著名な窒化物としては窒化アルミニウムや窒化ガリウムがあるが、窒化アルミニウムはそれほど安定な物質では無く、窒化ガリウムはガリウム自体がレアメタルということで実験の対象にはしなかった。また対照実験として坩堝で使っていたアルミナ坩堝にヘマタイトだけ入れて加熱してみたが、1425℃で6時間放置しても鉄の析出は認められなかった。ただし、強磁性化は認められなかったものの色調が黒化したためウスタイトになっている可能性もあり、時間をかければ鉄が出来る可能性が排除されたわけでは無い。

## 5. 結論

- ①TEM による観察結果から成長速度はかなり遅いが 700℃以上で鉄の析出が認められ、750℃以上ではその成長速度が急激に速まった。
- ②Ar 雰囲気中だが窒化ホウ素とヘマタイトを接触させて概ね 1150℃以上に加熱するだけで鉄が生成した。バルクでは目視で十分確認可能な量の鉄の生成を確認した。
- ③窒化ケイ素を使ってもバルクの実験でヘマタイトを還元して鉄を析出させることを確認した。
- ④熱分析の結果を含めて窒素は還元に関与した証拠は出なかったが、一方窒化ホウ素窒化ケイ素どちらも鉄を生成させているので何らかの影響を与えた可能性は否定でき



ない。

※なお特許申請を検討中のため本報告書では公表は差し控えるが、電子線の関与無しに酸化鉄を還元し、さらに二酸化炭素排出量の大幅削減に資すると思われ、窒化物セラミックスより安価な物質を他にも数種見つけており、できれば今後も研究を継続したいと考えている。

## 謝辞

本研究は JFE21 世紀財団の助成により遂行したほか、国立研究開発法人物質・材料研究機構の多くの方々、木村隆様、鈴木達様、高森晋様、技術開発・共用部門の方々（西宮ゆき様、西尾満章様、中里浩二様）ありがとうございました。