

令和 4 年 6 月 23 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K12409

研究課題名(和文)炭素を含まない固体化合物を還元剤に使用する新製鉄法

研究課題名(英文)The new iron-making method using carbon-free solid compound

研究代表者

石川 信博 (ISHIKAWA, Nobuhiro)

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

研究者番号：00370312

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000 円

研究成果の概要(和文)：本研究では炭素を含まない物質を使って二酸化炭素を発生させない製鉄法を開発することを目標とし、鉄を析出させる際に直接反応から二酸化炭素を発生させない物質を見いだすことに成功した。実際には、窒化ホウ素、窒化ケイ素で酸化鉄と接触させアルゴン雰囲気大気圧中でおおむね1150度以上に保持するだけで鉄を析出させることを見出した。また析出した鉄からはEPMAレベルであるが不純物もほとんど検出されず、生成した量もグラム単位で目視でも確認できるサイズの鉄を得ることができた。窒化物セラミックスで酸化鉄を還元するという熱力学的に奇異も思える現象であるが、他にも窒素を含む有機物でも同様の現象が起きていることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで二酸化炭素を発生させない製鉄法として主に取り組みれていたのは水素を還元剤とするか、二酸化炭素の再利用法の開発であるがいずれも実現に課題が多い。本研究は炭素を含まない物質で酸化鉄の還元を起こす物質を探索することを目的とし、アルゴン雰囲気だが単に酸化鉄と窒化物セラミックスを接触させて一定温度に保つだけでグラム単位の鉄を得ることに成功した。ここから窒素が鍵になると考え窒素を含む有機物でも同様の手法で鉄を得ることに成功した。この結果はバイオマス製鉄の観点からも注目に値する。どれもこれまで全く注目されてこなかった還元剤、現象でありその詳細なメカニズムの解明は今後の課題である。

研究成果の概要(英文)：The goal of this research was to develop an ironmaking process that does not generate carbon dioxide using carbon-free materials, and we succeeded in finding a material that does not generate carbon dioxide from the reduction process of iron oxide. In fact, they found that iron can be precipitated simply by bringing boron nitride and silicon nitride into contact with iron oxide and keeping the temperature above 1150 °C in argon at atmospheric pressure. The precipitated iron contained almost no impurities, even at the EPMA level. The amount of iron produced in grams. The reduction of iron oxide by nitride ceramics is a thermodynamically strange phenomenon, but this led to the discovery that a similar phenomenon also occurs with other organic materials containing nitrogen.

研究分野：材料工学、結晶工学

キーワード：窒化ホウ素 窒化ケイ素 窒素化合物 酸化鉄還元

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

## 1. 研究開始当初の背景

鉄は材料として優れた特性を持つ上に資源リスクも低いため、金属として突出して生産量が多い。またその製錬は原料となる鉄鉱石の主成分である酸化鉄を炭素で還元する反応を使って金属鉄を得ている。この方法は古代人が製鉄を実用化して以来炭素源が木炭から石炭に変わっただけで以下の(1)式で表される反応式を一貫して使い続けてきた。



( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ :ヘマタイトといい鉄鉱石の主成分)しかしこの式からわかるとおり鉄を作れば作るほど二酸化炭素も大量に排出し、現在鉄鋼業界の二酸化炭素排出量は世界全体の排出量の概ね 7-9%を占めると言われている。もちろん以前から二酸化炭素の発生量を削減する研究も行われてきたが、石炭の資源リスクが低いためこれを継続使用しながらより高効率に鉄を作ることによって二酸化炭素の発生量を抑えようとする手法の研究が大半であった。しかし世界の排出量が一向に減らないこともあり、2018年にIPCC(国連気候変動に関する政府間パネル)は2050年までに排出量を実質ゼロにするべきという特別報告を公表し、世界各国もこれに従う方針を表明した。現在主流の炭素を還元剤とした高炉製鉄法では仮に効率 100%で鉄を作れるようになったとしても鉄1トンあたりおよそ 0.6t の二酸化炭素が発生するので、二酸化炭素を全量回収して再資源化しない限りとても実質ゼロにはできない。もちろんその研究も行われているがまだ道半ばである。一方炭素以外の還元剤として注目されているのは水素だが、水素製鉄そのものの技術的課題はもちろん、二酸化炭素を発生させずに安価に大量の水素を製造する方法も開発途上である。他に研究されている二酸化炭素を排出しない製鉄法も課題が多い状態である。

また生産量で日本が世界のトップを競っていた 1990 年代までと異なり、新興国の伸長が目覚ましく、日本の生産量がほぼ横ばいなのにもかかわらず、2019 年時点で中国の生産量は日本の約 10 倍となり、他国の追い上げも激しい。すなわち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も著しく増大してきた。こういう地域には低効率な小型高炉が数多く存在しており、置き換えるとなれば日本にあるような大型高炉より手軽で将来日本が取り残される可能性が無いわけではない。この観点からも従来の概念にとらわれない革新的な製鉄法の開発が求められてると言える。

## 2. 研究の目的

研究代表者らはこれまでに透過電子顕微鏡内その場観察法をきっかけに、炭素を含まない酸化物で酸化鉄を還元する機能を持つ物質の存在を見いだしてきた。実際シリカ( $\text{SiO}_2$ )、アルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )などで鉄の生成を確認、これらの物質はいずれも鉄を析出させる素反応では二酸化炭素が発生しない。したがってこれらの物質はもちろん、ほかにも二酸化炭素の発生を伴わずに酸化鉄を還元する物質を探索し、実際の製鉄に適用可能になるような条件の開発をはかることを目的とした。

## 3. 研究の方法

本研究の先行研究では TEM 内その場観察をきっかけにして、酸化鉄を還元する炭素を含まない酸化物セラミックスを複数見出した。この現象は酸化物を酸化物で還元するという熱力学的に考えにくい現象だが一方で他のセラミックスでも鉄を析出させる可能性があるとも考えられたため、酸化物の次によく知られていて炭素を含まないセラミックスとして窒化物につい

でも同様の実験を行った。後述するが窒化物セラミックスではバルクでも容易に鉄が得られたため、さらに多くの窒素を含む種々の物質について酸化鉄の還元について調べた。

#### 4．研究成果

##### ( 1 ) 窒化ホウ素とヘマタイトを加熱した結果

図 1 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アルゴン雰囲気中大気圧で 1175 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 2 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。またこれを EPMA で分析した結果金属光沢を持つ範囲はほぼ純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。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。さらに熱分析も行ってみた結果が DTA 曲線では 1117 で大きく落ち込んでいることで融解したことを確認し、また発生したガス的大半が酸素と窒素であることを確認した。これらの結果から概ね 1150 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。

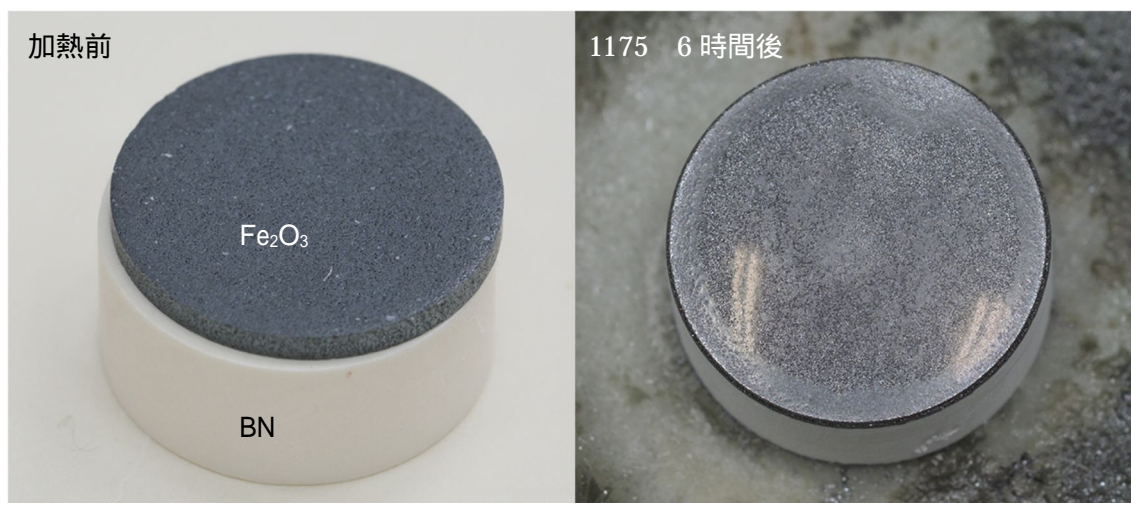


図 1 窒化ホウ素の上にヘマタイトのロッドを乗せて 1175 で 6 時間保持した前後の写真。ロッドの直径は 10mm。



図 2 図 1 の試料の加熱後の断面写真

##### ( 2 ) 窒化ケイ素とヘマタイトを加熱した結果



窒化ホウ素が容易に鉄を析出させるのは当該物質特有の特徴を確認するため、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 3 は 1375 で 0.5 時間保持した試料である。ヘマタイトと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 4 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 相構造であることが判明した。これも EPMA で分析した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 3 窒化ケイ素ロッド上にヘマタイトのロッドを乗せて 1375 で 0.5 時間保持した前後の写真。なお窒化ケイ素は直径 20mm、ヘマタイトは直径 10mm。

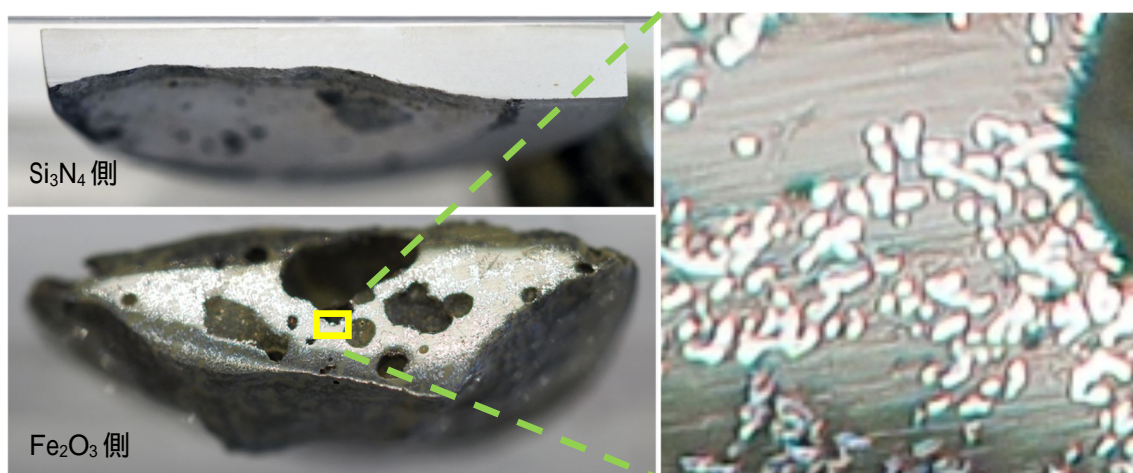


図 4 図 3 の加熱後の試料の断面。ヘマタイトの内部は金属光沢を持つ物質で覆われた。右図はヘマタイトの四角の枠の部分拡大した写真。白い微小粒子と灰色部の 2 相構造となった。

### (3) 鉄生成機構についての考察

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、同時に本来化学的にも熱的にも安定とされてきた窒化ホウ素や窒化ケイ素もほぼ同時に分解したことも示している。実際熱分析で検出された気体の

大半は窒素であった。ではどちらが先に分解すればこの反応の説明がつくか考えてみた。まずヘマタイトが還元されて鉄と酸素になった場合だが、どちらかが窒素を引きはがすとするとこれも容易ではないように思える。一方窒化物が先に分解するとホウ素やケイ素が出てくることになるがこの2種はどちらも鉄より卑な元素なのでヘマタイトを還元した可能性は十分考えられる。まだ仮説の段階だが、ヘマタイトが触媒のような役目をはたして窒化物を分解し、単体となったホウ素やケイ素がヘマタイトを還元したとすれば、この現象の説明はつく。

#### (4) 窒化物の製鉄への利用可能性の検討

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雰囲気中とはいえこのような現象が見つかること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、強磁性化はみとめられなかったものの色調が黒化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) 有機系窒化物の利用可能性

窒化物セラミックスによって新たな還元剤の可能性を見出したが、窒素が何らかの役割を果たすのであればほかの窒化物でも鉄を生成させる可能性があることになる。実際アンモニアはすでに水素源の一つとして注目されており、製鉄原料としての研究もおこなわれているが、研究代表者らはさらに窒素を含む物質として有機化合物にも注目していくつか物質でヘマタイトと加熱することで鉄を析出させることに成功した。これについては特許申請も検討中のため詳細の公表は控えるが、バイオマスや食品ロスなどへの応用も期待できるためさらに研究を継続したいと考えている。

#### 謝辞

本研究は科学研究費補助金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。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 N.Ishikawa, T.Mitsui, M.Takeguchi and M.Mitsuishi	4. 巻 26
2. 論文標題 In-situ observation of the interaction silicon and hematite	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J.Surface Analysis	6. 最初と最後の頁 144-145
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 1件／うち国際学会 1件）

1. 発表者名 石川 信博、三井 正、竹口 雅樹、三石 和貴
2. 発表標題 二酸化炭素が発生しない条件でのヘマタイト、シリカ、ライム混合試料からの鉄析出のその場観察
3. 学会等名 日本鉄鋼協会2020年春季講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 石川 信博、三井 正、竹口 雅樹、三石 和貴
2. 発表標題 SiO <sub>2</sub> 膜付けFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、CaO重ね合わせ試料からの鉄生成その場観察
3. 学会等名 日本顕微鏡学会2020年講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 石川 信博、三井 正、木村隆、竹口 雅樹、三石 和貴
2. 発表標題 窒化ホウ素(BN)と混合した酸化鉄からの鉄生成
3. 学会等名 NIMS先端計測シンポジウム2021
4. 発表年 2021年

1．発表者名 石川信博 三井正 竹口雅樹 三石和貴
2．発表標題 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> と Si との反応によるシリサイドの生成過程のその場観察
3．学会等名 日本顕微鏡学会第75回学術講演会
4．発表年 2019年

1．発表者名 N.Ishikawa, T.Mitsui, M.Takeguchi and M.Mitsuishi
2．発表標題 In-situ observation of the interaction silicon and hematite
3．学会等名 8th International Symposium on Practical Surface Analysis (国際学会)
4．発表年 2019年

1．発表者名 石川信博
2．発表標題 TEMによるヘマタイトからの鉄析出現象の解析
3．学会等名 日本実験力学会 マテリアル反応工学分科会(招待) (招待講演)
4．発表年 2022年

1．発表者名 石川 信博、三井 正、木村隆、竹口 雅樹、三石 和貴
2．発表標題 窒化物によるヘマタイトからの鉄析出現象の解析
3．学会等名 日本鉄鋼協会2021年秋季講演大会
4．発表年 2021年

1．発表者名 石川 信博、三井 正、木村隆、竹口 雅樹、三石 和貴
2．発表標題 窒化物セラミックスを使った酸化鉄還元反応その場観察
3．学会等名 応用物理学会2021年秋期講演大会
4．発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6．研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	渡邉 義見  (WATANABE Yoshimi)  (50231014)	名古屋工業大学・工学（系）研究科（研究院）・教授   (13903)	
研究 分担者	三井 正  (MITSUI Tadashi)  (90343863)	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   (82108)	

7．科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8．本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------