

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 21 日現在

機関番号：82108

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2015

課題番号：25550075

研究課題名(和文)還元剤フリー製鉄法

研究課題名(英文)Reducing Agent Free Ironmaking

研究代表者

石川 信博(NOBUHIRO, ISHIKAWA)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・先端的共通技術部門・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) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：これまでの製鉄法は石炭すなわち炭素によって鉄鉱石を還元していたため鉄を作れば作るほど炭酸ガスを生成し、この排出をいかに削減するかが鉄鋼業界に課せられた重大な課題の一つであった。研究代表者らは透過電子顕微鏡その場観察法により、シリカ(SiO₂)が電子線照射のアシストを必要とするものの鉄鉱石の主成分で最も安定な酸化鉄であるヘマタイト(Fe₂O₃)を還元し、鉄を析出させる性質があることを見いだした。もしこれを将来製鉄に利用することができれば反応過程で炭酸ガスを全く発生しない製鉄法につながる可能性を示すことができた。他にもいくつか炭素を含まないセラミックスがヘマタイトを還元することを見いだした。

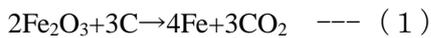
研究成果の概要(英文)：The carbon dioxide in the iron and steel industries accounts for about 5% of the total world emission because of the use of coal as reductant, heat source, carburization and so on. Most of research projects for reduction of carbon dioxide are still depend on the carbon as reductant and it is difficult to reduce much amount of emission. Recently we found that several kinds of ceramics which do not include carbon could reduce iron-oxide with in-situ electron microscopy. Some of reactions were promoted by high energy electron irradiation. The observation of these reactions enabled by the development of the way of specimen preparation. These reaction systems do not generate carbon dioxide and these results are expected to apply for low carbon dioxide emission iron-making process.

研究分野：材料工学

キーワード：製鉄 電子顕微鏡内その場観察 シリカ ヘマタイト 還元 電子線照射

1. 研究開始当初の背景

鉄は主として高炉で鉄鉱石(=酸化鉄)を石炭(=炭素)で還元することで得ており、鉄鉱石の主成分はヘマタイト(Fe_2O_3)であり、石炭の主成分は炭素であるため鉄を作る工程は下記のように単純な化学反応式で現される。



また鉄鉱石や石炭は他の金属と異なり現状では非常に純度の高い鉱石を多量に利用できるため低コストで製造可能である。これと工業的な利用しやすさも加味されて現在全世界で粗鋼生産量では年間約15億トン、日本だけでも1億トン生産されている、これは金属の中でも突出して多い。しかし(1)式でわかるとおり鉄を作れば同時に炭酸ガスが生成し、この反応だけで日本国内だけで年間6千万トンの炭酸ガスが生成することになる。実際には日本国内での炭酸ガス排出量のうち約15%は鉄鋼業界で占めるとされている。言うまでも無く炭酸ガスは温暖化の元凶の一つとされていて、当然これを削減するための研究も数多く行われている。しかし前述の通り鉄は安く大量に作れることが宿命づけられているため、製鉄法に関する研究のほとんどが石炭の継続使用を前提にしている。一方で石炭に頼る限り大幅な削減は不可能である。将来的な温暖化抑制には世界の平均気温上昇を 2°C 以下に抑えるとしてもIPCC(気候変動に関する政府間パネル)の報告では2100年までに炭酸ガス排出量をゼロにしなければならないとしている。つまりこれ自体に法的拘束力は無いとしても、人工光合成など炭酸ガスを分解再利用する技術が実用化されない限り石炭を使った製鉄はできないと言われているのと同じである。

ところで研究代表者は炭素による酸化

鉄還元過程を透過電子顕微鏡(TEM)その場観察するための試料作製法を開発し関連する研究を行ってきた。(MICROSCOPY and MICROANALYSIS, vol.16(2010), pp.352-353 他)。その過程で最近、ヘマタイトと電解鉄とシリカ(SiO_2)の混合物からウスタイト(FeO)を精製する際に第2相として析出したファイヤライト(Fe_2SO_4)は電子線の照射により他の還元剤や添加物を一切使用せずに $400-700$ 度に保持するのみで鉄を析出させることを見いだした(世界製鉄会議(ICSTI12), 2012年10月17日発表)。TEM観察は原子レベルの高い分解能を持ちつつ動的な観察ができる一方、実験に供する試料が小型で真空下での実験と特殊な実験環境で観察を行うので、バルク試料

カニズムを詳細に調べれば、還元剤として炭素を使用しない製鉄法に結びつく研究が可能ではないかと考え本課題を申請するに至った。

2. 研究の目的

通常の研究開発は大きな物からより小型化、コンパクトにしていくことで原料、エネルギーの消費を削減してきているのが主流であり、TEMは一般的に、何らかの反応、物理的性質をバルクで見つけておいてその原因がミクロの世界でどのような構造や現象として現れるか調べるために使われることが多い。本研究はその逆で、TEM内というミクロな世界で起こった現象をきっかけにバルクへ広げ最終的に実用につなげたいという目標を持っている。そもそもバルクで実験している限りおそらく見つけられなかったと思われる現象をきっかけにしている。なぜなら反応の進行速度もスケールもせいぜい μm オーダーの世界で起きている反応を見ているため、バルクで同じ実験をしても何も起きないように見えてしまう可能性があるからである。研究代表者

の視点から見ると、鉄鉱石をただ加熱するだけでも微量ではあろうが鉄が析出する可能性があると考えている。鉄鉱石にはシリカ以外にも多種多様な不純物が存在するため現象が複雑になり、こういった変化が起きても簡単に説明がつかないことも理由の一つであろうが、ミクロの視点からの鉄鉱石に関する研究があまり行われてこなかったことも鉄の析出といった報告が少ない原因の一つではないかと考えている。また研究代表者が見いだした現象は、TEM 内という特殊な環境内の出来事に過ぎないという意見もあるが、どのような条件にせよある現象が起きることが見いだせなければ何も始まらない。本研究遂行のポイントはこちらからより効率的に現象を起こさせるための必要な条件を確立していくことである。本研究で取り上げる材料以外にも、一定成分の組み合わせによって更に環境負荷の低い方法での鉄の生産法の開発につながる可能性が期待できるが、それは今後の研究課題として検討していくこととする。

3. 研究の方法

まず TEM 内で確実に鉄が析出する条件を見つける。将来製鉄に応用することを考慮すると、酸化鉄中最も安定な構造であり鉄鉱石の主成分でもあるヘマタイトから鉄が析出する反応を起こすことを考える必要がある。そこでこれまでの研究で見つけたファイヤライトはその組成からヘマタイトとシリカの混合物と見なし、ヘマタイトとシリカの混合物から鉄を析出させられるかどうか確認することとした。単純に考えれば両者の粉末を混合すれば良いが加熱その場観察をおこなうことが可能な試料はこの方法で作製するのは非常に困難なため、最初はロッド状のヘマタイト（ヘマタイトにはいくつかの型があるが実験では最も安定で存在比率の高い α -ヘマタイトを使用している。とシリカ両者から TEM 試料を別々に作製し重

ね合わせることで両者の接点を確保することとした。その模式図を図 1 に示す。加熱ホルダーはプロトチップ社製 ADURO ホルダーを使用した。また後述するが研究の進展に伴って取り扱う試料によっては電子線が

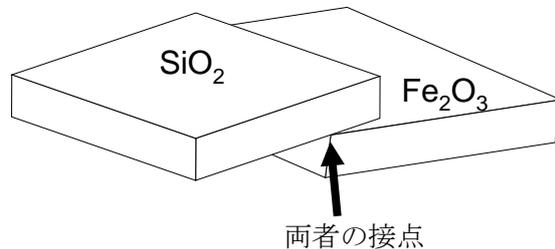


図 1 2 枚重ね合わせ試料の模式図。

無くとも鉄が析出する可能性が出てきたため、シリカを CVD で蒸着した試料も一部用いた。このタイプの試料なら面で接触部分を確保できるため一見実験には有利なように思えるが、界面に電子線が当たるような方向に試料を作製することがきわめて困難なため、界面を傾斜させて試料を作製するか、最初から電子線の効果を考慮しない場合用の試料として断面方向の観察用に試料も作製した。その界面を 30-40° 程度傾斜させた試料の模式図を図 2 に示す。

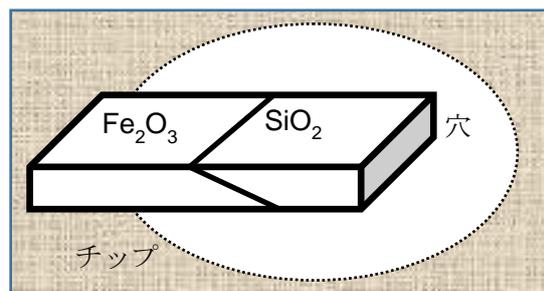


図 2 シリカを蒸着して界面を傾斜させ研磨した試料の模式図。

また大気中のみの条件であるが簡易な電気炉が確保できたため、バルクでも同様の加熱実験を一部始めることとした。この場合は試料の調合などを厳密に行う設備が無いため、粉末を混合した物を使用している。また電子線照射を考慮する実験をバルクで行おうとすると高圧電源と加熱炉を組み合

わせた装置を作らねばならない。このような実験装置は市販されておらず、予算的に困難なため、今後の課題とした。

4. 研究成果

(1) シリカによるヘマタイト還元

図3は電子線を一定領域に照射しながらヘマタイトとシリカを重ね合わせて置いた試料を摂氏600度に保持して観察した結果である。継続して観察する場所を探している間に析出が始まってしまったため、途中からの観察になっているが、画像を出している限り、その周辺のどこから析出が始まるかわからないため、析出の開始から逃さず観察するのはきわめて困難である。しかしこれは観察テクニックになるので今後も習熟につとめることとする。ここでの析出は全てヘマタイト試料のエッジから始まっており、右側の写真は左側の写真の約30分後のもので途中でいくつもの析出、合体を繰り返し最後に1 μm 程度まで成長した。シリカとの接触、電子線照射の両方の条件が相まって析出が始まることが判明した。また、冷却後析出物をEDS(エネルギー分散型X線分光法)で分析した結果ほぼ鉄しか検出されなかった。

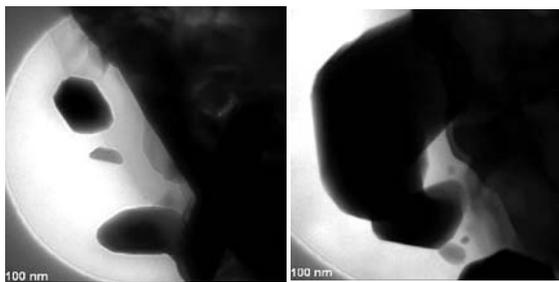


図3 シリカとヘマタイトの接点からの析出を時間経過で追跡、右の写真は左の約30分後。

尚、電子線の加速電圧を下げて、SEMを使い20kVで電子線照射しながらのその場観察も行った結果、この場合単位面積あたりの照射線量を比較できていないが、所要

時間は伸びたもののここでも鉄の析出が認められた。尚シリコンも実験後検出されなかったため揮発性のSiO₂が発生して蒸発したのではと思われる。

(2) 窒化珪素とヘマタイトの反応

しかしここまでウスタイトを含めて一連の実験で不思議なのは、試料台すなわちチップと接触していると思われる部分でも鉄の析出が起きていることであった。この部分は通常観察しないため電子線は照射されない。もちろん調整や観察部位を決める際にその場所を見ることもあるが、そうだとすも極めて少量の電子線しか照射していないことになる。そこでその接触部分に注目して観察を行った。その場観察のため画像記録に必要な電子線は照射しているが極力線量を落として800°Cで録画した結果からキャプチャーした物が図4である。この2枚の写真はビデオ1コマ以内の瞬時に起こった現象を捉えている。つまりここでの析出はヘマタイトのエッジを中心に瞬時に

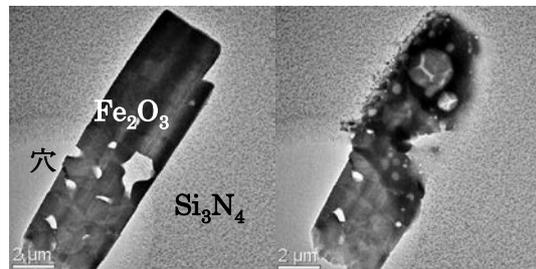


図4 試料台とヘマタイトの反応、左右の写真の時間差はビデオ一コマ以内。

起こることが判明、析出物は細かい黒点だがこれらはその後ゆっくり成長し、分析した結果やはり鉄であった。この試料台の成分をプロトチップ社に問い合わせたところ窒化ケイ素(Si₃N₄)とのことだった。この場合いわゆる企業秘密が含まれている可能性もあるので、試薬の窒化ケイ素を購入し、同様の実験を行うこととした。図5にその結果を示す。この写真は800度に保持した結果で図4のような急速な反応は起きな

ったがヘマタイトと窒化ケイ素の重なり合った部分のみ反応し最終的に液滴のような析出物に変化した。この析出物は分析の結果ファイヤライトであり、その周辺にシリカを形成した。またこの後鉄への変化などは認められることは無かったが電子線を照

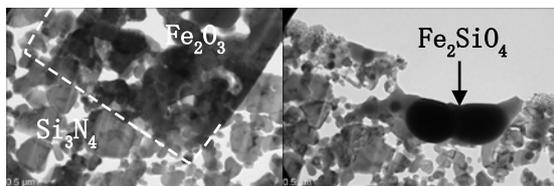


図5 ヘマタイトと窒化ケイ素の接点からの反応を時間経過で追跡、右の写真は左の約170分後。

射すると容易に鉄に変化した。

(3) 電子線照射密度最少の条件でのヘマタイトとシリカの反応

一部の試料について並行して簡易な電気炉を使って大気中ではあるが1100°Cで加熱実験を行った。その結果色、X線回折などの測定など若干ではあるが組織の変化をうかがわせる結果が出たため、窒化ケイ素の場合同様に電子線の照射線量をビデオ録画可能な最少の条件にして実験を行った。尚この実験では電子線の照射効果を調べた。ここでは図2のようにシリカをCVDで膜付けした試料を使用した、このタイプの試料を使用した理由は試料作製技術が向上して傾斜界面なら作製可能となったためである。

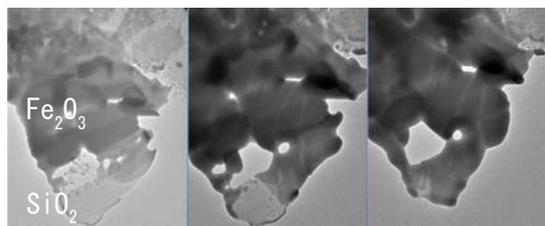


図6 シリカ膜付けして800°Cに保持した変化。左の写真からの経過時間はそれぞれ170秒後、290秒後。

図6はその試料を800°Cに保持した時間

経過を録画したビデオからキャプチャーした画像である。実際は800°Cに到達する前から反応が始まってしまったため、シリカの膜が一部ヘマタイトに侵略されたような状況になっている、その後290秒後にはシリカ膜全域がヘマタイトと合体した。このあとは反応が進行しなくなり、後に分析したところこの部分はファイヤライトであった。またシリカがヘマタイト側に拡散した形跡は確認できなかった。窒化ケイ素とは出発物質が異なるものの、窒化ケイ素を使った場合と同様の最終物質となった。しかもその後この部分に電子線を絞って照射すると鉄の析出が認められた。図7は図6でもともとシリカが存在してファイヤライトに変化したところに部分的に600度に保持しながら電子線を照射した写真で右の写真は左から約2分後である。である。結局ファイヤライトを形成すれば電子線の照射は必要だが容易に鉄が析出することが判明し、同時にシリコンも無くなった。すなわち窒化ケイ素もシリカも電子線の影響を最小にするとファイヤライトを形成し、その後は電子線により鉄を析出させることが判明した。またこのときシリコンも無くなっており、酸素と結合して揮発性の一酸化ケイ素

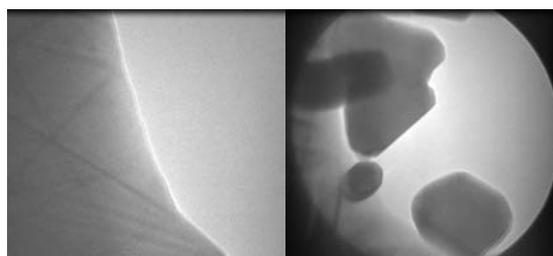


図7 図6の試料でファイヤライトとなった場所の一部を600度で電子線を照射した経過を観察。右の写真は電子線照射を始めて左の写真から2分後の状態。

が形成した可能性を示していた。この反応のメカニズムについてはまだ判明しておらず今後も詳細に調査する。

(4) まとめ

これまでには主にヘマタイトの還元現象に注目して実験を行ってきたが、ほかにセラミックス同士を接触させて加熱すると互いに分解し合って一部の構成原子を単体として析出させる現象をすでにいくつも見つけており、研究代表者は高温下でセラミックス同士を接触させれば種類を問わず分解し合ってしまう可能性も視野に入れて実験を始めている。本課題の研究期間ではここまでしかできなかったが、これらの結果をバルクでも再現できれば製鉄だけでなく多種多様な鉱物から金属を簡単に製錬する手法の開発につながることを期待できる。

ヘマタイトとシリカに立ち戻るとシリカはスラグの主成分であり、資源としては地球表面に無尽蔵に存在するのでこれが製鉄に応用できれば炭酸ガス排出量の大幅削減につながることを期待できる。しかし本研究代表者の手法がベストでは無いにしても、現状で石炭を使用しない製鉄法を研究している研究者は世界でも数名しかおらず、ほとんどの製鉄専門家は最初に述べたようなIPCCの警告を真摯に受け止めていない可能性がある。その点も考慮し微力ながら今後も啓蒙活動も含めて石炭に頼らない製鉄の研究に邁進したいと考えている。

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2件)

①石川信博 木村隆 竹口雅樹 相澤卓也 稲見隆 「TEM内外におけるシリカとヘマタイトの反応解析」材料とプロセス 査読有 vol29(2016), pp226

② N.Ishikawa, T.Kimura, M.Takeguchi and T.Inami, "In-situ observation of Fe precipitation from Fe₂O₃ by Si based ceramics in TEM", Proceeding of the Asia Steel Conference 2015, 査読無 pp236-237

[学会発表] (計7件)

① N.Ishikawa, T.Kimura, M.Takeguchi, T.Aizawa and T.Inami, "Reduction of hematite by ceramics in TEM", The 2nd East-Asia Microscopy Conference (2015/11/24-27)「姫路商工会議所(兵庫県姫路市)」

② N.Ishikawa, T.Kimura, M.Takeguchi and T.Inami, "In-situ observation of iron oxide reduction by ceramics without making carbon dioxide"12th International Conference on Ecomaterials (2015/11-8/12)「台南(中華民国)」

③石川信博 木村隆 竹口雅樹 稲見隆「シリコン系化合物とヘマタイトの反応解析」日本鉄鋼協会第170秋季講演大会(2015/9/16-18)「九州大学(福岡県福岡市)」

④石川信博 木村隆 竹口雅樹 稲見隆「電子線照射下でのシリコン基化合物による酸化鉄還元」日本顕微鏡学会第71回学術講演会(2015/5/13-15)「京都国際会館(京都府京都市)」

⑤石川信博 竹口雅樹 水谷拓人 稲見隆「窒化ケイ素によるヘマタイト還元その場観察」鉄鋼協会第169回春季講演大会(2015/3/20-22)「東京大学(東京都目黒区)」

⑥石川信博 木村隆 竹口雅樹 水谷拓人 稲見隆「その場観察を利用したセラミックスによるヘマタイト還元解析」2014年度実用表面分析講演会(2014/10/27-28)「御殿場高原時之栖(静岡県御殿場市)」

⑦ N.Ishikawa, T.Kimura, M.Takeguchi, D.Kurokawa and T.Inami, "In-situ observation of Fe precipitation from Fe₂O₃ by SiO₂ and electron irradiation", The 18th International Microscopy Congress (2014/9-7-12)「プラハ(チェコ共和国)」

6. 研究組織

(1) 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
先端的共通技術部門 主任研究員
研究者番号：00370312

(2) 研究分担者

稲見 隆 (INAMI, Takashi)
茨城大学工学部 准教授
研究者番号：20091853

(3) 研究分担者

渡邊 義見 (WATANABE, Yoshimi)
名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)
教授
研究者番号：50231014