



# 私の論文

／ 今振り返ってみて、行間にこめた思い、エピソード

## 鋼のスラグ精錬原理のシリコン脱ボロンプロセス開発への展開\*

Introduction to the Principles of Slag Refining of Steel in the Process Development of Boron Removal from Silicon

森田一樹  
Kazuki Morita

東京大学  
大学院工学系研究科  
マテリアル工学専攻 教授

### 1 はじめに

昨年3月に、ISIJ International Vol.49 (2009), No.6に掲載された論文「Removal of Boron from Molten Silicon Using CaO-SiO<sub>2</sub> Based Slags」<sup>1)</sup>の著者として卓越論文賞を授かった。多くの被引用数が評価されたのは大変光栄であり、このたび当該受賞論文について寄稿する機会をいただいた。掲載後12年も経つと、状況も変化し、内容は新鮮みを失っているが、研究当時を振り返り、その後の本研究結果の効用や関連研究の展開を以下に纏める。

### 2 論文執筆時の研究背景

本論文は、太陽電池用シリコンの精製プロセスの開発に、鋼のスラグ精錬において洗練された考え方を持ち込んだもので、特に目新しいものではないが、その後のシリコンのスラグ精製プロセス研究開発において方向性を明示するものとなった。鋼中の除去すべき典型的な元素としてS, Pが挙げられるが、シリコンの場合は偏析係数の値が大きいため凝固精製で除去できないP, Bである。金属シリコンを出発原料として太陽電池用に精製する場合、NEDO 溶融精製法<sup>2,3)</sup>に見られるように、脱Pには真空精製、脱Bには水蒸気添加プラズマ処理あるいはスラグ処理などによるプロセスが開発されてきた。当時はまだシリコンやその精製除去される不純物の熱力学データが不十分であり、スラグ処理においては、鈴木ら<sup>4)</sup>のように、Bの平衡分配の報告はあったものの、スラグ

メタル界面の酸素分圧が十分評価できておらず、熱力学解析によるプロセス改善へのフィードバックには検討の余地が残されていた。

### 3 本研究の概要ともたらした効果

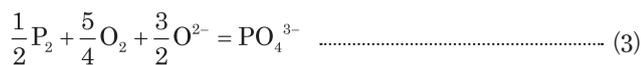
スラグによる鋼の精錬反応の代表に、還元による脱硫反応と酸化による脱リン反応がある。実際の鉄鋼精錬プロセスで重要なのは、スラゲーメタル間の分配比、それにより低減される鋼中の不純物濃度であるが、スラグ中の不純物濃度の熱力学的性質と、スラゲーメタル界面の酸素分圧、溶鋼中不純物の熱力学的性質を所望の温度で評価できれば、(現実とは乖離した仮定ではあるものの) 均一系内の平衡を想定した精錬限界は予測可能である。よく知られているのがキャパシティーであり、単位酸素分圧、不純物の単位分圧(活量)あたりのスラグの不純物吸収能として評価され、SおよびPにおいては、それぞれ、サルファイドキャパシティー、フォスフェイトキャパシティーとして、式(1)および式(3)の反応に基づく式(2)および式(4)として定義されている<sup>5)</sup>。ここで( )はスラグ中の濃度、*p*は分圧を表す。



$$C_{S^{2-}} = (\text{mass}\%S^{2-}) \frac{p_{O_2}^{1/2}}{p_{S_2}^{1/2}} \dots\dots\dots (2)$$

\* [今回の対象論文]

Leandro Augusto Viana TEIXEIRA, 森田一樹：「Removal of Boron from Molten Silicon Using CaO-SiO<sub>2</sub> Based Slags」, ISIJ International, Vol.49(2009), No. 6, pp.783-787 (第2回卓越論文賞受賞)



$$C_{PO_4^{3-}} = \frac{(\text{mass}\%PO_4^{3-})}{P_{P_2}^{1/2} P_{O_2}^{5/4}} \dots\dots\dots (4)$$

同様の考え方で他の元素についてもスラグの吸収能としてキャパシティーを定義できる。

本論文では、同一号に連報として掲載された「Behavior and State of Boron in CaO-SiO<sub>2</sub> Slags during Refining of Solar Grade Silicon」<sup>6)</sup>でのスラグ中のB存在形態の解明とともに、溶融シリコンとCaO-SiO<sub>2</sub>系をベースとしたスラグの間の平衡B分配比を評価することを一義とし、まず、Fig.1に示すように同分配比がスラグ組成(塩基度:CaO/SiO<sub>2</sub>比)に大きく依存することを明らかにした。さらに、熱力学考察として種々の組成の同スラグB吸収能として式(5)の反応に基づく式(6)により定義されるボレートキャパシティーの評価を行った。



$$C_{BO_3^{3-}} = \frac{(\text{mass}\%BO_3^{3-})}{\alpha_B P_{O_2}^{3/4}} \dots\dots\dots (6)$$

スラグのキャパシティー測定では、系の酸素分圧を雰囲気的气体で制御したり、実験後の平衡するメタル相中の酸素濃度

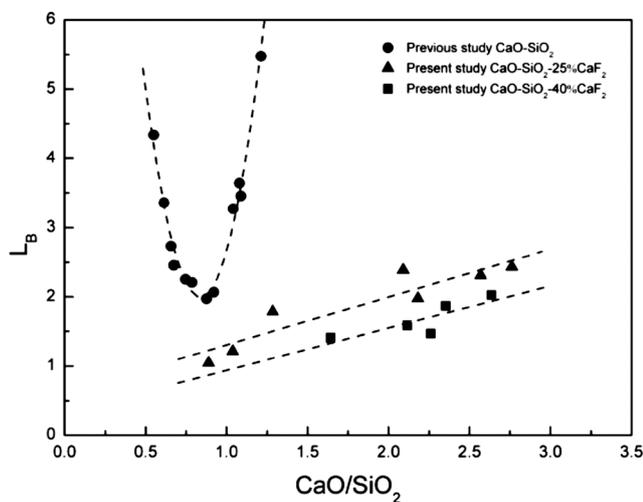


Fig.1 Boron partition ratio between the slag and the silicon phase for silicate slags as a function of the final basicity of the slag equilibrated at 1823 K<sup>1)</sup>.

から評価するなどの手法がいわゆる*p*<sub>O<sub>2</sub></sub>を定める常套手段であるが、本研究でスラゲーシリコン界面の平衡酸素分圧は鉄鋼精錬を想定した場合より低く、シリコン(Si)とスラグ中SiO<sub>2</sub>の活量により規定された酸素分圧として評価するのが妥当と考えられた。製鋼反応でいえば、溶鋼(Fe)とスラグ中FeOの活量で界面酸素分圧が定まるという考え方と同じである。そのためには、実験組成の溶融スラグ中のSiO<sub>2</sub>の活量を評価することが肝要である。

本実験で測定する平衡分配比が直接的な実験データであるのに対し、キャパシティーについてはシリコン中Bの熱力学的性質および溶融スラグ中SiO<sub>2</sub>の活量を用いるという点で、それぞれの誤差が含まれているものの、溶鋼など他の金属と同スラグのBの平衡分配を予測するには十分な普遍的な知見である。

特にスラグ精製プロセスによる脱Bについては、NTNU(ノルウェー科学技術大学)のTangstad教授のグループでCaO-SiO<sub>2</sub>系をベースとした平衡測定も行われ、Bの分配比がスラグ組成(塩基度)依存性を示さないという我々の結果と異なる結果が報告された<sup>7)</sup>。著者らとの相互の訪問による検証や議論も行われたものの、残念ながら平行線のままであり、紙上での“データが合わない”という評価が引用数の一部を占めているのはやや複雑な感がある。

## 4 合金溶媒を用いた低温凝固精製法への適用

一方、当研究室では溶融シリコン合金溶媒を用いて凝固精製(固体シリコンを凝固析出)する手法を提案し、Si-Al系溶媒では、従来凝固精製で除去できないPやBの精製の可能性を明らかにしていた<sup>8,9)</sup>。しかし、凝固プロセスの改善を念頭に溶媒を模索していたところ、全く凝固精製効果の無い、すなわち液相の中でBが不安定である(Bの活量係数が大きい)Si-Sn系溶媒<sup>10)</sup>に出会い、そこにスラグ処理を組み合わせることで、効率的にBを除去するプロセスの提案を行った。実際に本研究で報告したスラグによる脱Bを試みた結果、合金中のSiの活量が低下することによりSi-SiO<sub>2</sub>で制御されるスラゲーメタル界面の酸素分圧が上昇することも相まって、Fig.2に示すようにSn濃度の増加とともに分配比は上昇し、1程度であったB分配比が200に達した<sup>11)</sup>。従来のスラグ処理によるシリコンの脱Bでは、分配比が一桁であったため複数回の処理を必要としたが、組み合わせの方法により1度のスラグ処理で効果的な脱Bの可能性が示された。

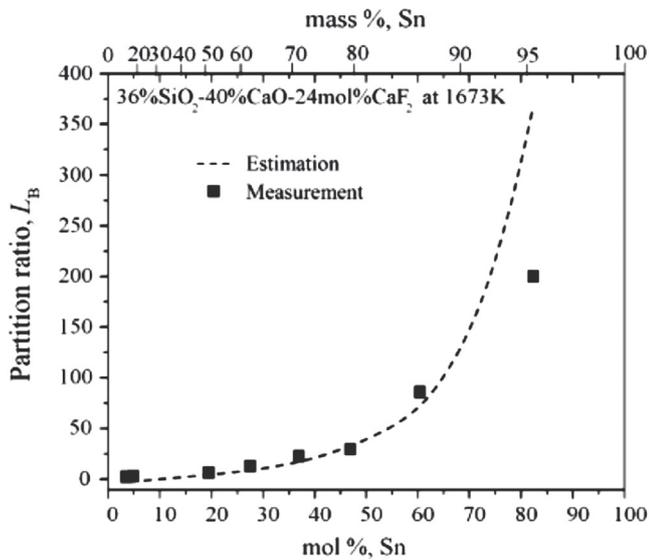


Fig.2 Relationship between partition ratio of B and Sn content of Si-Sn melt at 1673K (1400°C) <sup>11)</sup>.

## 5 おわりに

本論文および前報<sup>6)</sup>はともに第一著者のTeixeira君が2年間の修士課程在籍中に行った研究成果である。「シリコン精製の研究がしたい」と本国の金属シリコンメーカーを辞めてブラジルから来日し、楽しく粉骨砕身した姿勢にはあらためて敬意を表したい。

過去10年あまり、シリコンの精製研究が、中国やノルウェー、カナダで精力的に行われ、たまたま、鉄鋼精錬研究で熟した流儀を持ち込んだ本論文が、参考にされたのは幸運であった。今回の授賞を通して、研究者人口の決して多くない分野であっても、基礎知見が時間をかけて重用されるという貴重な経験をさせていただいたことに、日本鉄鋼協会に深く感謝申し上げる。

## 参考文献

- 1) L.A.V.Teixeira and K.Morita : ISIJ Int., 49 (2009), 783. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.49.783>.
- 2) 加藤嘉英, 花澤和浩, 馬場裕幸, 中村尚道, 湯下憲吉, 阪口泰彦, 日和佐章一, 荒谷復夫: 鉄と鋼, 86 (2000), 717. [https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.86.11\\_717](https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.86.11_717).
- 3) <https://www.nedo.go.jp/content/100087291.pdf>.
- 4) 鈴木吉哉, 杉山剛, 高野清隆, 佐野信雄: 日本金属学会誌, 54 (1992), 168. [https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.54.2\\_168](https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.54.2_168).
- 5) C.Wagner : Metall. Trans. B, 6 (1975), 405. <https://doi.org/10.1007/BF02913825>.
- 6) L.A.V.Teixeira, Y.Tokuda, T.Yoko and K.Morita : ISIJ Int., 49 (2009), 777. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.49.777>.
- 7) L.K.Jakobsson and M.Tangstad : Metall. Mater. Trans. B, 45 (2014), 1644. <https://doi.org/10.1007/s11663-014-0088-x>.
- 8) T.Yoshikawa and K.Morita : ISIJ Int., 45 (2005), 967. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.45.967>.
- 9) T.Yoshikawa and K.Morita : J. Cryst. Growth, 311 (2009), 776. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2008.09.095>.
- 10) X.Ma, T.Yoshikawa and K.Morita : J. Alloys Compd., 529 (2012), 12. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.03.057>.
- 11) X.Ma, T.Yoshikawa and K.Morita : Metall. Mater. Trans. B, 44 (2013), 528. <https://doi.org/10.1007/s11663-013-9812-1>.

(2022年3月9日受付)