

平成 2 1 年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「使用済食品濾過助剤用珪藻土を原料とした金属
シリコン製造技術の開発」

研究成果等報告書

平成 2 2 年 9 月

委託者	東北経済産業局
委託先	財団法人あきた企業活性化センター

目 次

第 1 章	研究開発の概要	1
1－1	研究開発の背景・研究目的及び目標	1
1－2	研究体制	2
1－3	成果概要	4
1－4	当該プロジェクト連絡窓口	7
第 2 章	成果報告	8
2－1	熱処理技術の向上を可能とするアーク炉の開発	9
2－2	低温還元技術の開発	13
2－3	低コスト精製技術の開発	29
第 3 章	全体総括	37
3－1	全体総括	37
3－2	事業終了後の方針	38

「使用済食品濾過助剤用珪藻土を原料とした 金属シリコン製造技術の開発」

第 1 章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

太陽電池は、地球温暖化対策として、自然エネルギーの中で最も注目されており、その市場は高成長が見込まれている。太陽電池用の金属シリコンの作製は、原料である珪石をコークスと熔融還元するのに 1,900～2,000℃の高温が必要であり、かつ膨大な電力を消費するため、全量を輸入に頼っている。よって、国内自給体制を確立するためにも、低コストで金属シリコンを安価に製造する技術が求められている。

本開発では、食品用濾過助剤として出荷され、環境負荷の要因にもなっている、使用済みの珪藻土製品を製造企業が自ら回収し、珪藻土の中に豊富に含まれる二酸化珪素から太陽電池原料用の金属シリコンを安価に製造できる技術の確立を行う。

純度 99.0%の金属シリコンを低コストで製造するために、使用済みとなった高品質の珪藻土を原料にして、未利用の粉殻を還元剤とし、従来方法に比較して 150～250℃低い 1,750℃程度の温度での還元を行う。これは、珪藻土が持つ多孔質粉体構造が還元反応を促進するという利点、また、使用済食品濾過助剤用珪藻土は、粒度 20 μ と小さいため反応面積が大きく、有機物残渣を豊富に含んでいることで、還元温度の低温下に有効に働くという利点を活かす。これにより、従来方法よりも短時間で還元した後、Si-Al 融液を用いた低温凝固精製法を用いて精製する。これらを達成するために、電力使用量と原料費の極少化と、それを実現するアーク炉の開発について研究開発を実施する。

① 熱処理技術の向上を可能とするアーク炉の開発

空気中で急冷され酸化による純度が低下することや開放型のために不活性ガス（アルゴンガス）の使用量が多くなることを避けるために、密閉型チャンバー構造を有し且つ同密閉チャンバー内に置かれた徐冷容器で低温凝固精製が可能な熱処理技術を向上させたアーク炉を開発する。

② 低温還元技術の開発

廃棄処分される原料費ゼロの使用済珪藻土を珪素源とし、利用度の低い原料費ゼロの粉殻をコークスの代わりの炭素源として活用する。使用済珪藻土は、多孔質粉体構造を有し、粒度 20 μ と小さいため、反応面積が大であること及び珪藻土内部に充填された有機物残渣を豊富に含んでいるため両者の接触面積が大きく、還元温度の低温下に有効に働くという利点を活かし、アークによる

珪藻土の還元を効率的に行い、低温還元技術を開発する。

③ 低コスト精製技術の開発

「Si-Al 融液を用いた Si の低温凝固精製法」に基づき、低コスト精製技術を開発する。珪藻土は珪素の他にアルミニウムを 5～8%含んでいるので、これを利用すれば、新たにアルミニウムを添加する必要がない。即ち、単に融液を徐冷するだけで精製が可能となる。従って、従前の気相法を用いなくとも、金属シリコンの精製が可能となる。本方法を達成し、酸化物が発生しない様にするために、不活性ガス雰囲気下で、熔融金属シリコンを坩堝から徐冷容器に移し替え、精製を行う。

1－2．研究体制

【事業管理者】

財団法人あきた企業活性化センター

① 管理員

氏名	所属・役職
松橋 亨	技術支援グループ サブリーダー
阿部 秀樹	技術支援グループ副主幹
渡辺 淳一	技術支援グループスタッフ

【再委託先】

中央シリカ株式会社

氏名	所属・役職
奥田 博昭	代表取締役
村木 克行	品質管理部門長
庄司 憲喜	本社工場 工場長
工藤 正昭	鷹巣工場 副工場長
横路 悠	品質管理部門

日本精機株式会社

氏名	所属・役職
菅原 文広	技術開発部 次長
正木 明	技術開発部
佐藤 正弘	技術開発部

国立大学法人秋田大学

氏名	所属・役職
村上 英樹	大学院工学資源学研究科附属 環境資源学研究センター 講師

1－3 成果概要

テーマ1：熱処理技術の向上を可能とするアーク炉の開発

1.1. 密閉型チャンバー構造の開発

従来は開放型チャンバーによるアーク炉で金属シリコン精製を行っていたが、酸化による純度の低下を防止するために、密閉型チャンバーとしチャンバー内の徐冷容器で低温凝固精製が可能な熱処理技術を向上させたアーク炉を開発した。

1.1.1. シール性の条件検索

チャンバーのシール方法として信頼性の高いOリング方式とし、シール性向上させるためフランジ面の粗さ等リークの原因になることを排除する形で設計・製作を行った。シール性に関しては良い結果が確認できた。

1.1.2. 耐熱性及び耐久性に優れた材質の設計・製作

チャンバー内雰囲気は1,500℃前後の高温になるためチャンバーは二重管構造の水冷方式とした。チャンバーの材料は耐熱、耐食性のあるSUS304、内部の断熱材は耐熱性のあるカーボン材を使用した。

アーク放電後チャンバー内は1,500℃前後になったがチャンバー外壁温度は60℃前後で、チャンバー、内部部品の材質選定は適当であった。

1.1.3. ガスの圧力制御機構の設計・製作

ガス流量をコントロールするためにマスフローコントローラーを使用し、運転は0.001MPa～0.003MPaの範囲での圧力コントロールすることとした。

その範囲の流量制御がマスフローコントローラーによって問題なく実証された。

1.2. 坩堝傾斜機能の開発

金属シリコンの純度低下を避けるため、還元で得られた金属シリコン融液を密閉状態のチャンバー内で徐冷容器に移し替えるための傾斜機能を具備した。

1.2.1. 坩堝の傾斜機能の検証

金属シリコン融液を徐冷容器に移し替えるには傾斜機構が必要である。坩堝の下に徐冷容器を設置しチャンバー両側にハンドルと軸受用のポートを設け手動操作にて坩堝を傾斜させる機構を取付けた。

高温下で坩堝傾斜を行った結果、90°～120°の傾斜角度を確認した。周辺部品との干渉もなく、シャフトの冷却構造によりハンドル部への熱の伝わりはほとんどなく良い結果が得られた。

1.2.2. 耐久性に優れた材質の選択と製作

坩堝の材料は、高温下で耐熱性、耐久性に優れた材料であるカーボンを使用した。坩堝は取外し可能な構造とし、材料投入を容易にした。坩堝の容積は約 10 L とした。

坩堝はアーク放電することにより高温にさらされたが形状等には何ら問題はなく計画通りの形状、材料であることが証明された。

1.3. 徐冷容器機構の開発

坩堝から移し替えられた還元後の金属シリコン融液が高純度を確保するために徐冷機構を設けた。

1.3.1. 徐冷容器の設計・製作

徐冷容器は坩堝の下に設置され徐冷ヒーターにて保温してゆっくり冷やしていく構造とした。徐冷容器は耐熱性の高いカーボン製のレールの上にのせ運転終了後は取外し可能な構造とした。また徐冷ヒーターには温度コントロールが容易にできるシステムを導入した。

1.3.2. 耐熱性及び耐久性の検証

徐冷容器は坩堝と同じく耐熱性、耐久性が要求されるためカーボンを使用した。また徐冷ヒーターも同様の理由からカーボンとした。

徐冷容器、徐冷ヒーターともに高温下にさらされたが形状的には変化は見られず計画通りであることが実証された。

テーマ 2 低温還元技術の開発

2.1. 低温還元技術の開発

従来よりも低温で金属シリコンの還元を行い、製造コストを下げることを目指し、既存実験炉と試作したアーク炉による実証実験で実験を行った。

2.1.1. 既存の実験炉による予備実験

既存実験炉ではアーク温度の計測が難しく、目的の低温は確認できなかった。しかし、同じ条件で実験するとき、粒状珪藻土と黒鉛粒の場合と、食品用使用済珪藻土と籾殻燐炭の場合では、反応性の違いが顕著なことが分かり、後者は前者の 3 分の 1 の反応時間で大きな金属シリコン（長径 24cm）を得た。したがって、従来と比べ低温かつ低消費電力での還元が可能である。

2.1.2. 製作したアーク炉による実証実験

53kW、460A の電力で 40 分ほど反応させた結果、長径 2cm の金属状物質を確認した。EPMA の EDX による化学分析では、結晶の純度 99.1% 以上である。

本研究での重要な成果と評価できる。今後、反応性のよい使用済珪藻土や粉殻燐炭を原料とすることで、これより低電力・短時間で金属シリコンを還元できる可能性が高いので、実証実験を重ねる予定である。

2.2 使用済食品濾過所材用珪藻土と未活用粉殻の利用技術の確立

利用されず廃棄処分されている使用済珪藻土や粉殻は、従来の石英やコークスより低温で融解でき、金属シリコンの原材料として優れた特性を持っている。これらを活用して金属シリコンを作る技術を確認するため、粉殻配合率や含水率を次の実験で検証した。

2.2.1. 既存の実験炉における予備実験

上記 2.1.1. で触れたように、既存炉の実験で、使用済珪藻土と粉殻の反応効率の高さが確認された。含水率は 30% 以下であれば問題なく還元できた。また、大気雰囲気中の実験で粉殻配合比は 42% であったが、アルゴン雰囲気中では大気中で燃焼される分を控除でき、目標の 40% 以下が可能である。生成した金属シリコンは、Si99% 以上のシリコン結晶が、Si-Fe 不純物合金に浮かぶように析出していた。

2.2.2. 試作したアーク炉による実証実験

アーク炉により融解した試料を、粉殻の配合比を 20~40% の範囲で実験を行い、比率と投入量の違いを検討する。これは補完研究で行う。

テーマ 3. 低コスト精製技術の開発

3.1. 不活性ガス雰囲気下での除冷精製技術の確立

精製後の純度 99.5% を目標とし、「Si-Al 液を用いた Si の低温凝固精製法」を用いて高純度精製技術の条件を確認する予定であったが、Al ではなく Fe が濃縮したため、Fe の分離に重点を置いた。

3.1.1. 既存の実験炉における予備実験

既存炉の実験に用いた試料は、既にできた金属シリコンを再度融解したもので、不純物として問題になるのは Fe であった。Al は最初に還元したときガラスに残留していたためほとんど含まれない。時間かけて徐冷すると、シリコン結晶と Si-Fe 不純物が分離した。結晶内に限っては 100% 近くの高純度が達成されたが、今後、更なる高純度化をめざす。

3.1.2. 試作したアーク炉による実験

今回試作した装置では融解と徐冷を一体化して行うため、不純物の挙動がより正確に確かめられる。さまざまな条件で実験を行い、最適な精製方法を確認する予定である。

3.2. 精製コストの極小化の条件確立

試作した装置で、シリコンの精製におけるコスト負荷を極小化するための研究開発を実施する。本格的な検証は補完研究で行う予定である。

3.2.1. 時間と金属シリコンの純度の検証

既存炉の実験で、時間をかけると結晶が大粒化し、結晶内は高純度化していることが判明したが、引き続き最適な時間と純度の検証を続ける。

3.2.2. Ar ガス流量と金属シリコン収率の検証

Ar ガスの流量とシリコンの収率の関係から、精製コストを極小化できる条件を確認する。これも補完研究で検証する。

1－4. 当該プロジェクト連絡窓口

住所：〒010-8572 秋田市山王三丁目1番1号 秋田県庁第2庁舎2階

名称：財団法人あきた企業活性化センター

連絡担当者所属役職・氏名：技術支援グループ サブリーダー 松橋 亨

Tel: 018-860-5624

Fax: 018-860-5704

E-mail: toru-matsushashi@bic-akita.or.jp

第2章 成果報告

1 熱処理技術の向上を可能とするアーク炉の開発

1. 1. 密閉型チャンバー構造の開発

従来は開放型チャンバーによるアーク炉で金属シリコン精製を行っていたが、開放型であるため空气中で急冷され酸化により金属シリコンの純度が低下することや不活性ガス（Ar）の使用量が多くなっていた。これら为了避免するため密閉型チャンバーを有しチャンバー内を真空中にできる構造とし且つ密閉型チャンバー内に置かれた徐冷容器で低温凝固精製が可能な熱処理技術を向上させたアーク炉を開発した。

1. 1. 1. シール性の条件検索

真空容器のシール方法としてOリング、メタルシール等があるが本装置のチャンバーは内径 900mm×長さ 800mm（円筒横型）と大きいサイズのため、一般的に用いられシール性にも信頼のあるOリング構造を採用することとした。チャンバーの肉厚は内圧 0.5MPa、真空による外圧 0.1MPa を基準に計算し、 t 9mm とした。真空度は 10Pa を目指しシール性向上させるためフランジ面の粗さ等リークの原因になることを排除する形で設計・製作を行った。本実験の運転圧力は -0.1MPa（10Pa）～0.05MPa で容器の耐圧は 0.5MPa である。

真空ポンプにより真空排気を行って真空度 10Pa、Ar ガスにより加圧を行って 0.5MPa をそれぞれ確認し、リークもなく当初の目的を達成することができた。

1. 1. 2. 耐熱性及び耐久性に優れた材質の設計・製作

アーク放電によりチャンバー内雰囲気は 1,500℃前後の高温になるためチャンバーは二重管構造として外壁と内壁の間は水による冷却構造とした。材質は熱、錆び、腐食等に強い SUS304 を採用し、チャンバー本体への熱伝導を押えるために内側には高温に耐え、さらに熱を遮断するカーボン材の断熱材を使用した。

アーク放電を行って内部温度が 1,500℃前後になったがチャンバー外壁温度は 60℃前後であった。

1. 1. 3. ガスの圧力制御機構の設計・製作

本装置の運転方法は真空引き後 Ar ガスを導入しガスフローさせながら 0.001MPa～0.003MPa の範囲で運転を行う。ガス流量をコントロールするためにマスフローコントローラーが必要とされ、機器保護や正確なガス使用量把握の観点からも上流制御方式を採用した。

真空度 10Pa まで真空排気したのち Ar ガスを導入した。設定圧は 0.003MPa（上）0.001MPa（下）とし、0.003 MPa を超えた場合は排気バルブが開いて圧力が下がり、0.001MPa になったら排気バルブが閉まって圧力が上がり、その範囲の流量制御がマスフローコントローラーによって問題なく実証された。

1. 2. 坩堝傾斜機能の開発

金属シリコンの純度低下を避けるため、還元で得られた金属シリコン融液を密閉状態のチャンバー内で徐冷容器に移し替える必要がある。そのために坩堝を傾斜させる機能を具備することとした。

1. 2. 1. 坩堝の傾斜機能の検証

坩堝を傾斜させ、金属シリコン融液を徐冷容器に移し替えるには傾斜角度 90° ～ 120° の傾斜が必要である。省スペース構造を基本として坩堝の下に徐冷容器を設置しチャンバー両側にハンドルと軸受用のポートを設け手動操作にて坩堝を傾斜させる機構を取付けた。坩堝と連結しているシャフトの部分も熱を帯びるため冷却構造とした。

アーク放電を行ない高温下で坩堝傾斜を行った結果、 90° ～ 120° の傾斜角度を確認した。周辺部品との干渉もなく、シャフトの冷却構造によりハンドル部への熱の伝わりはほとんどなく計画通りの機構であることが検証できた。

図 1 に傾斜機構の概略図を示す。

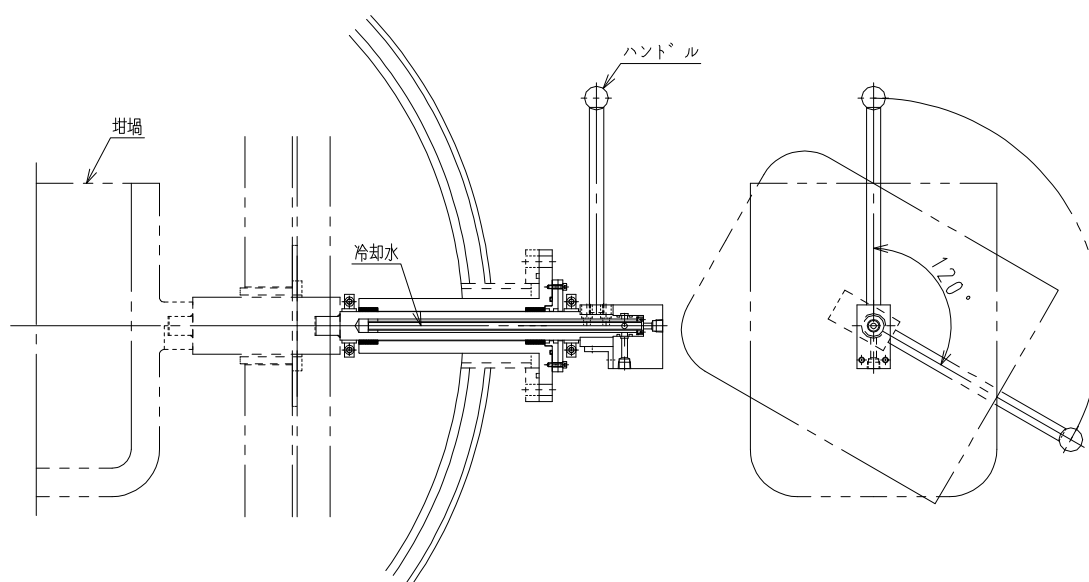


図 1. 傾斜機構概略図

1. 2. 2. 耐久性に優れた材質の選択と製作

坩堝と周辺部品の材料は、高温下で耐熱性、耐久性に優れた材料であるカーボンを使用した。坩堝は両側をシャフトにて固定し、取外し可能な構造にすることにより材料投入を容易にする。坩堝の容積は約 10L とした。

坩堝はアーク放電することにより高温にさらされたが形状等には何ら問題はなく計画通りの形状、材料であることが証明された。

1. 3. 徐冷容器機構の開発

坩堝から移し替えられた還元後の金属シリコン融液が純度を確保するためには密閉状態で尚且つ不活性ガス（Ar）雰囲気下で徐冷する必要がある。そのために徐冷ヒーターを取付けゆっくり冷やしていくことで高純度化を目指した。

1. 3. 1. 徐冷容器の設計・製作

徐冷容器は坩堝の下に設置され徐冷ヒーターにて保温してゆっくり冷やしていく構造とした。温度設定することで温度勾配のコントロールが容易にできるシステムが必要である。徐冷容器は耐熱性の高いカーボン製のレールの上にのせ運転終了後は取外し可能な構造とした。

徐冷ヒーターは設定した温度通りの温度勾配を保ちながらコントロールできた。また密閉容器のため温度のロスが少ないので省電力化が期待できる。

図 2 に徐冷容器周辺概略図を示す。

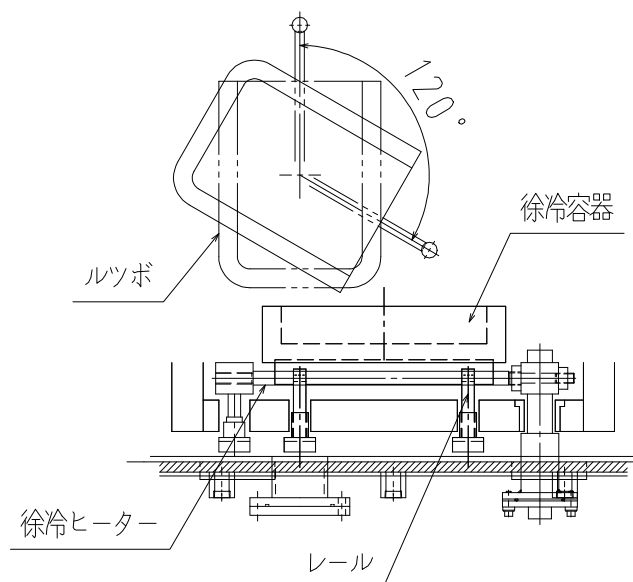


図 2. 徐冷容器周辺概略図

1. 3. 2. 耐熱性及び耐久性の検証

徐冷容器は坩堝と同じく耐熱性、耐久性が要求されるためカーボンを使用した。また徐冷ヒーターも同様の理由からカーボンとした。

徐冷容器、徐冷ヒーターともに高温下にさらされたが形状的には変化は見られず計画通りであることが実証された。

1. 4. チャンバー形状と付属機器

1. 4. 1. チャンバー形状

アーク炉の形状は坩堝のサイズ、ホットゾーンサイズ、電極サイズ等を基に検討した。

チャンバー形状は、内径 $\phi 900 \times 800$ Lの円筒横型とし、前扉、後扉共に開放できる構造とした。チャンバーには電極ポート、坩堝傾斜ポート、真空排気ポート、ガスインレットポート、ガスアウトレットポート、熱電対ポート、アクセサリポートがそれぞれ付属している。上部電極部には電極を上下させる昇降機構が取付いており電極位置を容易にコントロールできる。

図 1-1 にチャンバーの概略図を示す。

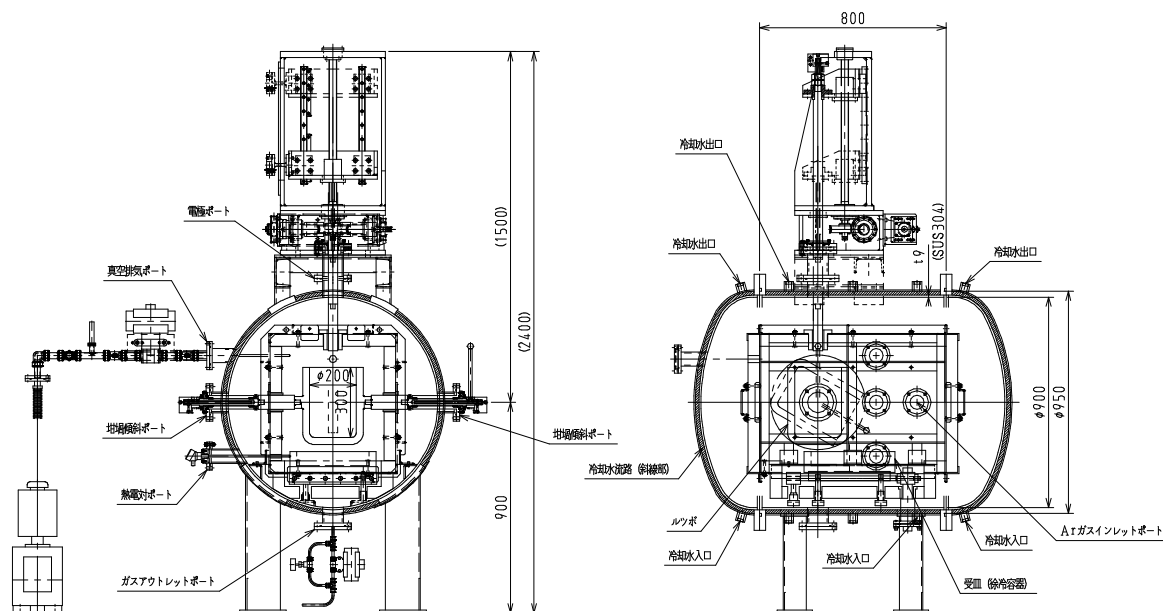


図 3. チャンバー概略図

1. 4. 2. 付属機器

その他の付属機器としてチャンバー本体、電極、回転軸、徐冷ヒーターケーブル、アーク電源ユニットに流している冷却水量を測れるように流量計を取付け、流量低下の際は警報により通知する機能も具備した。

内部温度の確認及び徐冷ヒーターの制御用にそれぞれ熱電対を具備し、制御盤面にての監視が容易にできる。前扉には内部を観察できるようにするため、耐熱性のあるパイレックス強化ガラスを取付けた。

上部電極ポートには電極が上下可能な昇降機構を設け電極の位置を容易にコントロールできるシステムとした。（昇降ストロークは 350mm）電極がどの位置にあるかは制御盤面にて確認ができ、昇降スピードも任意に設定できる。電極の端子部はアーク放電により熱を帯びるため、冷却構造とした。

真空排気ポートには真空ポンプ、オイル飛散を防ぐためにオイルミストトラップ、粗引き本引きを切替える空動弁、真空度を計測する真空計、配管内を真空から大気圧に戻すためのリーク弁が取付けられており、内部原料の酸化阻止するために、真空引きをし一定の真空度へ到達したら Ar ガスにて置換をする。このサイクルは自動運転にて行うことができる。もちろん必要に応じて手動でもできるように、自動/手動の切替えスイッチが制御盤面に取付いている。

ガスインレットポートには Ar ガスの流量をコントロールしながらアーク放電を行うためにガス流量の計測が可能なマスフローコントローラー、ガス導入用の空動弁が取付いている。

ガスアウトレットポートには空動弁が付属しており、一定の圧力範囲において開閉動作を自動運転にて行う。もちろん手動運転もできるように自動/手動の切替えスイッチが制御盤面に取付いている。また安全対策用としてバイパスラインを設け、手動弁も付属している。

内部圧力の監視用に圧力計、圧力伝送器を圧力異常対策として安全弁をそれぞれ取り付けて安全には十分な配慮でアーク炉の設計・製作を行った。

2. 低温還元技術の開発

2.1. 低温還元技術の開発

二酸化珪素を還元して金属シリコンを作製する際の電力使用量を、従来の技術より 10%削減するため、珪石（石英）などよりも低温で還元できる二酸化珪素（ SiO_2 ）である珪藻土の性質を活用し、より短時間（低エネルギー消費）で金属シリコンを作製する技術の研究開発を実施する。

珪石を原料とする二酸化珪素の還元温度は、 $1,900^{\circ}\text{C} \sim 2,000^{\circ}\text{C}$ であるが、それよりも $150 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 低い、 $1,750^{\circ}\text{C}$ で反応が起きた珪藻土の還元実績を活用し、本技術の確立を行う。

○ 本論に入る前に、基礎データとして、原材料について記載する。

珪藻土は、珪藻の化石からなり、その殻にはミクロンオーダーの細孔が無数に空いている。

本研究で取扱う使用済食品濾過助剤用珪藻土（以下、使用済珪藻土）とは、食品の濾過助剤として出荷され、実際に食品を濾過して使用された後の珪藻土を言う。この珪藻土の細孔には食品由来の有機物、すなわち炭素が充填されている。

2.1.1. 既存の実験炉による予備実験

（金属シリコン作製最適条件の確定）

目的

- ・ 有機物が細孔に充填された使用済珪藻土の還元温度低下の確認。
- ・ 金属シリコン精製に最も効率的な温度・冷却条件の確定。

方法

研究開始時は使用済珪藻土の確保が難しかったため、代用として珪藻土原土を用いて実験した。このため、有機物が充填された使用済珪藻土の還元温度低下の確認については、テーマ 2.2. で報告する。

大気雰囲気中でのアーク炉の反応温度の測定は、以下に述べる方法で行った。実験に使用したアーク炉は、開放状態で運転され、アーク発生付近を直接観察することができるので、簡易型放射温度計で測定した。

実験 A. 大気雰囲気中（株式会社アンドー工業所：愛知県豊川実験場）

基本的な実験条件

雰囲気：大気雰囲気（開放系）
一次：交流 3 相 100V, 100kVA
黒鉛電極：50φ×1000mm（3 本使用）
黒鉛坩堝：内径 240×内高 300mm
炉体：水平回転式
炉内加熱温度：2,000℃以上可能
断熱材：MgO を使用し、坩堝の外周に充填
排気：集塵機能付き（シリカヒュームを捕集し、高純度シリカ源として再利用することができる。）
原料：粒状珪藻土と黒鉛粒を 3:1 の割合で混合（約 30～50kg 使用。）（後に使用済珪藻土と珪殻に変更。）

このアーク炉（写真 1・2）は交流で、3 本の電極間にアークを飛ばして加熱を行う。

導通と加熱効果を良くするため、最初に黒鉛粒を坩堝底部に少量散布し、1 時間ほど予備加熱を行う。その後、珪藻土（投入時に飛散しないように一定サイズの粒状に成形したもの）と黒鉛粒を 3:1 の割合で混合したものを一気に投入して、坩堝に蓋をするような形でドームを作る。ドームにするのは、密封状態を達成して、生成した金属シリコンの蒸発を防ぐためである。原料が反応で消化されたら素早く補充してドームを維持する。

試料の反応性を上げるため炉体を回転させ、さらに熱効率を向上させるためセラミックファイバーの蓋をかける。

8 時間ほどで加熱を終了させ、そのまま自然放冷し、翌日以降に取り出した（写真 3・4）。

珪殻および使用済珪藻土を使用した実験については次項（2.2.）で述べる。



写真 1. (株)アンドー工業所の大気雰囲気アーク炉。坩堝（中央）に上から3本の電極を挿入



写真 2. 運転中のアーク炉。Si の蒸発によるシリカヒュームの白煙が発生し、電極にガラスや炭化珪素が付着している。



写真 3. 取り出した坩堝と電極（後方）（アンドー工業所）



写真 4. 写真 3 の坩堝の切断状況（粒状珪藻土で実験）。炭化珪素やガラスに混ざり、粒状の金属シリコ



写真 5. 粒状珪藻土から生成した金属シリコン



写真 6. (株)サーモニックの Ar 雰囲気中でできた金属シリコン

実験 B. Ar ガス雰囲気中（株式会社サーモニック：千葉県四街道工場）

基本的な実験条件

炉内雰囲気：Ar ガス
一次：交流 3 相 200V, 32kVA（二次電源は直流）
黒鉛電極：50φ×100mm（1 本使用）
坩堝：径 40mm, 銅製
炉内加熱温度：3,500℃以上可能
原料：珪藻土原土（SiO₂）と炭化珪素（SiC）を重量比 2:1 で配合

小型卓上密閉式直流アーク炉を使用した。アークを直接試料に当てると、瞬時に高温化し、原料や生成した金属シリコンの蒸発が起きるので、試料を炭素棒に接触させ、それをアークで加熱する方法を採用した。

炭化珪素は、実験 A で得たものを使用した。この炭化珪素は、珪藻土が金属シリコンに還元される際の間生成物で、反応時に不純物元素や Fe の一部を結晶外に排出する性質があり、珪藻土よりも不純物の含有量が少なくなっている。

結果

まず実験温度については、既存のアーク炉は、厳密な制御が難しいため、本研究の目的の温度よりも高温が出ており、約 2,000℃であった。

A. 大気雰囲気中

当初使用していた粒状珪藻土は、約 2,000℃でも還元反応に時間がかかっていた。これは、珪藻土自身の断熱性が高く、反応性に劣るためである。一方、後で述べる使用済珪藻土や粉末珪藻土では反応性が良く、この温度でも十分反応が進み、順調に融解していた。

約 2,000℃で、通常の珪藻土を黒鉛で還元させた場合、20kg の処理に 3 時間を要したが、使用済珪藻土と珪殻を用いた場合では、反応性が良いため、3 分の 1 の、1 時間で十分に融解・還元していた。

これらのことから、使用済珪藻土を原料にした場合、消費電力を大幅に低減できることが明らかになった。

大気雰囲気の実験では、米粒大～長径 2cm の金属シリコンがガラスや中間生成物である炭化珪素の隙間に多数生成していた（写真 4・5）。この金属シリコ

ンを分離し、EPMA での形状観察中に EDX を用いて簡易化学分析したところ、Si の純度の高い部分（結晶部分）は重量%で Si 99%以上に達していた。

B. Ar 雰囲気中

数 mm の金属シリコンが生成した（写真 6）。EPMA の EDX で簡易化学分析をしたところ、結晶中心部ほどシリコン純度が高く、ほぼ Si 100%であった。

課題（今後の展開）

既存アーク炉では、原料による反応性の違いが確認でき、還元時間の短縮を達成できたが、正確な消費電力の低下量を評価していない。これについては、補完研究で検討する。

2.1.2. 製作したアーク炉による実証実験

目的

- ・ 金属シリコンの作製に最も効率的な電流・電圧条件の確定。
- ・ 金属シリコンの収率が最も良い反応時間の確定。

平成 22 年 7 月に完成した本課題のアーク炉（写真 7・8）で金属シリコンが作製できるかどうかを確かめる。その結果を元に問題点を洗い出し、金属シリコンの効率良い作製のための諸条件の確立に向けた実証実験を行う。

低温還元技術への対応として、アーク放電時間 5～10 分以下での金属シリコン作製を達成するために、投入試料量の最適条件を探索する。具体的には、様々な試料投入量に対して、アーク電源の出力を 75～170kVA で可変させて実験を行い、金属シリコン生成量などの試料状態の確認を行いながら検証する。

方法

基本的な実験条件

炉内雰囲気：Ar ガス
一時電源：交流 3 相 200V, 170kVA
二次電源：直流 20~50V, 200~2000A
黒鉛電極：40φ×400mm（途中で分割できる。）
黒鉛坩堝：内径 200×内高 300mm

基本的な運転方法

写真 8 に示すように、この装置は、真空チャンバーの中に坩堝があり、上部から 1 本の電極が電動で挿入されるものである。なお、傾斜軸、坩堝下の徐冷容器、徐冷ヒーターは、後述の徐冷実験のための装備である。

まず試料と導電用の黒鉛を坩堝に入れ、坩堝をアーク炉内にセットした後、電極を降下させ、導通状態を確認する。この後チャンバーを閉め、真空引きと Ar ガス置換を行う。

ガス置換完了後、冷却水を流し、電源を入れ、コントローラーを回してアーク放電を始める。アーク放電を行うとき、制御盤に表示された電流計と電圧計を読みながら、逐次それらの数値を記録する。実験中の電力・電流・電圧の経時記録は本装置の場合、トレンドチャートで見ることができる。

なお、本装置は直流で電極が 1 本のため、反応の進行と共に試料が収縮し、電極と試料の間が離れてしまい、アーク放電が途切れる問題が発生したが、電極直下に導通用黒鉛の塊（板）を置き、これに導通させて加熱を行い、間接的に試料を融解させる方法で解決した（図 4）。

一定時間運転したら、コントローラーを戻して停止する。

実験終了後は、冷却水と少量の Ar ガスを流して冷却し、炉内雰囲気は 100℃ 以下になったらチャンバーを開ける。

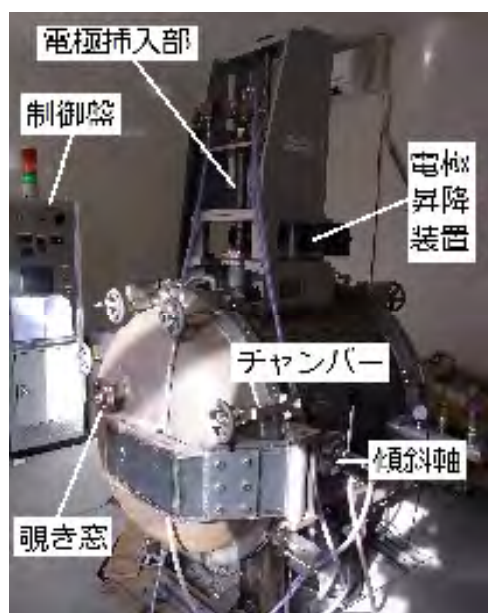


写真 7. 弊社鷹巣工場設置のアーク炉の外観



写真 8. 弊社アーク炉の内部

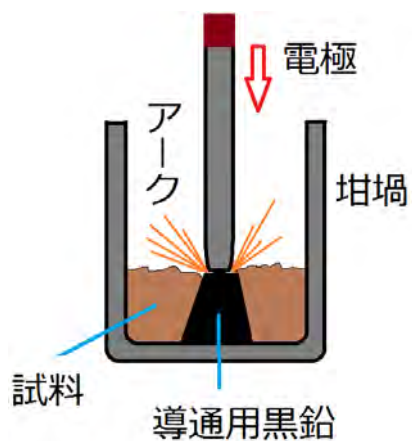


図 4. 導通用黒鉛を立てた際の加熱のイメージ
電極先端や導通用黒鉛周辺から還元反応が進む。



写真 9. 製作したアーク炉で得られた金属シリコン

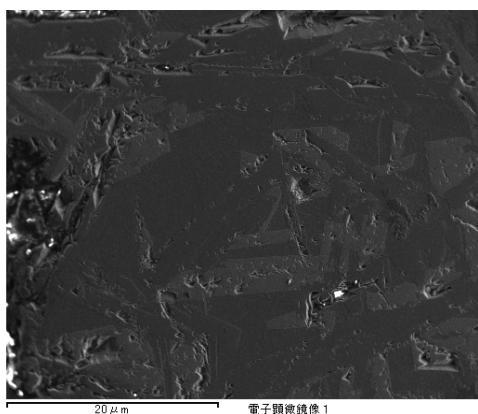


写真 10. 写真 9 と同じ試料の走査型電子顕微鏡写真

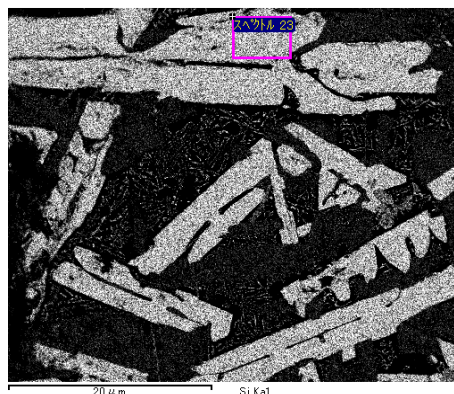


写真 11. 写真 10 と同じ場所の Si の元素濃度マッピング像 (Si の多い部分が明るく表示される)

表 1. 写真 11 の囲み部分の EDX 分析例

元素	質量濃度	原子数濃度
	[wt. %]	[atom. %]
Si	99.15	99.20
Al	0.68	0.71
Fe	0.17	0.09
Total	100.00	100.00

結果

平成 22 年 7 月末より実験を行い、8 月 5 日に最初の金属シリコンの生成を確認した（写真 9）。

この金属シリコンは長径 2cm ほどあり、切断すると板状～柱状の結晶が成長しているのが確認できた。EPMA の EDX による化学分析では、結晶の純度 99.1%以上である（写真 10・11, 表 2）。

本実験時は、大気雰囲気での配合比で試料を調整したため、炭素過剰気味になり、全体的に炭化珪素が多く生成してしまった。

製作したアーク炉で金属シリコンが得られた時の条件を記載する。原料は珪藻土（粒状）730g と黒鉛粒 350g（導電用含む）である。アーク炉の出力は最高 53kW で、460A まで徐々に上げ、40 分ほど反応を維持した。

後日、出力を最高で 163kW, 607A まで上げたことがあるが、このときは時間と電力が過大で、一度生成された金属シリコンが蒸発してしまった。

これまでの実験をまとめると、アーク放電が開始する条件は、最低 3kW, 15A 前後である。

課題（今後の展開）

電力と温度の相関データは、重要な項目であるので引き続き蓄積していく。

本来の目的である、5～10 分の短時間アーク放電での金属シリコン生成の確認はまだできておらず、原料や運転方法の工夫を行う。

原料に関しては、先に行った大気雰囲気中での予備実験に比べ、還元時の炭素消費が少なく済むので、投入炭素量を減らし、最適な配合比を検証する。

2.2. 使用済食品濾過助剤用珪素土と未活用籾殻の利用技術の確立

目的

原材料費のコストをゼロとするために、現在は廃棄処分されている使用済珪藻土（珪素源）と籾殻（炭素源）の活用可能性を検証する。

使用済珪藻土は、細粒で、かつ内部に有機物残渣を豊富に含んでいるため、珪素源と炭素源の接触面積が大きく、反応性が良い。加えて使用前の珪藻土は多数の空孔があり、断熱効果が強く、反応を阻害する問題があるが、有機物、すなわち炭素が充填された珪藻土は熱伝導率が向上しており、これも高反応性に寄与していると考えられる。

籾殻も、黒鉛粒よりサイズが微小で、細粒シリカが有機質中に分散しているため、珪素源と炭素源の接触面積が大きい。

これら原料の特性が反応温度の低化に有効に働くという利点を活かし、アー

ク加熱による珪藻土の還元を効率的に行い、利用技術を確立する。

なお使用済珪藻土は、2.2.1. で述べる、株式会社アンドー工業所での実験の際、投入時の飛散を防止するため、水で練って団子状にした（写真 12）。

また籾殻は、使用前に、嵩と不純物を減らすため、予め燻炭にした（写真 13）。



写真 12. 使用済珪藻土
軽く団子状に成形。



写真 13. 籾殻燻炭の作製状況

2.2.1. 既存の実験炉における予備実験

目的

- ・ 使用済珪藻土の還元条件の確立。

使用済珪藻土の還元条件確立への対応として、最初に珪藻土原土に対して圧縮と脱気による脱水試験を行い、珪藻土の含水率 10%以下を達成するための条件を求める。

また、使用済珪藻土に対してもプレスや脱気で脱水を行い、その後に含水率を測定して、最適な脱水条件の確立を目指す。

- ・ 金属シリコン作製に必要な籾殻投入量の確定。

還元剤としての籾殻の使用条件確立への対応として、籾殻の配合率 40wt.%以下を達成するため、配合比を変えて検証を行い、最適な反応条件の確立を目指す。

実験

株式会社アンドー工業所にて 2 回の実験を行った（1 回目は平成 22 年 5 月、

2 回目は同 8 月)。原料を除く基本的な運転条件は、2.1.1.に示すものと同じである。試料条件を表 3 に示す。

表 3. アンドー工業所豊川実験場での試料条件

	珪藻土	籾殻燐炭配合量	含水量
1 回目	粉末珪藻土原土	41.6%	約 5%未満
2 回目	使用済珪藻土	42.2%	約 30%

1 回目の実験では、比較として、通常の粉末珪藻土原土と籾殻燐炭を使用した。2 回目の実験には、使用済珪藻土と籾殻燐炭を使用した。

珪藻土の含水量は 10%以下が目標であるが、含水量の影響を確認するため、1 回目は 5%未満、2 回目は約 30%で実験を行った。

籾殻燐炭配合率については、これまでの実験に基づき、約 42%とした。これは目標値の 40%を超えているが、大気中での実験では、燃焼で CO_2 として消費される余分な炭素を加える必要があるためである。

結果

株式会社アンドー工業所での 2 回の実験は、いずれも原料の反応が順調で、完全熔融し、一連の実験の中で最大級（長径 24cm）の金属シリコン塊を得るに至った（図 5，写真 14～16）。生成した金属相の周りはガラスで密封されており、これによりシリコンの蒸発が防がれた。

両実験の結果、含水量が 30%とやや多くても、還元反応に大きな影響がないことがわかった。

実際に食品工場で使用された後に廃棄される珪藻土の含水量は、廃棄物として 10%前後に脱水されているので、実用化の際にも問題にならず、脱水のための大きな設備投資は必要ない。むしろ、多少水気を帯びることで、電気伝導率が向上し、還元反応に有効である。

籾殻燐炭使用量は、大気雰囲気中で 42%であるが、Ar ガス雰囲気下では燃焼で失われる分を控除できるため、40%以下に減量することができる。また、使用済珪素土自身に 10%前後の炭素が含まれるため、籾殻使用量はさらに少なくて済む。

2 回の実験で得られた生成物は、いずれも不純物含有 Si-Fe 合金中に金属シリコンが析出しており、2 相が完全に分離していた（写真 17～19）。

金属シリコンは、長径 1~2cm と大粒の柱状自形結晶で、樹枝状や亜並行状に集合して析出していた。化学組成は Si 99.6%以上の高純度で、結晶全体にわたり均質で固溶体構造を示さないことから、冷却速度のコントロールで相分離が

可能なことを示唆している（写真 18A・19A，表 4・5）。

主な不純物は、先の不純物含有 Si-Fe 合金で、金属シリコン結晶の間隙を充填する。化学組成は、Si 55～60 wt.%, Fe 40～45 wt.%である。Fe の含有量が高いのは、大気中で還元を行ったためで、生成したシリコンが空気中の酸素との反応で蒸発するのに対し、Fe は蒸発し難く、濃度が相対的に上がったことによる。

また、金属シリコン塊周辺のガラス（写真 19）の組成を表 6 に示す。Si と Fe が金属相に移動して減少し、相対的に Al などが増えているのが特徴である。

課題（今後の展開）

今後は鷹巣工場に設置したアーク炉で、Ar ガス雰囲気下での実験に移る。

粉殻燐炭の配合比率を 40%以下にして、その他の条件を可変させ、還元実験を行う。

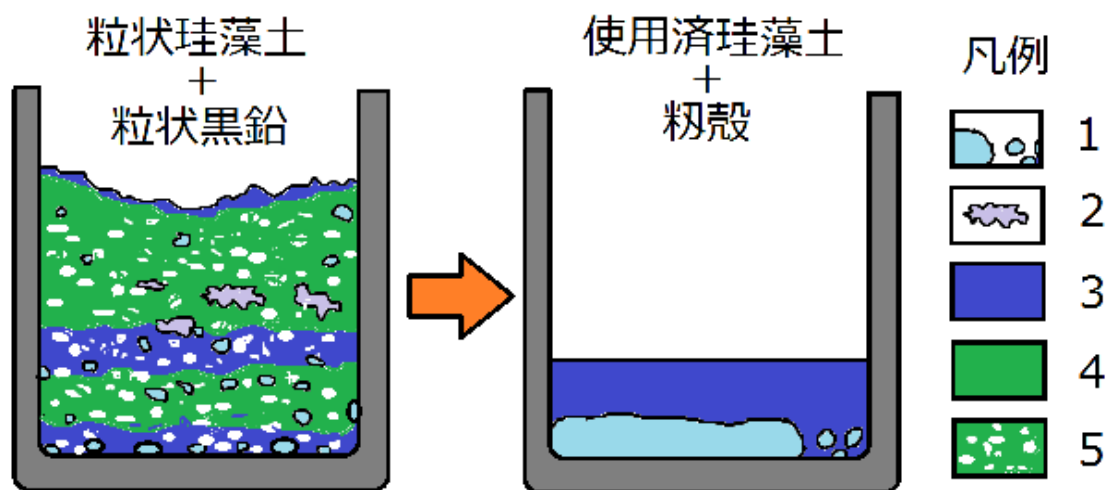


図 5. (株)アンドー工業所で実験した坩堝内生成物の模式断面図

左：粒状珪藻土と粒状黒鉛を用いた実験（写真 4 参照）。空隙に富む炭化珪素やガラスに伴って点々と金属シリコンが生成したが、還元反応の進行が不完全である。

右：原料を変え、電極を手動操作し、反応場を高温で保ち続けたところ、原料が完全に熔融し、坩堝の底に大型化したシリコン塊ができた（写真 13, 14 参照）。

凡例の説明：1. 金属シリコン、2. 細粒で純度の悪い金属シリコン（蒸発痕あり）、3. ガラス、4. 炭化珪素、5. 空隙（ガスの抜け跡）。



写真 14. 金属シリコン作製実験後の坩堝の断面（アンドーで5月に実施）

大型化に成功した金属シリコン塊がみられる（中央の金属光沢部分）。金属シリコン周囲の物質はガラス。下は黒鉛坩堝。



写真 15. 写真 14 の金属シリコン塊の拡大（ガラス部分は除去）

金属シリコンは坩堝に密着し、結晶は坩堝底面から鉛直方向に成長している。

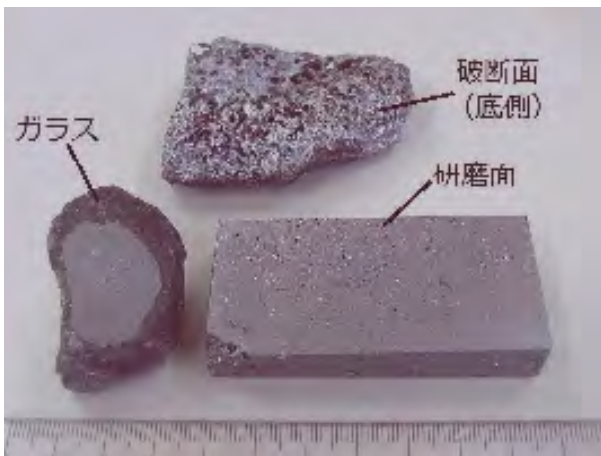


写真 16. 取り出した金属シリコン（写真 14・15 と同じ試料）

下の 2 試料は組織を見るために研磨処理を行った。



写真 17. アンドー工業所 2 回目（8 月）の実験で生成した金属シリコン

細長く見える明るい部分が金属シリコン結晶（切断未研磨）。一部の主な結晶の輪郭を示す。大きなものは長さ 2cm、巾 2mm に達し、5 月の実験より大型化。

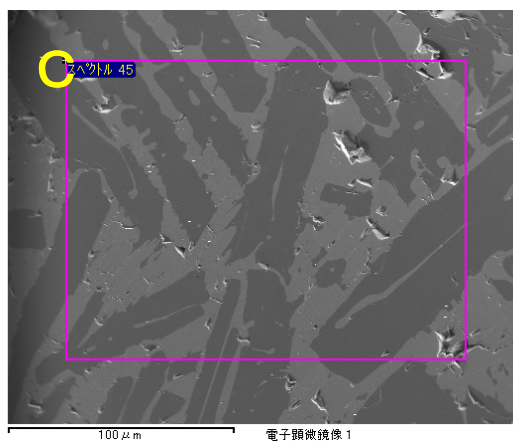
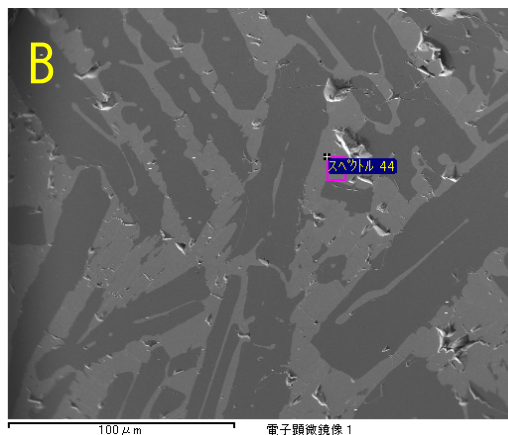
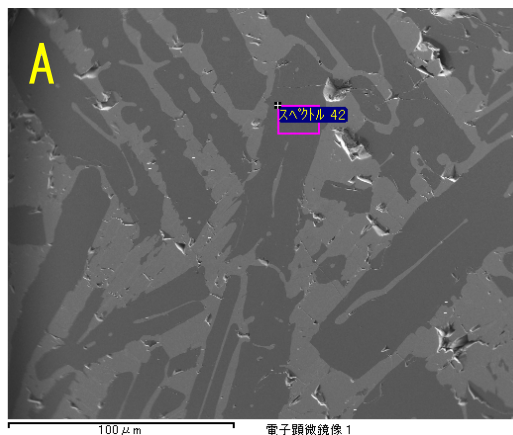


写真 18. 金属シリコンおよび不純物合金（アンドー工業所、5 月に実施）の走査型電子顕微鏡写真

金属シリコン結晶（暗部）の間を不純物合金（明るく見える）が埋める。

表 3 は同一箇所の分析例で、A.金属シリコン、B.不純物、C.広範囲。

表 4. 写真 18 の囲み部分の EDX 分析値

	18-A（スペクトル 42）		18-B（スペクトル 44）		18-C（スペクトル 45）	
	質量濃度	原子数濃度	質量濃度	原子数濃度	質量濃度	原子数濃度
	[wt. %]	[atom. %]	[wt. %]	[atom. %]	[wt. %]	[atom. %]
Si	99.80	99.79	55.50	71.03	81.43	89.53
Ti	-	-	0.36	0.27	0.80	0.51
Al	0.20	0.21	0.24	0.33	0.23	0.26
Fe	-	-	43.77	28.17	17.54	9.70
Mg	-	-	0.01	0.01	-	-
Na	-	-	0.12	0.19	-	-
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

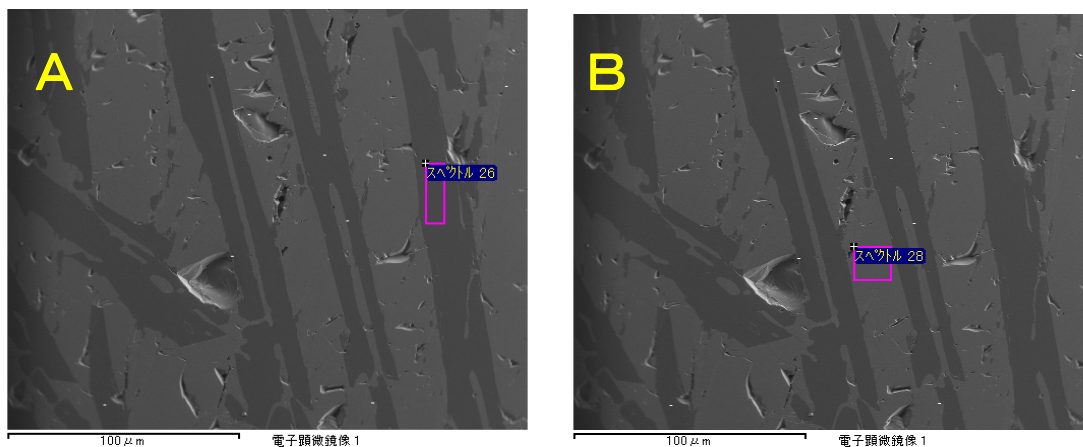


写真 19. 細長く平行に成長した金属シリコン結晶（アンドー工業所豊川実験場で 5 月に実施）

A：やや暗く見える部分が金属シリコン結晶。細い結晶の内部が不純物合金で充填されているのは、結晶の成長速度が速かったため。

B：金属シリコンの結晶粒間を埋める不純物の多い合金部分。不純物のほとんどは Fe である。

表 5. 写真 19 の囲み部分の EDX 分析値

	19-A（スペクトル 26）		19-B（スペクトル 28）	
	質量濃度 [wt. %]	原子数濃度 [atom. %]	質量濃度 [wt. %]	原子数濃度 [atom. %]
Si	99.66	99.72	54.84	70.50
Ti	-	-	0.46	0.35
Al	0.21	0.22	0.27	0.37
Fe	0.13	0.06	44.38	28.70
Mg	-	-	0.03	0.05
Na	-	-	0.02	0.03
Total	100.00	100.00	100.00	100.00

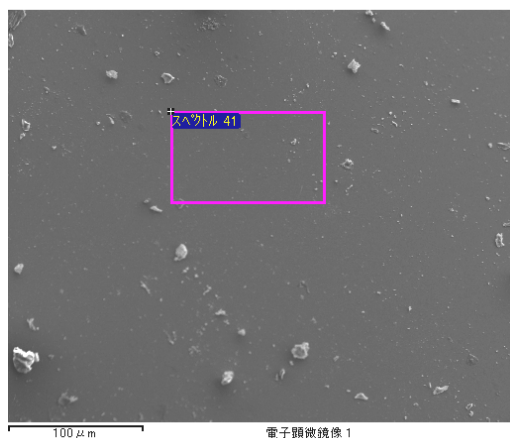


写真 20. 金属シリコン周囲のガラス
Fe は金属相に移動し、Al などはガラスに残留。

表 6. 写真 20 のガラスの囲み部分
の EDX 分析値

	[wt.%]
SiO ₂	81.97
Al ₂ O ₃	11.92
Fe ₂ O ₃	0.34
MgO	1.31
CaO	1.59
Na ₂ O	1.17
K ₂ O	1.70
Total	100.00

2.2.2. 製作したアーク炉による実証実験

目的

金属シリコンの最適な収率達成が可能な粉殻投入方法および投入量の確定を行うため、製作されたアーク炉で実験を行い、条件探索を行う。

方法

試料の含水量は 10～30%，粉殻燐炭配合率は 20～40%の範囲で変化させて、還元実験を行う。

粉殻燐炭は使用済珪藻土と均一に混合し、これを坩堝に投入する。このアーク炉は置換したガス雰囲気で行うため、大気中の実験と異なり、原料の途中追加ができない。そのため、原料投入は、チャンバーを閉める前に予め済ます。

結果

委託期間内では、多くの実験を行うことができなかったが、既存炉での実験により、通常の珪藻土よりも使用済珪藻土の反応性が良いことが判明しているため、製作したアーク炉でも短時間のアーク放電で大粒の金属シリコン塊が得られる目処がついた。

課題（今後の展開）

実験回数が少ないため、投入量の検証を引き続き行う。

2.2.3. テーマ 2 のまとめ

1 低温還元技術の確立

予備実験で使用した既存のアーク炉は、厳密な温度管理が難しいため、炉の内部は目的の温度よりも高温の 2,000℃以上であった。

通常の珪藻土原土を黒鉛で還元させた場合、20kg の処理に 3 時間を要したが、使用済珪藻土と籾殻燐炭を用いた場合では、同量が 1 時間で融解・還元された。このことから、原料を使用済珪藻土や籾殻に変更すると、消費電力を大幅に低減できることが明らかになった。

鷹巣工場に設置したアーク炉では長径 2cm ほどの金属シリコンが生成されたが、まだ実験回数が少ないため、最適な電力、温度、投入炭素配合比の相関データを引き続き蓄積していきたい。このアーク炉は密閉式で炭素消費が少ないので、投入炭素量を徐々に減らし、最適な配合比を確定させる。

2 使用済食品濾過助剤用珪素土と未活用籾殻の利用技術の確立

金属シリコンの還元実験は、使用済珪藻土の含水量が 30%でも成功したため、これ以下であれば、必ずしも脱水する必要がなくなった。

籾殻燐炭と珪藻土の配合比率は、大気中の実験では 42%であったが、Ar 中では 40%以下でも金属シリコンができることが判明した。

使用済珪藻土と籾殻燐炭の採用により、還元の反応性が向上し、初期の実験より大粒の金属シリコンを得るに至った。

実験で得られた生成物は、いずれも高純度の金属シリコン結晶と不純物含有 Si-Fe 合金の 2 相が完全に分離していた。

析出した金属シリコン結晶の純度は、Si 99%以上を達成した。結晶内部もほぼ均質で固溶体構造を示さないことから、相分離は成功といえる。

3. 低コスト精製技術の開発（テーマ 3）

3.1. 不活性ガス雰囲気下での徐冷精製技術の確立（高純度精製の条件確立）

目的

精製後の金属シリコン純度 99.5%の達成を目標として、従来の精製補助剤である Al 等の新たな原料を投入せずに、高純度化するための技術開発を行う。

還元後の金属シリコンを密閉状態で徐冷して精製時の酸化を防止する。

また、精製効率を高める技術対応として、珪藻土に元々含まれている 5~8% の Al が持つ不純物元素除去能力を用いて（Si-Al 融液を用いた Si の低温凝固精製法）、高純度化精製の条件を確立する。この珪藻土中の Al を利用すれば、新たに外部から Al を添加する必要がない。すなわち、単に融液を徐冷するだけで精製が可能となる。従って、従前の気相法を用いなくとも、ある程度の金属シリコンの精製が可能となる。

本手法を確立し、酸化物が発生しない様にするために、不活性ガス雰囲気下で、熔融金属シリコンを密閉アーク炉内で坩堝から徐冷容器に移し替え、精製を行う。

そのために、既存の実験炉での予備実験と、試作したアーク炉による実験を実施した。

3.1.1. 既存の実験炉における予備実験

目的

既存実験炉（アーク炉）を用いて作製した金属シリコンを再度融解し、それを長時間かけて徐冷することにより、不純物の分離効果を検証する。

これまでの還元実験（テーマ 2.1.）で生成した金属相は、大気雰囲気中、Ar 雰囲気中の、いずれの場合でも金属シリコン結晶相と不純物含有 Si-Fe 合金相が完全に分離しており、結晶オーダーでの高純度化（99%以上）は早期に成功している。以上のことから、結晶相のみを効率的に分離する条件を検討する。

金属シリコンの還元・精製において見られる不純物元素は、多い順に、Al、K、Ca、Mg、Na、Fe である。これまでの還元実験で、Fe は Si とともに金属相に分離し、Al などはガラスに残留し、ほとんど金属相に溶け込まないことがわかった（表 5）。

一方、還元された金属相内に析出している金属シリコン結晶を大型化させ、

比重差を用いて不純物含有 Si-Fe 合金相上部に濃集させることができれば、それだけで高純度金属シリコンを得ることができる。したがって、当初、実施予定であった「Si-Al 融液を用いた Si の低温凝固精製法」に拠らずとも不純物の除去は可能であり、同手法のコスト対策については検討しなくて良いことがわかった。

これらのことから、本項目では、徐冷によって Fe を分離することに目的を絞って実験を行った。

方法

再融解実験は、株式会社サーモニック四街道工場のメタル炉（写真 21）において、平成 22 年 7 月と 8 月の 2 回行った。

基本的な実験条件

装置：小型真空メタル炉（電気炉）
雰囲気：Ar ガス雰囲気
アルミナ坩堝：径 40×高 60mm
1 つにつき 60～150g 収容可能
実験時の最高温度：1,450℃（最大 1,800℃）
原料：下記

実験は、テーマ 2.2.の株式会社アンドー工業所で作製した試料を再度融解し、徐冷することで高純度金属シリコンの単結晶を析出させる。これにより不純物の分離を行った。

原料は、いずれも金属シリコン結晶相と不純物含有 Si-Fe 合金相からなる。7 月の実験では、珪藻土原土粉末と籾殻燐炭から作製したもの（写真 22）、8 月は、使用済食品濾過助剤用珪藻土と籾殻燐炭から作製したものをそれぞれ使用した。

2 回の実験とも、表 7 のように、いずれも常温から 30 分かけて、金属シリコンの融点よりも高い 1,450℃まで加熱した。これを 30 分保持した後、7 月の実験では 1 時間に 10℃ずつ 28 時間、8 月の場合は 1 時間に 5℃ずつ 56 時間かけて、それぞれ徐冷した。両実験とも、1,170℃まで下がったところで自然放冷に切り替えた。

表 7. 徐冷条件

	①昇温	②温度保持	③徐冷（温度降下）
1 回目	常温（30℃）から	30 分	1 時間あたり 10℃（28h）
2 回目	30 分で 1,450℃		1 時間あたり 5℃（56h）



写真 21. 株式会社サーモニック四街道工場の実験装置（小形真空メタル炉）
左の正方形の炉体に試料を入れる。右は制御盤。



写真 22. 第 1 回の徐冷実験用の試料（アンドー工業所で 7 月に作ったものを再度融解）

結果

両実験とも、徐冷後の試料には長径 1cm 以上の大粒の結晶が上部に集中して析出しており、不純物含有 Si-Fe 合金が坩堝の下部や側面に分離していることが確認できた（写真 23～25）。

精製した金属シリコン結晶を EPMA（EDX）で化学分析したところ、純度がほぼ 100%であり、結晶自体は高純度化に成功した（表 6）。

結晶は、一般的に温度の低いところから先に成長するため、熱源の反対側から金属シリコン結晶が成長し、不純物含有 Si-Fe 合金はヒーターがある高温側に集積していた（写真 23～25）。

金属シリコン結晶の粒間是不純物含有 Si-Fe 合金が満ちたすが、倍の時間をかけた 2 回目の徐冷実験では、不純物含有 Si-Fe 合金の分離がより進み、金属シリコン結晶が大きく（長径 1.5cm）成長していた（写真 25）。

ただし、この結晶密集部分も結晶粒間の不純物を入れて広範囲に化学組成を見ると、Si は 90%程度であり、全体の高純度化にはさらに結晶を濃集させるなど、解決すべき課題がある。

金属相に溶け込む不純物のほとんどは Fe であることが判明した。珪藻土が持つもう一つの主要不純物元素である Al については、ガラスへ残留しているため、「Si-Al 融液を用いた Si の低温凝固精製法」による検証を行わなくてよいことがわかった（表 6）。

課題（今後の展開）

金属シリコン - 不純物含有 Si-Fe 合金の 2 相を分離するには徐冷時間を延ばすことが有効であるが、精製条件を確定させるにはまだ不十分である。事業化のためには製作時間も問題になるので、効率良い分離を検討しなければならない。また、実験に用いた試料が大気雰囲気中で還元したものであるため Fe の割合が高く、一方で Fe 以外の不純物が予め分離されており、今後 Ar 中で生成される試料では違う結果となる可能性もある。

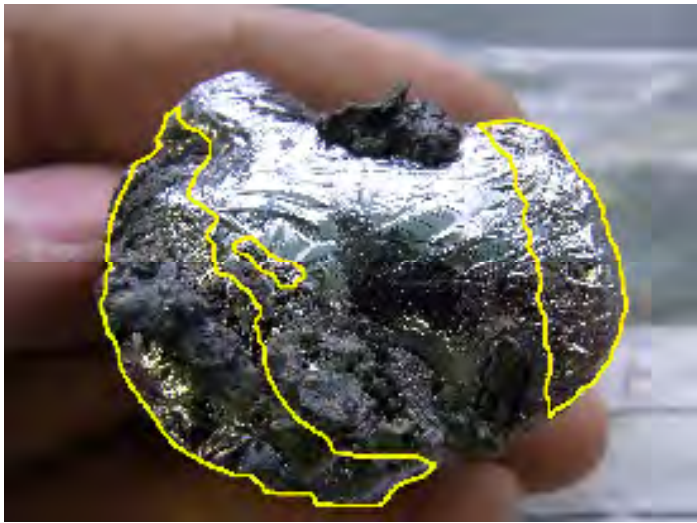


写真 22. 徐冷実験後の金属シリコンを真上から見た様子

中央部が高純度部分で、表面には結晶形状に起因する模様が見られる。左右の黄色線で囲んだ部分に不純物が濃集しており、赤みを帯びる。表面の灰黒色で凹凸の多い部分は還元実験で残った未反応のガラス。試料左右 4cm。



写真 23. 徐冷実験後の金属シリコンの破断面

Fe を含む不純物合金部はやや赤みを帯びる。試料左右 4cm。



写真 24. 高純度化実験試料の切断面

高純度金属シリコン部分は大粒（最大長径 1.5cm）の角柱状結晶で、その間隙を不純物合金が埋める。不純物と金属シリコンの色の違いが明瞭に確認できる。不純物が写真の左に集積しているのは、左側にヒーターがあり、ヒーターから遠い低温側から結晶が成長したため。

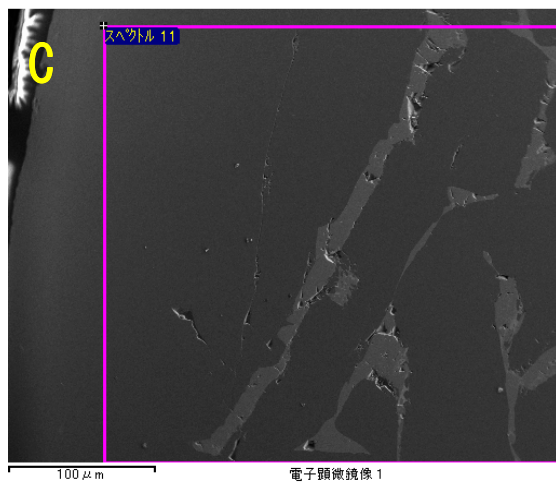
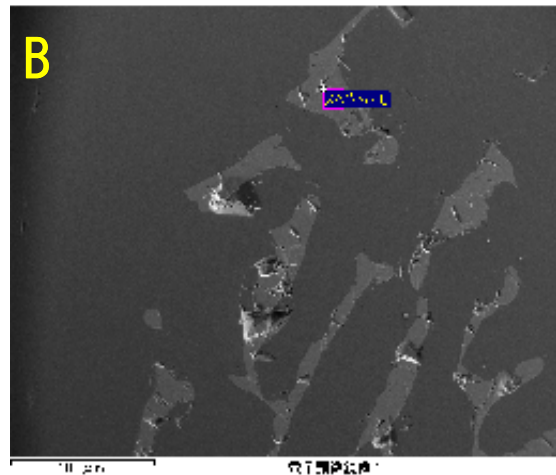
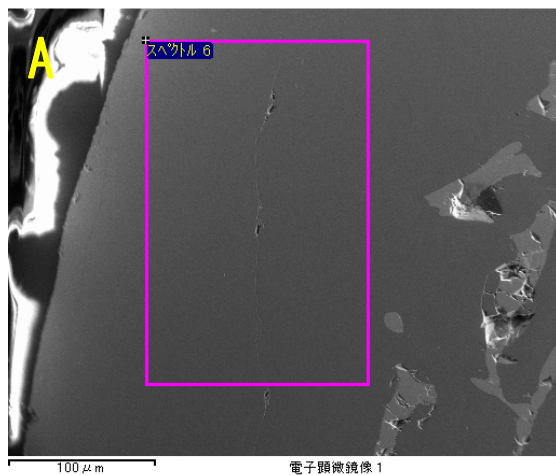


写真 26. 徐冷試料の高純度部分表面付近の走査型電子顕微鏡写真

赤枠部は分析範囲

A：試料の表層部で、先に冷却され、高純度金属シリコンが成長するため不純物がない（検出限界以下）。

B：明るく見えるところが Si-Fe 不純物合金相。

C：ほぼ同じ場所を広範囲に分析した例

表 6. 写真 26 の囲み部分の EDX 分析値

	26-A（スペクトル 6）		26-B（スペクトル 8）		26-C（スペクトル 11）	
	質量濃度 [wt. %]	原子数濃度 [atom. %]	質量濃度 [wt. %]	原子数濃度 [atom. %]	質量濃度 [wt. %]	原子数濃度 [atom. %]
Si	100.00	100.00	54.92	70.78	95.16	97.51
Fe	-	-	45.08	29.22	4.84	2.49
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

3.1.2. 製作したアーク炉による実証実験

目的

今回製作したアーク炉では、融解・還元と徐冷を一体化して行い、その効果と問題点を検証する。補完研究にて実施予定。

方法

アーク炉により熔融還元されたシリコン融液を、冷めて固結しないうちに坩堝の下に徐冷容器に移し、ヒーターで温度制御しながら時間をかけて冷却する。ヒーターは予め一定温度（1,450℃）に暖めておき、その後は徐々に温度を下げていく。

課題（今後の展開）

今回製作したアーク炉を用いての徐冷実験は、方向性についてある程度の感觸を得たので、今後補完研究のなかで実証していく。

3.2. 精製コストの極小化の条件確立

金属シリコンを還元・精製する際のコストを極小化するための研究開発を実施する。

製作した徐冷容器機構を用いて下記の項目を検証する。

- ・ 冷却時間と金属シリコンの純度の検証。
- ・ Ar ガス流量と金属シリコンの収率の検証。

3.2.1. 徐冷時間と金属シリコンの純度の検証

目的

様々な速度で金属シリコン融液の冷却を行い、生成物の純度を測定し、精製コストを極小化できる条件を確立する。

結果

これまでの既存設備での実験の結果、結晶化作用によって自然に高純度シリコンが分離・析出することが判明した。また、株式会社サーモニックにおける2回の実験では、徐冷時間を延ばすことで結晶サイズが大きくなり、不純物相を効果的に除去できることを確認した。これらの知見を基に、製作したアーク炉を用いて、さらにデータの蓄積を行っていく。

課題（今後の展開）

これまでの予備試験結果より、今回製作したアーク炉と徐冷装置での実証実験の制御の方向性が予測できたので補完研究にて検証していく。

3.2.2. Ar ガス流量と金属シリコン収率の検証

目的

Ar ガス流量と金属シリコンの収率の関係を検証し、精製コストを極小化できる条件を確立する。

課題（今後の展開）

これまでの予備試験結果より、今回製作したアーク炉と徐冷装置での実証実験の制御の方向性が予測できたので補完研究にて検証していく。

3.3. テーマ3 のまとめ

1. 不活性ガス雰囲気下での徐冷精製技術の確立

当初は、「Si-Al 融液を用いた Si の低温凝固精製法」に基づいて高純度化実験を行う予定であったが、Al は金属相に入り込まず、その一方で Fe の除去が問題となった。

不活性ガス雰囲気での徐冷実験では、高純度の金属シリコン結晶が先に晶出することにより、不純物（Si-Fe 合金）が分離していることが確認された。

徐冷、すなわち金属シリコンの結晶化時間を延ばすと、結晶が大きくなり、相対的に不純物の混入率が低下し、高純度化に成功した。

しかしながら、結晶粒間の不純物を入れて広範囲に組成を見ると、Si は 90%程度で、試料全体の高純度化にはまだ課題がある。

2. 精製コストの極小化の条件確立

上記のように、冷却時間をかけると結晶サイズが大きくなり、不純物の分離が進むことが確認された。今後、金属シリコン塊の純度を上げるには、結晶部分が高純度化しているので、結晶のさらなる濃集が課題となる。Ar ガス流量と収率の関係は今後の課題で、これについては、補完研究で検証する。

第3章 全体総括

3.1. 全体総括

使用済食品濾過助剤用珪藻土（以下、使用済珪藻土）と籾殻燐炭を活用することにより、従来の珪石とコークスを用いた金属シリコン作製方法よりも低温で金属シリコンの還元を行い、製造コストを下げることを目指して、アーク炉による実証実験を行った。

使用済珪藻土と籾殻燐炭の組合せで還元した場合、珪藻土原土（粒状珪藻土）と黒鉛粒の組合せと比較して、反応性が非常に良く、後者の3分の1の時間で還元できることが判明した。したがって、珪石とコークスを用いる従来の方法と比べても、短時間、すなわち低消費電力での還元が可能である。

不純物の除去については、「Si-Al 融液を用いた Si の低温凝固精製法」を用いて高純度精製技術を確立する予定であったが、当初の予想に反し、Al の混入は起こらず、Fe のみが不純物合金中に濃縮したため、Fe の分離除去に重点を置いた。

一旦融解させた金属シリコンを56時間かけて徐冷すると、ほぼ100%の高純度金属シリコン結晶が析出し、不純物含有 Si-Fe 合金と効果的に分離した。

研究の当初の目標は、還元時点で純度95%以上、徐冷精製で99.5%以上の金属シリコンの作製であったが、還元時点で99.6%以上、徐冷精製でほぼ100%の高純度金属シリコン結晶を得ることができた。

3.2. 事業終了後の方針

3.2.1. 補完研究

低温還元条件のより詳しい検証

使用済珪藻土と籾殻燐炭の使用で、短時間（低消費電力）での還元が実証されたため、様々な条件でアーク炉の運転を行い、正確な消費電力、還元時間の検証を行う。

使用済食品濾過助剤用珪藻土と籾殻の活用

使用済珪藻土への籾殻の配合比を40%以下、使用済珪藻土の含水量が30%以下で金属シリコンの作製が可能であることを確認した。今後はより少ない籾殻の配合比で実験を行い、金属シリコンの収率との関係を調べ、より正確な適正値を見出したい。

徐冷精製技術の確立

珪藻土から還元・精製した金属シリコンは、結晶単体に限れば、本研究の目標である純度 99.5%を上回り、100%近くを達成した。現在のところ、結晶の粒間を埋める不純物含有 Si-Fe 合金を効率良く除去できれば太陽電池グレードにも手が届く可能性が高い。これを解決するために実施した徐冷実験では、結晶の大型化と濃集が確認できたので、先の太陽電池に加え、珪素系高分子材料の原料供給も目指す。

不純物除去については、電力・徐冷速度条件をいろいろと変えて実験を行い、より最適な条件を探る。

今回製作したアーク炉と徐冷装置では、融解・還元・徐冷精製を一体化して行えるため、不純物の挙動がより正確に確かめられる可能性がある。

精製コストの極小化

金属シリコンの精製におけるコスト負荷を極小化するため、これまでに挙げた原料・電力量・時間・純度・収率・Ar ガス使用量などについて、さまざまな条件で実験し、最適な精製コストの極小化の条件を確立する予定である。