気泡噴流法による溶融 Al-Cu 合金中の Al および Cu 活量の測定*

三 谷 裕 康** 永 井 宏***

Hiroyasu Mitani and Hiroshi Nagai : Determination of the Activities of Aluminum and Copper in Liquid Al-Cu Binary Alloys by the Bubbling Method. On utilizing the subhalide reaction to the aluminum refining process, it is very important to know the reactivity between crude aluminum alloys and aluminum trichloride. However, very little work has been reported concerning the influence of the alloying elements in crude aluminum alloys on this reaction.

In a previous work, the reactivity of AlCl_3 with liquid Al-Si and Al-Fe binary alloys was investigated by the bubbling method, and at the same time the activities of Al in these alloys were determined.

In this report, the reactivity between AlCl_3 and liquid Al-Cu binary alloys in the composition range $0 < N_{\text{Cu}} < 0.574$ was investigated by the same method. Combining the equilibrium constant determined in the previous work with the experimental data on these alloys, the activities of Al and Cu were determined at 1200° and 1100°C. The activities of Al show a large negative deviation from Raoult's law below 70 at% Al. The activity curve was found to be similar in shape to that obtained by Wilder, who determined the values by e. m. f. measurements using a molten chloride electrolyte at 1100°C.

Moreover, from the reaction ratio and the flow rate of AlCl_3 obtained in the present experiment, the relations among the transporting velocity of Al, the flow rate of AlCl_3 and the composition of Cu were discussed.

(Received July 22, 1968)

I. 緒 言

アルミニウムと三塩化アルミニウムとの不均化反応を利

** 大阪大学工学部冶金学教室 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Osaka University, Osaka)

*** 大阪大学大学院 (Graduate Student, Osaka University, Osaka)

* アルミニウムの乾式製錬に関する研究 (第 3 報)

用した, サブハライド・アルミニウム製錬の原料となるアルミニウム合金の製造方法として, ボーキサイトを直接還元して Al-Si-Fe 合金を得る方法⁽¹⁾ およびアルミナを直接還元した場合に起こるアルミニウムの炭化物形成を抑制するために, アルミナと銅との混合物を直接還元して Al-Cu

(1) M.M. Striplin and W.M. Kelley: Chem. Eng. Progr., **43** (1947), 569.

合金を得る方法⁽²⁾などがある。

著者らは前報⁽³⁾⁽⁴⁾において、熔融アルミニウム試料中に三塩化アルミニウムガスを気泡噴流させることにより反応を平衡に到達せしめ、本反応の平衡恒数を測定した。さらに上記の Al-Si-Fe 合金を原料とする場合の基礎的な研究として、熔融 Al-Si 2 元合金⁽³⁾および熔融 Al-Fe 2 元合金⁽⁴⁾と三塩化アルミニウムとの反応性を追究し、同時にこれら熔融アルミニウム合金中のアルミニウムの活量を測定した。

本報では前報と同様の気泡噴流法により、上記の Al-Cu 合金を原料とした場合を対象として熔融 Al-Cu 2 元合金と三塩化アルミニウムとの反応性を追究し、その結果からさきに求めた平衡恒数を活用して、熔融 Al-Cu 2 元合金中の Al および Cu の活量を 1200° および 1100°C で求めた。

一方測定した三塩化アルミニウムの反応率および供給速度から、反応によつて輸送されるアルミニウムの輸送速度を計算し、アルミニウムの輸送速度におよぼす銅含有量および反応温度の影響を検討した。

II. 試 料 お よ び 実 験 方 法

1. 試 料

実験に供した Al-Cu 2 元合金試料は Table 1 に示した

Table 1 Chemical composition of test alloys

	Cu (wt%)	N_{Cu}
1	18.5	0.088
2	32.3	0.169
3	49.2	0.292
4	60.7	0.396
5	69.2	0.488
6	76.0	0.574

組成を有し、本実験温度の 1200° および 1100°C ではすべて均一な融体である。試料の作成にあたっては、99.99% の高純度 Al と電解銅を配合し、黒鉛ルツボで溶解した。これを金型に鋳込み、切断して溶解試料に供した。

2. 実験方法

実験に用いた装置および実験方法は前報⁽³⁾⁽⁴⁾とほとんど同様である。反応管内を真空加熱 (200°C, 6 時間) により十分に清浄にした後、精製アルゴンガスで置換した。密閉管内における所定の場所に Al-Cu 合金試料を高純度アルミナ製ルツボに入れて挿入し、精製アルゴンガス気流中で所定の反応温度に昇温した。しかる後昇華精製した $AlCl_3$ を 180°C 以下の一定温度に保つて昇華発生させ、精製アルゴンを搬送ガスとして熔融 Al-Cu 合金中に気泡噴流せしめ、 $AlCl_3$ ガスと熔融 Al-Cu 合金とを不均化反応させた。

実験条件は前報の Al-Si 合金⁽³⁾および Al-Fe 合金⁽⁴⁾の場合とほとんど同様である。気泡噴流管の孔径 2 mm ϕ 、噴流管の浸入深さを 15 mm とした。また反応温度を 1200° および 1100°C とし、反応時間は Al 反応量がほぼ 1 g となるように反応温度および Al-Cu 合金試料の組成に応じて 60~180 min とした。ただし搬送ガス (アルゴン) と $AlCl_3$ との混合モル比は、 $AlCl_3$ ガス発生容器内外 2 ケ所の温度調節によつて約 2 とした。

III. 実 験 結 果

本実験における熔融 Al-Cu 合金と $AlCl_3$ との不均化反応は次式で表わされる。

前報⁽³⁾⁽⁴⁾に示したごとく、(1) 式の平衡恒数 K_P は次式となる。

$$K_P = 27 \alpha^3 / (1 - \alpha) (1 + 2 \alpha + b/a)^2 \cdot a_{Al}^2 \quad (2)$$

ここで α は $AlCl_3$ の反応率、 b/a はアルゴンガスと $AlCl_3$ ガスとの混合モル比、 a_{Al} は熔融 Al-Cu 合金中の Al 活量を示している。ただし $AlCl_3$ の反応率 α とは送った $AlCl_3$ ガス中の反応に参与した $AlCl_3$ の割合を意味し、次式から求める。

$$\alpha = \{ \text{合金試料の減量 (g)} / \text{送った } AlCl_3 \text{ 量 (g)} \} \times 133.35/53.96 \quad (3)$$

(3) 式における合金試料の減量には、Al および Cu の蒸発による減量も含まれるものと考えられる。しかるに、純 Al および純 Cu を試料とした場合について、下記の蒸気圧⁽⁵⁾から 1200°C における蒸発による減量を計算すると、純 Al の場合 7.1×10^{-2} mg、純 Cu の場合 5.7×10^{-2} mg となり、全減量約 1 g に対してきわめて小さく、Al および Cu の蒸発による減量の影響を無視することができる。

$$\begin{cases} \log p_{Al} (\text{mm Hg}) = -16450/T - 1.023 \log T + 12.36 \\ \log p_{Cu} (\text{mm Hg}) = -17520/T - 1.21 \log T + 13.21 \end{cases}$$

ただし、搬送ガスは流速に影響なく Al および Cu の蒸気を飽和して輸送するものとし、本実験で搬送ガスを最も多量に使用した条件について計算した。

一方、平衡恒数 K_P は定温で一定であるから、Al-Cu 合金試料と $AlCl_3$ とを反応せしめると、各試料の Al 活量 a_{Al} に対応して (2) 式における $\{27 \alpha^3 / (1 - \alpha) (1 + 2 \alpha + b/a)^2\}$ の値が変化する。

$$K_{P_{Cu}} = \{27 \alpha^3 / (1 - \alpha) (1 + 2 \alpha + b/a)^2\} \quad (4)$$

いまこれを上式のごとく $K_{P_{Cu}}$ とおき、(2) 式の対数をとれば、前報の Al-Si 合金および Al-Fe 合金の場合と同様につきの関係が得られる。

$$\log a_{Al} = (\log K_{P_{Cu}} - \log K_P) / 2 \quad (5)$$

(5) 式における平衡恒数の対数 $\log K_P$ の値はすでに前報⁽³⁾で求めたので、 α および b/a を測定して $\log K_{P_{Cu}}$ の値を求

(2) P. Weiss : Z. Erzbergbau. Metallhüttenw., 7 (1954), 189.

(3) 三谷, 永井 : 本誌, 31 (1967), 1296.

(4) 三谷, 永井 : 本誌, 32 (1968), 752.

(5) O. Kubaschewski and E. L. Evans : *Metallurgical Thermochemistry*, Pergamon Press, New York, (1958).

めるならば、(5) 式から熔融 Al-Cu 合金中の Al 活量を得ることが可能となる、まず $\log K_{PCu}$ の値を求めるために、1200° および 1100°C において前記 6 種類の組成を有する熔融 Al-Cu 合金と $AlCl_3$ とを反応せしめ、 $AlCl_3$ の反応率 α と混合ガス流速との関係を求めた。1200°C における反応率 α と混合ガス流速との関係を Fig.1 に、1100°C における同様の関係を Fig.2 に示す。両図より明かなように、

Fig.1 Relation between reaction ratio of $AlCl_3$ and flow rate of total gas for some liquid Al-Cu binary alloys at 1200°C

○ $N_{Cu}=0.088$ ● $N_{Cu}=0.396$
 ■ $N_{Cu}=0.169$ □ $N_{Cu}=0.488$
 △ $N_{Cu}=0.292$ ▲ $N_{Cu}=0.574$

Fig.2 Relation between reaction ratio of $AlCl_3$ and flow rate of total gas for some liquid Al-Cu binary alloys at 1100°C

○ $N_{Cu}=0.088$ ● $N_{Cu}=0.396$
 ■ $N_{Cu}=0.169$ □ $N_{Cu}=0.488$
 △ $N_{Cu}=0.292$ ▲ $N_{Cu}=0.574$

$AlCl_3$ の反応率は Cu 含有量の増大に伴って減少すると同時に、各組成については混合ガス流速の増大に伴って減少する傾向を示している。したがって測定した各反応率 α は、各温度各組成についての平衡反応率とは見なし得ない。そこで(4)式より求めた値を見かけの平衡値 K'_{PCu} とし、 $\log K'_{PCu}$ と混合ガス流速との関係を求めた。1200°C

において求めた $\log K'_{PCu}$ と混合ガス流速との関係を Fig. 3 に、1100°C における同様の関係を Fig.4 に示す。Fig.4

Fig.3 Relation between $\log K'_{PCu}$ and gas flow rate for some liquid Al-Cu binary alloys at 1200°C

○ $N_{Cu}=0.088$ ● $N_{Cu}=0.396$
 ■ $N_{Cu}=0.169$ □ $N_{Cu}=0.488$
 △ $N_{Cu}=0.292$ ▲ $N_{Cu}=0.574$

Fig.4 Relation between $\log K'_{PCu}$ and gas flow rate for some liquid Al-Cu binary alloys at 1100°C

○ $N_{Cu}=0.088$ ● $N_{Cu}=0.396$
 ■ $N_{Cu}=0.169$ □ $N_{Cu}=0.488$
 △ $N_{Cu}=0.292$ ▲ $N_{Cu}=0.574$

は 1100°C における結果であるが、比較のために 1200°C における純 Al と $AlCl_3$ との測定結果を同時に示した。

前報の Al-Si 合金および Al-Fe 合金の場合と同様に、本報の熔融 Al-Cu 合金の場合にも直接に平衡値 $\log K_{PCu}$ を得ることができなかつたので、各 Cu 濃度について測定値 $\log K'_{PCu}$ を最小自乗法で処理し、混合ガス流速零に外挿した値を平衡値 $\log K_{PCu}$ として採用した。この値を(5)式に

代入し, 1200° および 1100°C で求めた溶融 Al-Cu 合金中の Al 活量を Table 2 に示す.

Table 2 Activity values of Al in liquid Al-Cu binary alloys at 1200°, 1100°C

	N_{Al}	a_{Al} (1200°C)	a_{Al} (1100°C)
1	0.912	0.904	0.901
2	0.831	0.806	0.754
3	0.709	0.648	0.623
4	0.604	0.490	0.483
5	0.512	0.276	0.276
6	0.426	0.150	0.150

Fig.5 Activities of Al and Cu in their liquid binary system at 1200°C

Fig.6 Activities of Al and Cu in their liquid binary system at 1100°C
--- T.C. Wilder (at 1100°C)

Fig.5 および Fig.6 にそれぞれ 1200° および 1100°C で求めた Al の活量曲線および Al 活量から Gibbs-Duhem の改良式⁽⁶⁾で求めた Cu 活量を同時に図示した. 図より明らかなように, 1200° および 1100°C とともに Al 活量は $N_{Al} < 0.7$, Cu 活量は $N_{Cu} < 0.8$ の組成範囲で Raoult の法則か

らかなり大きく負に偏倚する傾向を示している. Fig.6 の破線は起電力測定法による Wilder⁽⁷⁾の 1100°C における測定結果である. $N_{Al}=0.85$ および 0.45 付近で本実験結果よりわずかに大きく, $N_{Al}=0.60$ 付近ではわずかに小さな値となるが, 本実験結果ときわめてよく一致した傾向を示している.

IV. 考 察

Fig.1 および Fig.2 に見られるごとく, $AlCl_3$ の反応率は混合ガス流速の増大に伴って減少する傾向を示している. したがって両図からは一見混合ガス流速の小さい場合が気泡噴流法にとって良好な条件であるかのごとく考えられる. しかしにサブハライド製錬法では, アルゴンおよび $AlCl_3$ ガス消費量を可能な限り少なくし, しかも単位時間に多量の Al を $AlCl$ として輸送することが得策であるから, $AlCl_3$ の反応率のみからその条件の良否を結論することは出来ない. すなわち単位時間に輸送される Al 量は, $AlCl_3$ の反応率のみならず単位時間に輸送される $AlCl_3$ 量に依りし, (3)式より (6)式のごとく示される.

$$Al(g/hr) = AlCl_3(g/hr) \times \alpha \times (53.96/133.35) \quad (6)$$

したがって (6)式における $AlCl_3$ の反応率 α と $AlCl_3$ の輸送速度との積を増すことによって, Al の生成速度を増加させることが可能となる. しかしに混合ガス流速とは $AlCl_3$ ガス流速と搬送ガス(アルゴン)流速との和であるから, 本実験のごとくアルゴンガスと $AlCl_3$ ガスとの混合モル比 b/a を一定とした場合には, 次式のごとく混合ガス流速が $AlCl_3$ ガス流速の増大に比例して直線的に増加する.

$$\begin{aligned} \text{混合ガス流速 (mol/hr)} \\ = AlCl_3 \text{ ガス流速 (mol/hr)} \times (1+b/a) \end{aligned} \quad (7)$$

すなわち (6)式において Al の輸送速度を増加させるために $AlCl_3$ ガス流速を増大させると, (7)式にしたがつて混合ガス流速が増大し, その結果 Fig.1 および Fig.2 に示したごとく $AlCl_3$ の反応率 α が減少する結果となる. 要するに $AlCl_3$ の反応率と $AlCl_3$ ガス流速とは互いに相殺する関係にあり, 両者の積によつて単位時間に得られる Al 量が決定される. したがっていかなる条件のもとで単位時間に多量の Al を得ることができるかを明らかにするために, Fig.1 および Fig.2 より $AlCl_3$ の反応率および $AlCl_3$ ガス流速を読みとり, (6)式から Al の輸送速度と $AlCl_3$ ガス流速との関係を計算で求めた. 1200°C での計算結果を Fig.7 に, 1100°C での結果を Fig.8 に示す. 1200° および 1100°C とともに純 Al を原料とする場合には, 前述のごとく混合ガス流速の影響を受けず反応を平衡に到達させることができたので $AlCl_3$ の反応率は一定値となり, Al の輸送速度は $AlCl_3$ ガス流速の増大に比例して直線的に増加するが, Cu 含有量が増加するにつれて $AlCl_3$ ガス流速増大に伴う Al の輸送速度の増加度は減少し, その減少程度は Cu 含有

(6) L.S.Darken and R.W.Gurry: *Physical Chemistry of Metals*, McGraw-Hill, (1953), New York.

(7) Thomas C. Wilder: *Trans. AIME*, **233** (1965), 1202.

量の増加に伴なつて大きくなる傾向を示す。

要するに本実験条件の範囲内では、 AlCl_3 ガス 流速を増

Fig. 7 Relation between transporting velocity of Al and AlCl_3 gas flow rate for some liquid Al-Cu binary alloys at 1200°C

Fig. 8 Relation between transporting velocity of Al and AlCl_3 gas flow rate for some liquid Al-Cu binary alloys at 1100°C

大きさせると、 AlCl_3 の反応率は減少するにもかかわらず、Al の輸送速度は増大するのであるから、混合ガス流速を大きくして反応を行なわせれば単位時間に多量の Al を得ることが可能となる。ただし 1100°C、 $N_{\text{Cu}}=0.574$ の場合のごとく Cu 含有量が多くしかも反応温度が低下すると、Al の輸送速度がほぼ飽和値に達し、アルゴンおよび AlCl_3

の損失が大きくなる。

さらに Al 輸送速度におよぼす Cu 含有量の影響を明らかにするために、Al 輸送速度が最大の混合ガス流速 0.2

Fig. 9 Time needed to transport 2.38 g Al from some liquid Al-Cu binary alloys at total gas flow rate 0.2 (mol/hr)

下によつてその傾向がさらに強まり、Al 輸送速度におよぼす反応温度の影響が顕著に現われている。

V. 結 言

(1) 熔融 Al-Cu 合金中に AlCl_3 ガスを微細な気泡として気泡噴流せしめる方法により、原子分率 $N_{\text{Cu}}=0\sim0.574$ の組成範囲において熔融 Al-Cu 合金と AlCl_3 との反応性を追究し、さきに求めた平衡恒数を活用して熔融 Al-Cu 合金中の Al および Cu 活量を 1200° および 1100°C で求めた。Al 活量は $N_{\text{Al}}<0.7$ 、Cu 活量は $N_{\text{Cu}}<0.8$ の組成範囲で Raoult の法則から大きく負に偏倚し、その形体は起電力測定法による Wilder⁽⁷⁾ の 1100°C における測定結果ときわめてよく一致した傾向を示す。

(2) AlCl_3 の反応率と AlCl_3 ガス流速とは互いに相殺する関係にあり、Al の輸送速度は AlCl_3 の反応率と AlCl_3 ガス流速との積を増加させることによつて大きくすることができ。 AlCl_3 ガス流速を増大させると、 AlCl_3 の反応率が減少するにもかかわらず Al の輸送速度は増大する。この傾向は Cu 含有量の増加および反応温度の低下に伴なつて著しく減少する。

終りに本研究に協力された、当時の卒研生現在大阪大学大学院在学中の 滝川 博工学士に深甚の謝意を表します。