アルミナ, 含アルミナ鉱石の炭素還元および それによぼす二, 三の添加物の影響*

菊池 武昭** 落合 貞行**

黒沢 利夫** 柳橋 哲夫**

Takeaki Kikuchi, Sadayuki Ochiai, Toshio Kurosawa and Tetsuo Yagihashi: Carbothermic Reduction of Alumina and Aluminous Ores, and Effects of Several Additional Materials (Studies on the Production of Crude Aluminum Alloy by the Direct Reduction of Aluminous Ores) The carbothermic reduction of Al_2O_3 and mixtures of Al_2O_3 and Fe_2O_3 , NiO , Cu and SiO_2 was studied respectively in argon and CO atmosphere. Furthermore, the reduction of bauxite and colloidal earth available for direct reduction of aluminum was also examined.

When the mixture of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}=1/3$ was heated for 30 min in argon, $\text{Al}_4\text{O}_7\text{C}$ and Al_4C_3 were found at 1700°C and 1900°C respectively, and Al was observed at 1950°C . In addition, radioactive analysis traced the reduction process in decrement total oxygen.

In case of CO atmosphere, $\text{Al}_4\text{O}_7\text{C}$ was not found at all and Al_4C_3 was formed at 1900°C , but Al was not found even at 1950°C . Addition of Fe_2O_3 , NiO , Cu showed the effect of formation of aluminum alloy at lower temperatures such as $1600^\circ\sim 1700^\circ\text{C}$ in all atmospheres, and moreover $\text{Al}_4\text{O}_7\text{C}$, Al_4C_3 were not formed.

Until the formation of Al-Si alloy, the reaction of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-C}$ in argon showed a simultaneous change of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ and $\text{SiO}_2\text{-C}$ systems.

In case of bauxite and colloidal earth, aluminum alloy was found at 2000°C in argon, and the addition of NiO to bauxite formed aluminum alloy above 1700°C .

(Received February 19, 1970)

I. 緒 言

著者らはアルミニウムの直接製錬に関する研究として、これまでに直接製錬の原料となり得る膠質土やボーキサイトの熱的性状⁽¹⁾⁽²⁾, およびこれらの原料に含有されている二酸化けい素の炭素還元⁽³⁾について報告した。

今回は主要課題であるアルミナ, ならびに含アルミナ鉱石の炭素還元について基礎実験を行なった。この反応には中間生成物であるアルミニウムオキシカーバイド, アルミニウムカーバイドが関係しかなり複雑であり, また熱力学的データも少ない。

一般に含アルミナ鉱石には Al_2O_3 の他に SiO_2 や Fe_2O_3 などが含まれるものであるが, それらの挙動についての研究は非常に少ない。そこで含アルミナ鉱石の還元の基礎段階としてアルミナの炭素還元について報告したのち, これに SiO_2 , Fe_2O_3 を加えて還元を行なったときの影響, その他還元効果的と思われる NiO , CuO , Ni , Cu を添加した時の影響も合わせて調べ, 最後にボーキサイト, 膠質土の還元も行なってみた。

反応物をX線回折, 化学分析して反応過程を調べ, また合わせて熱力学的計算を行ない反応機構を考察した。

** 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals, Tokyo)

* 1968 年本会仙台大会に発表; 含アルミナ鉱石の直接還元による粗アルミニウム合金の製造(第4報)

(1) 菊池, 黒沢, 柳橋: 金属学会誌, **30** (1966), 840.

(2) 菊池, 黒沢, 柳橋: 金属学会誌, **31** (1967), 19.

II. 実験装置および方法

1. 実験装置ならびに操作

実験装置については前報⁽³⁾に示したものと同じである。加熱炉は黒鉛抵抗炉で, 発熱体の周囲にそれぞれ三重, 二重の黒鉛およびステンレス製の断熱筒を設け, 外周部を水冷している。

本実験では試料を外径 30 mm, 内径 25 mm, 高さ 40 mm の黒鉛るつぼに入れ, 反応管内の低温部にグラッドグラスウインチでつるし, 装置内を排気してアルゴンまたは一酸化炭素を導入し, 反応帯の温度が所定温度で安定した後, ウインチで下げて反応帯に装入した。所定時間保持した後, るつぼを引き上げ急冷して試料を取り出した。また温度測定は補正した W-WRe 熱電対, ならびに光高温計で行なった。またアルゴンおよび一酸化炭素は実験中約 50 cc/min の割合で流した。

2. 実験試料

実験に用いた Al_2O_3 , NiO , Ni , Fe_2O_3 , SiO_2 , CuO は市販一級のもので, Cu 粉末は市販一級のもので水素処理して使用した。

還元剤に用いた黒鉛は日本カーボン製の SEGR の粉末で 145 メッシュ以下のものを用いた。またボーキサイトはオーストラリア産のものを 600°C で 2 時間処理したもの, 膠質土は真岡産の水鉱土を 200°C で 2 時間処理したものを各

(3) 菊池, 黒沢, 柳橋: 金属学会誌, **32** (1968), 866.

々 145 メッシュ以下にして使用した。これらの原料を組成に応じて配合し、混合後少量の水を加えて直径 20 mm、高さ 20 mm の円柱形のペレットにし、150°C で 1 時間乾燥したものを黒鉛のつぼに入れて反応させた。

3. 加熱物の X 線回折, 化学分析, および放射化分析

実験加熱物を粉末にし、X 線回折 (30 kV, 10 mA, Fe フィルター, CoK α) を行ない、ASTM ならびに久保⁽⁴⁾の表に従って同定した。またこれをもとに化学分析を行なった。

化学分析は NiO, Fe₂O₃, Cu を添加した系について行なったが、その方法は試料を酸で溶解させ、次にこの溶液に含まれる Al と添加物の金属成分を分離した後、Al 成分を Al₂O₃ に変えて定量した。

放射化分析については東芝製中性子発生装置 NT 200 Multichemical pulse height analyser TMC 404 を使用した。方法はまず試料を微粉にして分光分析用黒鉛粉末と混合し、10 t/cm² の圧力をかけて直径 12 mm、高さ 10 mm に成型した。検量線作製には同様に作った元素分析用しょう糖を用いた。これらの試料に 14 MeV の中性子線を照射して酸素を窒素に変え、この窒素から放出される γ 線の量を測定した。

III. 実験結果

1. アルゴン中での実験

(1) アルミナと黒鉛圧粉体の反応

本系での配合は $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C} = 2\text{Al} + 3\text{CO}$ なる反応式に相

Fig.1 X-ray diffraction charts for products in the Al_2O_3 -C system

当する重量比で行なった。本実験で得られた生成物の X 線回折図を Fig.1 に示す。

この図から分るように 1600°C, 30 分の加熱物には α - Al_2O_3 と炭素のピークのみが現われているだけでまだ無変化であるが、1700°C になると $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ のピークが見られ、1800°C, 30 分ではさらに大きくなっている。 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ は 1900°C, 30 分処理のものでは認められなくなり、かわって Al_2C_3 のピークが見られるようになる。2000°C では新たに Al の線が見られるが、これは図には示さなかったが、1950°C, 30 分の実験でも少量認められた。

一方 1800°C, 2 時間加熱のものを見ると、30 分加熱のものには見られなかった Al_2C_3 が生成している。この試料を観察すると加熱物の内外部の色が異なり、その外側は Al_2C_3 が著しく、内側は $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ に富んでいた。

次に還元を調べる一つの方法として各温度で 1 時間加熱したものを放射化分析して全酸素量を求め Fig.2 に示した。

Fig.2 Radioactivation analysis of total oxygen in the heated materials of the Al_2O_3 -C system

これを見ると 1900°C までは酸素の減少は非常にゆるやかであるが、1900°C から 2000°C にかけて激しい減量を示している。これは 1900°C までは Al_2O_3 から $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ への変化で酸素の減少が少ないのに対して、1900°C 以上では Al_2C_3 および Al への変化がおり急激に酸素を放出するためである。このことは X 線回折結果と良く一致した傾向を示している。

(2) 金属酸化物などの添加の影響

前述の実験から Al_2O_3 をそのまま還元すると 1950°C から Al の生成が認められたが、後述する Fig.4 からわかるように、その重量減少は高温ほど著しく多くなり、Al の蒸発損失をとまう。このため生成した Al を他の金属と合金化して蒸発損失を抑える方法が考えられる。

そこで Al_2O_3 -C 系に NiO, Fe₂O₃, SiO₂, Cu など添加した場合の影響について検討した。添加物の配合については

(4) 久保, 加藤: X 線回折による化学分析, (1955), 日刊工業新聞社。

Al_2O_3 と添加物が全て還元されたときの合金組成が Al 50 重量%になるようにした。

Table 1 に各系の 30 分の加熱生成物の X 線回折結果を示した。表中の四角で囲んである生成物はその温度で新たに生成したものを表わしている。この表に示されるように Al_2O_3 に NiO, Cu を添加した場合には 1600°C から合金の生成が始まっており, Fe_2O_3 添加では 1700°C から合金が認められた。これらを見ると高温加熱物ほど Al を多く含む合金組成が見られ, また特徴的なことは Al_2O_3 -C 系で生成した $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$, Al_4C_3 などの中間生成物が認められなくなったことである。

が認められた。ただ Al_2O_3 -C 系では 1950°C で Al が生成していたが, この系では 1900°C で Al, Si のピークが見られた。

次に各系における加熱減量曲線を Fig. 3 に示した。

これを見ると NiO, Fe_2O_3 添加の場合には類似の傾向があり, 1800°C までは徐々に減量が起こり, $1800^\circ\sim 1900^\circ\text{C}$ 間で激しく減量し, 以後は緩慢で全部還元されたときの理論減量値に近い値を示している。また Fe_2O_3 , NiO 添加のものは 1500°C で約 20% の減量があるが, これは Fe_2O_3 添加の場合は Fe_2O_3 が全て還元された時の理論減量値 18% に近く, 一方 NiO 添加の時はその理論減量値 12% よりも

Table 1 Materials detected by X-ray analysis in the various systems

System Temp. ($^\circ\text{C}$)	Products			
	Al_2O_3 -NiO-C	Al_2O_3 - Fe_2O_3 -C	Al_2O_3 -Cu-C	Al_2O_3 - SiO_2 -C
1500	Al_2O_3 , C, Ni	Al_2O_3 , C, Fe	Al_2O_3 , C, Cu	Al_2O_3 , α -crist. C, SiC
1600	Al_2O_3 , C, Ni <u>NiAl</u>	Al_2O_3 , C, Fe	Al_2O_3 , C, Cu <u>Al_4Cu_9</u>	Al_2O_3 , C, SiC
1700	Al_2O_3 , C, Ni NiAl	Al_2O_3 , C, Fe <u>FeAl</u>	Al_2O_3 , C, Cu Al_4Cu_9	Al_2O_3 , C, SiC
1800	Al_2O_3 , C, Ni NiAl, <u>Ni_2Al_3</u>	Al_2O_3 , C, Fe FeAl, <u>FeAl_3</u>	Al_2O_3 , C, Cu Al_4Cu_9 , <u>Al_2Cu</u>	Al_2O_3 , C, SiC <u>$\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$</u>
1900	C, Ni, NiAl Ni_2Al_3 , <u>NiAl_3</u>	C, Fe, FeAl FeAl ₃ , <u>Fe_2Al_5</u>	C, Cu, Al_4Cu_9 Al_2Cu	Al_2O_3 , C, SiC <u>Al_4C_3</u> , <u>Al</u> , <u>Si</u>
2000	C, Ni, NiAl Ni_2Al_3 , NiAl ₃	C, Fe, FeAl FeAl ₃ , Fe_2Al_5	C, Cu, Al_4Cu_9 Al_2Cu	Al_2O_3 , C, SiC Al_4C_3 , Al, Si

一方 SiO_2 添加の場合には NiO, Fe_2O_3 添加などの場合と異なっている。 1500°C では試料中の SiO_2 が α -クリストバライトと SiC が変わっており, その後 1700°C まではさらに SiC 化が進行しているが, Al_2O_3 の変化は認められなかった。 1800°C で始めて $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ が, また 1900°C で Al_4C_3

高く, すでに Al_2O_3 の還元も始まっていることを示しているように思われる。 Cu 添加の場合は金属の形で添加したため図上では低い位置にあるが, 減量の傾向は Fe_2O_3 , NiO 添加の場合と類似している。しかし 1900°C 以上では理論減量値 44% を上まわる減少を示した。 SiO_2 添加の場合は $1600^\circ\sim 1700^\circ\text{C}$ 間に急激な減量があり, それ以後は直線的に増加して理論減量値 61% を大きくこえている。また Al_2O_3 -C 系での減量は $1900^\circ\sim 2000^\circ\text{C}$ 間で急激におこり, 理論減量値 61% を上まわっていた。

次にこれらの加熱物を化学分析し, 加熱温度と Al_2O_3 の還元率の関係を示したのが Fig. 4 である。これは加熱物中の合金化した Al を分析し, これから Al_2O_3 の還元率を求めたものである。

この図から, NiO, Cu 添加の 1500°C の場合には X 線回折では合金が見られなかったが, すでに 2% 前後の還元率を示している。また Fe_2O_3 添加の場合でも 1600°C で 9% を示しており, これらの還元率は温度の上昇と共に増加し, 1900°C の NiO, Fe_2O_3 , Cu 添加の場合の還元率はそれぞれ 91%, 86%, 88% となっており, 2000°C でも同程度であった。

Fig. 3 Weight loss of heated materials in the various systems

Fig. 4 Reduction ratio of Al_2O_3 in the various systems

NiO , Fe_2O_3 , Cu 添加の場合には $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$, Al_4C_3 が生成しないことがわかったので、次に添加物の量による $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ の生成限界を調べてみた。加熱温度は 1800°C ，加熱時間は 30 分である。また添加物としては上記の他に Ni , CuO も使った。

この結果 Al_2O_3 と各々の酸化物が全て金属に還元された時の合金組成配合をもとに、添加物の金属成分で表わすと、 NiO 添加では $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ の生成は 20% 以上でおこらず、10% 以下でおこった。 Ni 添加の場合の $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ の生成限界はこれより高く 40~30% 間にあった。 CuO 添加でのその限界は 30~20% 間にあり、 Cu 添加の場合には 40~30% 間であった。また Fe_2O_3 添加では 30~20% 間に限界が見られた。このように一般的には金属で添加するよりも酸化物として添加した方が $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ の生成を抑制することがわかった。またこれらの分析を行なったところ、 Al_2O_3 の還元率は添加物の量が多くなればなるほど高くなり、70% 配合した時には Cu 添加で 89%， Fe_2O_3 添加で 79%， NiO 添加では 98% にも達していた。

(3) ボーキサイトならびに膠質土の還元

これまでは Al_2O_3 -C 系ならびに添加物の影響について検討してきたが、次にボーキサイト、膠質土の還元を行なってみた。

実験は (1) ボーキサイト-C 系、(2) 膠質土-C 系、(3) ボーキサイト- NiO -C 系の 3 種の系について試みた。配合については実験 (1)，(2) は全酸化物を還元するに要する理論炭素量で、実験 (3) は酸化物が全部還元された時に重量組成で Al が 50%，他の金属が 50% になるようにした。

Fig. 5 にボーキサイト-C 系、膠質土-C 系の X 線回折図を示す。ボーキサイト-C 系では 1700°C まではボーキサイト中に少量含有されている SiO_2 が SiC に変化するとか、 Fe_2O_3 が還元されるなどの変化のみで主成分の Al_2O_3 は還元されていない。 1800°C になると $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ が生成し始め、 1900°C で Al_4C_3 ， 2000°C では Al および Al-Fe 合金が見られる。この変化は前述の Al_2O_3 -C 系と類似の傾向を示している。

Fig. 5 X-ray diffraction charts for products in the bauxite-C and colloidal earth-C systems

一方膠質土-C 系では図には示さないが、 1400°C では含有される SiO_2 の SiC への変化があり、また 1000°C からムライト生成などの変化があるが 1600°C ではそのムライトも消失しており、 1800°C では $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ の生成が見られるようになる。 1900°C になると $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ ，また 1800°C で少量共存していた Al_2O_3 のピークは全て消え、 Al ， Si が SiC と共に認められ、 2000°C でも大きな変化がなかった。

次にボーキサイト- NiO -C 系の加熱物の X 線結果を **Fig. 6** に示す。

Fig. 6 X-ray diffraction charts for products in the bauxite- NiO -C system

これを見ると Al-Ni 合金が 1700°C から認められ, そのピークは高温加熱物ほど大きくなっている。また本系では Al_2O_3 -NiO-C 系の場合と同様に $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$, Al_4C_3 の生成は全く認められず, NiO を添加したときの合金生成におよぼす効果は顕著であることがわかる。

2. CO 雰囲気中での実験

アルゴン雰囲気中での各系の実験を行なつて以上のような結果を得たが, ここでは Al_2O_3 -C 系, Al_2O_3 -NiO-C 系について CO 1 気圧下の実験を 1600°, 1700°, 1800°, 1900°, 1950°C の各温度について 30 分間行ない, 加熱減量を調べると同時に, 加熱物の X 線回折を行なった。配合割合は前記の系に対して $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C}$ の化学量論比, また Al_2O_3 -NiO-C 系については酸化物が全て還元された時の合金組成で Al 50 重量% になるようにした。

この結果, Al_2O_3 -C 系ではアルゴン雰囲気での場合に比較して反応の始まる温度が高く, アルゴン中では 1700°C から $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ が見られたのに対し, CO 雰囲気中では 1900°C になって初めて Al_4C_3 が認められ, しかも $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ はいかなる温度でも見られなかった。1950°C では Al_4C_3 はさらに増加していたが, Al は認められなかった。また加熱減量曲線を前述の Fig. 4 に破線で示したが, これを見ると減量曲線は 1800°C をこえると急激に立ちあがり, 1950°C では 76% に達し, アルゴン中での場合と同様に大きな蒸発損失を伴っているものと思われる。

Al_2O_3 -NiO-C 系では, 1600°C で AlNi_3 が見られ, 温度の上昇と共に AlNi , Al_3Ni_2 , Al_3Ni と順次 Al 濃度の高い合金が生成しており, また $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$, Al_4C_3 は全く見られなかった。この点アルゴン雰囲気の場合と良く類似していたが, 一方 Fig. 4 を見ると減量曲線はアルゴン雰囲気での場合に比較して 1600°, 1700°C の時には約 5% 低い値を示しており, それ以上では両者の減量曲線は一致していた。

IV. 考 察

以上の実験結果から, Al_2O_3 -C 系ならびにこれに添加物を加えた場合の反応について考察してみる。

まず Al_2O_3 -C 系における従来の研究では, その反応過程に $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$, Al_2OC , Al_4C_3 などがあるとされているが, その反応機構については定説がない。我々の実験では加熱物中に Al_2OC の存在は X 線的には認められず, その存在を確認することは出来なかった。これについて Cox⁽⁵⁾ らは Al_2OC の生成反応は非常に小さく, 生成したとしても少量であるとしている。また Foster⁽⁶⁾ らも CO 雰囲気中では Al_2OC は生成せず, 6% N_2 雰囲気中で生成したと報告しており, Motzfeldt⁽⁷⁾ らはそれが極めて不安定なものであろうとし

ているなど種々の説があり, 実際の還元反応を考える場合には考慮しなくても良いものと思われる。

我々の実験からは, アルゴン雰囲気中では $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ が 1700°C, 30 分で, Al_4C_3 が 1900°C, 30 分の実験で認められ, Al は 1950°C で X 線的に検知されているが, 一方 CO 雰囲気中では $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ は認められず, 1900°C, 30 分で Al_4C_3 が認められたのみで Al は検知できなかった。これからするとアルゴンと CO 雰囲気中ではその反応機構はだいぶ異なっていると予想される。そこで反応機構を熱力学的に考察するため Fig. 7 に関連反応とその平衡 CO 分圧を示した。熱力学的数値は Kubaschewski, Evans⁽⁸⁾ と Cox, Pidgeon⁽⁵⁾ の値を引用した。

Fig. 7 Partial pressure of CO for some reactions

この図から分るように Al_2O_3 と C を混合し高温で加熱した場合, $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ が最も生成し易く, 次に Al_4C_3 , Al の順であることがわかる。

我々の実験では Al_2O_3 と C を 1:3 の化学量論比に配合したもので, この混合物を加熱すると平衡的には Al の生成温度に達する前に

の反応により Al_2O_3 は消費されてしまうものと考えられる。

このことはアルゴン雰囲気の実験で 1700°C で $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ が生成し始め, 1900°C で Al_4C_3 が生成していたこと, 1800°C で 2 時間加熱のものでは $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ と Al_4C_3 が共存していたこととよく一致している。しかし 1900°C では $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ は

(7) G. Gitlezen, O. Herstad and K. Motzfeldt: *Selected Topics in High Temperature Chemistry*, Universitetsforlaget, Oslo, (1966), p.179.

(8) O. Kubaschewski, E. L. Evans and C. B. Alcock: *Metallurgical Thermochemistry*, Pergamon Press, London, (1967).

(5) J. H. Cox and L. M. Pidgeon: *Can. J. Chem.*, **41** (1963), 671.

(6) L. M. Foster, G. Long and M. S. Hunter: *J. Am. Cer. Soc.*, **39** (1956), 1.

消失し、 Al_4C_3 と消費されているべき Al_2O_3 が共存していたが、このことはその生成には速度的な要素が関係してくるもので $Al_2O_3 \xrightarrow{C} Al_4O_4C$, $Al_4O_4C \xrightarrow{C} Al_4C_3$ の二つの反応の速度的な関連も考慮しなければならないことを示している。

以上の理由からアルゴン雰囲気中では

なる反応で Al が生成するものと考えられる。これについて Ginsberg⁽⁹⁾らは次式のように Al_2O_3 と Al_4C_3 の混合物を加熱して Al を作ったが、 Al_4O_4C を考えると (4) 式の方が妥当であると思われる。

一方 Al_2O_3 -C 系の反応を CO 雰囲気で行なった場合は Al_4O_4C の生成は認められず 1900°C で Al_4C_3 が生成していた。これは Fig. 7 の熱力学的状態図を見ると Al_4O_4C が生成してもよいように思われるが、 Al_4O_4C 生成の 1 気圧の点では Al_2O_3 と C の直接反応による Al_4C_3 生成、また Al_4O_4C と C の反応による Al_4C_3 生成の CO 分圧と大差なく、さらに Al_4O_4C 生成の P_{CO} 曲線がゆるやかなのに較べて、 Al_4C_3 生成の二つの P_{CO} 曲線は急激な立ちあがりをみせていることから、実験では Al_4O_4C を経ないで、また Al_4O_4C を生成したとしても直ちに安定相としての Al_4C_3 に還元されたものと思われる。このように CO 雰囲気中では Al_4O_4C の安定相としての存在範囲は少ないため Al の生成は (5) 式の反応によるものと考えられる。一方アルゴン雰囲気中では生成した CO が希釈されて P_{CO} が小さくなるため Al_4O_4C が低温から生成し、その安定範囲も広いものと考えられる。このことは Fig. 4 の加熱減量曲線からも分るようにアルゴン中では Al_4O_4C 生成に伴う減量が早くから起こっているのに対し CO 雰囲気では 1800°C まではほとんど減量がなく、この温度を過ぎると急激な減量が起り Al_4C_3 の生成が始まることを示している。

また Al_2O_3 -C 系の減量曲線からわかるように高温ほど減量が激しい。これは Al が (4) または (5) 式の反応によって生成したとしても、この温度では Al の蒸気圧が相当高く、(5) 式の場合には $Al + Al_2O_3 = 3 Al_2O(g)$ の反応による Al の損失も考えられ、Al を凝縮相として大量に生成することは困難である。

このため生成 Al を他の金属と合金化させることにより、Al の活量を下げて蒸散を防ぎ、またタップを可能にすることが考えられる。

Al_2O_3 -C 系に NiO, Cu, Fe_2O_3 を添加した場合、1600°C, 1700°C のような低温から合金が生成していたが、この効果について熱力学的に検討してみる。

今 Al_2O_3 -C 系の反応を

とすると、その平衡恒数 K_p は

$$K_p = P_{CO}^3 \quad (a_{Al}=1)$$

(9) H. Ginsberg and V. Sparwald : Aluminium, 41 (1965), 181.

合金系については

$$K_p' = P_{CO}^3 \cdot a_{Al} \quad (a_{Al}' < 1)$$

となり、 $K_p = K_p'$, $a_{Al}' < 1$ であるため、 $P_{CO}' > P_{CO}$ となる。すなわち合金系における CO 分圧は純系のそれより大となり、また Al 中に合金元素が添加されるほど合金中の a_{Al} が小さくなって、合金系の P_{CO} は大きくなり、より合金生成の方向に進行し易いことになる。Fig. 7 に (B) 反応の Al の活量を変化させたときの P_{CO} を各温度について破線で示したが、これを見ると Al の活量が小さくなるほど P_{CO} が大きくなり合金が生成し易くなっていることがわかる。

次に NiO または Cu を添加したときは 1600°C から、 Fe_2O_3 添加のときは 1700°C, SiO_2 添加の場合は 1900°C から合金が生成していたが、この生成温度の異なる点については各合金系の Al の活量におよぼす各添加金属の影響が考えられる。今 Al-Cu 系⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾, Al-Ni 系⁽¹⁰⁾, Al-Si 系⁽¹⁰⁾⁽¹²⁾, Al-Fe 系⁽¹³⁾の活量曲線を比較するといずれも Raoult 基準より負に偏異しており、それは Si, Fe, Cu, Ni の順で影響が著しく、本実験での各系の合金生成の始まる温度がより低温であるという傾向と一致する。

一方 NiO, Fe_2O_3 , Cu を添加したときは Al_4O_4C , Al_4C_3 が生成しなかったが、これは Fig. 7 の破線で示すようにこれらの添加物を加えることにより Al の活量が下がり、 Al_4O_4C , Al_4C_3 生成の P_{CO} 線よりも高い P_{CO} 値を示すことから理解できる。同様に III. 1. (2) の後半で述べたように、アルゴン雰囲気中における 1800°C の実験で NiO, Fe_2O_3 , Ni, Cu など、添加する量が多ければ Al_4O_4C の生成が無く、少ない時に生成したことも Fig. 7 の破線から説明することができる。

Al_2O_3 -C 系に SiO_2 を添加した場合には、前記の添加物とは異なり金属 Al の生成も 1900°C とおそく、また Al_4O_4C , Al_4C_3 も生成した。これは SiO_2 は前報⁽³⁾で報告したように 1400°C から安定な SiC を生成し、また金属 Si の生成は高温でなければ起こらず、このため合金生成温度に達する前では SiO_2 -C, Al_2O_3 -C が各々独立的に反応するためと考えられる。

このように合金生成の反応は SiO_2 , SiC, Al_2O_3 , Al_4O_4C , Al_4C_3 などが関係し複雑である。これに関して Schneider⁽¹⁰⁾は、SiC : Al_2O_3 = 3 : 1 の団鉱物を 1800°C で真空加熱して Al-Si 合金を得ているが、本実験のアルゴン雰囲気の場合には Al_4O_4C が生成するため、 Al_4O_4C -SiC 間の反応が主として関係するものと思われる。また Al-Si 合金が生成したとしても、Al の活量は比較的大きく蒸発損失も大きいも

(10) A. Schneider and O. Hilmer : Metallwissenschaft und Technik, 3 (1960), 186.

(11) 大山, 松島, 小野 : 選鉱製錬研究所報告, 21 (1965), 23.

(12) 幸塚, 八杉, 中島, 森山 : 電気化学, 34 (1966), 35.

(13) R.D. Pehlke : Trans. Met. Soc. AIME, 212 (1958), 486.

のである。これは SiO ガスとしての損失と共に Fig. 3 の重量減少の大なることの原因と考えられる。

次に膠質土、ボーキサイトの還元について考えてみる。

使用した真岡膠質土の組成は Al_2O_3 (32.95%), SiO_2 (36.85%) などから成っているため組成的には我々の行なった Al_2O_3 - SiO_2 -C 系に類似している。ただこの場合既報⁽¹⁾の膠質土の熱的性状の中で述べたムライトの生成が炭素を配合した場合でも 1500°C まで見られた。しかしこれ以上の温度ではムライトも分解し $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$, Al の生成など Al_2O_3 - SiO_2 -C 系の反応とよく類似していた。これについて Хитрик⁽¹⁴⁾は次のようなムライト生成の熱力学的数値を報告している。

$$\Delta G^\circ_T = 605205 - 272.12 T$$

$$\Delta G^\circ_T = 1236900 - 562.24 T$$

これを計算すると、ムライトの方がやや還元され難いが、その差は小さく、膠質土-C 系は Al_2O_3 - SiO_2 -C 系とほとんど同じに考えてもよいものと思われる。

ボーキサイトは Al_2O_3 が主成分で、その還元過程は Al_2O_3 -C 系と類似していたが、 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ の生成温度がそれより 100°C 高温側にずれていた。これは還元され難いということではなく、1900°C で Al, Al-Fe 合金が生成していたことからすると、むしろ還元され易いが含有される Fe 成分などによって低温で生成する少量の $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ は分解されて X 線回折では検出されなかったと考えるのが妥当と思われる。

V. 総 括

アルミニウムの直接製錬の基礎として、アルミナおよび含アルミナ鉱石の炭素還元と、それによぼす二、三の添

加物の影響について研究し次の結果を得た。

(1) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C} = 1/3$ の混合物をアルゴン中で加熱すると、1700°C で $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$, 1900°C で Al_4C_3 が生成し、金属 Al は 1950°C で生成した。

(2) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C} = 1/3$ の混合物を CO 雰囲気中で加熱すると 1900°C から Al_4C_3 が生成したが、 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ の生成はなく、金属 Al も 1950°C では生成しなかった。

(3) Al はアルゴン中で $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C} + \text{Al}_4\text{C}_3 = 8\text{Al} + 4\text{CO}$ なる反応で、また CO 雰囲気中では $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Al}_4\text{C}_3 = 6\text{Al} + 3\text{CO}$ の反応が主体的に起こって生成されることが予想される。

(4) Al_2O_3 -C 加熱物中の全酸素量を放射化分析し、その減量変化から Al の生成過程を検討した。

(5) X 線回折によると、アルゴン中で Al_2O_3 -C 系に NiO, Cu を添加した場合 1600°C で合金が、同じく Fe_2O_3 添加では 1700°C でその生成が認められ、いずれの場合も高温加熱物ほど Al_2O_3 の還元率は高くなっていた。またこれらの添加により $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$, Al_4C_3 の生成は認められなくなった。

(6) Al_2O_3 -NiO-C 系の CO 雰囲気中での実験でも 1600°C から合金が見られたが、1600°, 1700°C 加熱物ではアルゴン雰囲気の場合よりも Al_2O_3 の還元率は低かった。

(7) Al_2O_3 の還元によぼす添加物の影響は、いずれの場合も添加量を増すほど還元率を高かった。

(8) アルゴン中での Al_2O_3 - SiO_2 -C 系の反応は Al_2O_3 -C, SiO_2 -C が各々独立的に反応し、Al-Si 合金は 1900°C から生成した。

(9) 膠質土-C 系の反応は本実験の Al_2O_3 - SiO_2 -C 系と類似の傾向を持っていた。

(10) ボーキサイト-C 系の反応は Al_2O_3 -C 系の反応と類似しており、またこれに NiO を添加した場合には 1700°C から Al-Ni 合金が生成した。

(11) 熱力学的検討を行ない、 Al_2O_3 の還元ならびに添加物を加えたときの諸現象を説明した

(14) С. И. Хитрик et al : Цветные Металлы, 2 (1968), 54.