アルミニウムのサブクロライド反応におよぼす 鉄, ケイ素, ニッケル, 銅などの影響*

菊 池 武 昭**

Takeaki Kikuchi: Effects of Iron, Silicon, Nickel and Copper on the Reaction of Aluminum Subchloride Process (Study of Extractive Metallurgy of Aluminum(III)).

The effects of iron, silicon, nickel and copper on the reaction of aluminum subchloride process were investigated by the flow method of aluminum trichloride at reduced pressure and in the temperature range of 900°~1100°C.

In all cases, the extraction rate of aluminum decreased with the increase in the contents of alloying elements, and increased with increasing temperature and supplying rate of aluminum trichloride. The extraction rate of aluminum could be expressed by the following equation including activity of aluminum and partial pressure of aluminum trichloride.

$$V = 1.28 a_{\text{Al}} \cdot P_{\text{AlCl}_3}^{4/3} \cdot e^{-11800/RT} \quad (\text{Al g/cm}^2 \cdot \text{min})$$

The contents of silicon and iron in the deposited aluminum were about 0.2% and 0.05% respectively, and little amounts of copper and nickel transferred to the products. In addition, the experimental results were discussed using the thermodynamic calculation.

(Received February 12, 1971)

** 金属材料技術研究所, 現在: 新居浜工業高等専門学校 (National Research Institute for Metals, Tokyo. Present address: Department of Metallurgical Engineering, Niihama Technical College, Niihama)

* 1967 年 10 月本会札幌大会に発表; アルミニウム製錬に関する研究 (第 3 報)

I. 緒 言

アルミニウムのサブクロライド製錬においては, これまでに平衡論的研究は数多く発表されている.

しかしながら, 粗合金中に含まれる他種金属のアルミニ

ウムの抽出速度におよぼす影響, また抽出アルミニウムへの混入量などの問題は最も重要な点であるにもかかわらず, これに関する論文は合成した合金についての田辺⁽¹⁾ならびに三谷⁽²⁾らの研究, また粘土の炭素還元で得られた合金についての Yerkes⁽³⁾らの鉄, ケイ素などの挙動についての報告が主なものであって, その数は比較的少ない。

そこで本実験は, 先に発表したサブクロライド反応の平衡⁽⁴⁾ならびに反応速度⁽⁵⁾にひきつづいて, 反応速度におよぼす鉄, ケイ素, ニッケル, 銅などの影響を検討した。

この製錬法において関係する他種金属には, 粗合金製造の際に原料からはいれる鉄, ケイ素などが主なものであるが, 炭素還元効率を上げるための添加物⁽⁶⁾から由来する銅, ニッケルなどもとりあげ, 抽出速度におよぼす温度や合金濃度の影響, 三塩化アルミニウムの流速との関係, 抽出アルミニウムの純度などを調べた。

II. 実験装置ならびに実験方法

1. 実験装置

本実験で用いた装置は, 純アルミニウムと三塩化アルミニウムの反応速度を求めた場合⁽⁵⁾と全く同様なもので, 三塩化アルミニウムガス蒸発部, 反応管, 三塩化アルミニウム凝縮部, 真空ポンプなどからなっている。

反応管には不透明石英管(内径 40 mm, 長さ 800 mm)を析出用内挿管にはアルミナ管(内径 35 mm, 長さ 600 mm)を使用した。反応管の加熱には上下に開閉できるテコランダム電気炉を使用し, 温度の均一性をよくし, 1000°C での温度偏差を炉長 12 cm にわたって $\pm 5^\circ\text{C}$ 以下にした。

温度測定には補正した Pt-Pt-Rh 熱電対を使用し, 試料を入れたボートの直上の反応管外壁面で測定したが, 内外の温度差は認められなかった。

未反応および不均化反応により生成された三塩化アルミニウムガスは, 他方の出口より排出させ, これを液体窒素で冷却して凝縮させた。

アルミニウム合金の作製には, Al-Si, Al-Fe, Al-Cu, Al-Ni 合金のそれぞれの組成に応じて, アルミニウムは 99.99% のインゴットを適当に切断し, ケイ素はトリクロルシランを水素還元して得た高純度のもの, 鉄は電解鉄 (99.9% Fe), ニッケルは 99.9% のモンドニッケル, 銅は電解銅を用い, 高周波真空溶解炉で溶製した。

合金組成は Al-Si 系 (9.98% Si, 5.01% Si), Al-Fe 系 (10.0% Fe, 2.97% Fe), Al-Ni 系 (19.98% Ni, 9.97% Ni), Al-Cu 系 (20.03% Cu, 9.91% Cu) である。また三塩化アル

ミニウムは市販特級のを昇華精製して使用した。

2. 実験方法

三塩化アルミニウムを蒸発容器に手早く入れて秤量し, そのままボールジョイントで反応管に接続した。

アルミニウム合金を入れるポートは高アルミナ製 (Al_2O_3 98.8~99.2%, SiO_2 0.3~0.4%) のものを使用した。ポートはその底部を内挿管に合わせて半円状にし, 高さの3/4は反応によってアルミニウムが減少しても, その表面積が変わらないように直方形とした。

実験では, まずアルミニウム合金を入れたポートを反応管内の温度均一部に装入する。つぎに蒸発容器と反応管を接続し, 全体を真空ポンプで 10^{-3} mm Hg の真空に引き, 炉の加熱を行なう。炉が所定温度に達したのち, あらかじめ一定温度に加熱してある蒸発炉を三塩化アルミニウム蒸発容器に入れ, 一定温度に保持した。

三塩化アルミニウムガスの圧力は蒸発容器と反応管との間に設けたシリコンオイルマンノメーター (信越化学製 KF 54, 比重 1.07 オイル使用) で 5 分毎に測定したが, 圧力と供給速度の関係については前報⁽⁵⁾に示した。

サブクロライド反応により生成したアルミニウムは, アルミナ管の析出部に高温側では多数の小球状, また低温側では樹枝状結晶となって凝縮し, 一方, 三塩化アルミニウムは凝縮器で完全にトラップされる。

反応後, 蒸発器と反応管を急冷し, つづいてポート内の合金の減少量および三塩化アルミニウムの蒸発量を秤量し, これよりアルミニウムの反応率, 三塩化アルミニウムの反応率などを求めた。また析出アルミニウム中の Si, Fe, Ni, Cu などを分析し, その混入量を求めた。実験温度は 900°, 1000°, 1100°C の各温度で行なった。なおポート装入試料は約 40 g である。また実験後の試料断面について, マイクロアナライザーで添加金属の濃度分布をしらべたところ, 表面層と内部との差は認められなかった。

III. 実験結果および考察

以上のようにして得られた Al-Si, Al-Fe, Al-Cu, Al-Ni の各系合金についての実験結果をそれぞれ Fig. 1, 2, 3, 4 に示す。横軸に三塩化アルミニウムの供給速度 (g/min) ならびに圧力 (mmHg) をとり, 縦軸に合金中のアルミニウムの抽出速度 (g/cm²·min) をとっている。

これらの図にみるように, 各合金において, 三塩化アルミニウムの供給速度が大きくなるに従って, また反応温度が高くなるにしたがってアルミニウムの抽出速度が増加している。また合金中の添加元素の濃度が増すほど, アルミニウムの抽出速度は減少している。

つぎにこれらの図から, アルミニウムの抽出速度におよぼす合金元素の種類と濃度による差異をみるため, 三塩化アルミニウムの供給速度の 0.2, 0.4, 0.6 g/min の条件を選び, 横軸に Si, Fe, Cu, Ni のモル濃度, 縦軸にアルミニ

(1) 田辺, 今野, 沢田, 高橋: 電気化学, **32**(1964), 285.

(2) 三谷, 永井: 金属学会誌, **34**(1970), 752.

(3) L.A. Yerkes et al.: U.S. Bureau of Mines, Rep. Inv., 5773(1961).

(4) 菊池, 黒沢, 柳橋: 金属学会誌, **28**(1964), 9.

(5) 菊池, 黒沢, 柳橋: 金属学会誌, **33**(1969), 305.

(6) A. Schneider and O. Hilmer: Metall, **3**(1960), 186.

(7) 菊池, 黒沢, 柳橋: 金属学会誌, **34**(1970), 643.

Fig.1 Relation between flow rate of AlCl_3 and reaction rate of Al in Al-Si alloys

Fig.4 Relation between flow rate of AlCl_3 and reaction rate of Al in Al-Ni alloys

Fig.2 Relation between flow rate of AlCl_3 and reaction rate of Al in Al-Fe alloys

Fig.3 Relation between flow rate of AlCl_3 and reaction rate of Al in Al-Cu alloys

Fig.5 Comparison of reaction rate in the Al-Si, Al-Fe, Al-Cu and Al-Ni alloy systems (at 900°C)

また Si, Cu, Ni については, 900°, 1000°C ではほぼ同程度の値を示しているが, 1100°C になると値が異なってくる傾向が認められた。ただし何れの合金系の場合でも, 純アルミニウムの抽出速度に合金のモル濃度を乗じた値を示した鎖線よりも低い位置にあることがわかる。

以上の実験結果から, アルミニウムに他の金属を加えた場合の反応速度について検討してみる。純アルミニウムの関与するサブクロライド反応, $2\text{Al(l)} + \text{AlCl}_3\text{(g)} = 3\text{AlCl(g)}$ の速度式は前報⁽⁵⁾により次式で示される。

$$v = A [\text{Al}]^m [\text{AlCl}_3]^n e^{-E_0/RT} \\ = 1.28 P_{\text{AlCl}_3}^{4/3} e^{-11800/RT} \quad (\text{Al g/cm}^2 \cdot \text{min})$$

ここで A は頻度因子, m と n は各成分の反応次数, $[\text{Al}]$, $[\text{AlCl}_3]$ はそれぞれの成分の濃度または分圧である。

上述の速度式は純アルミニウムに対する場合であって, 常に表面のアルミニウム濃度は一定であり, また三塩化アルミニウムガスの圧力, すなわち濃度の小さい場合であって, 表面化学反応律速の条件におけるものである。

ウムの抽出速度をとって図示したのが Fig.5, 6, 7 である。この図において, 前報⁽⁵⁾の純アルミニウムの抽出速度から計算した値を, 添加物の濃度ゼロの点にとったところ, 各合金において濃度ゼロへ外挿した点とほとんど一致した。

これらの図からわかるように, 添加金属のうち同一モル%の合金濃度では, Fe が最も抽出速度を遅らせている。

Fig. 6 Comparison of reaction rate in the Al-Si, Al-Fe, Al-Cu and Al-Ni alloy systems (at 1000°C)

Fig. 7 Comparison of reaction rate in the Al-Si, Al-Fe, Al-Cu and Al-Ni alloy systems (at 1100°C)

合金系における場合は、 $2\text{Al}(\text{in liq. alloy}) + \text{AlCl}_3(\text{g}) = 3\text{AlCl}(\text{g})$ の反応がアルミニウム合金浴とガス界面で進行するので、その反応過程は、(1) 三塩化アルミニウムガスが、アルミニウム合金浴表面に到達する、(2) 合金浴とガスの界面で化学反応がおこる、(3) 浴中のアルミニウムが、ガスと合金浴界面に移動する、(4) 生成した AlCl ガスが合金浴表面から離脱する、などの諸過程を含む。

これらの過程の中で(1)と(4)は、前報⁽⁵⁾の純アルミニウ

ムの場合と同じく減圧下で、しかもガスの流れている条件であるため極めてすみやかであって、律速段階ではないと考えられる。したがって本合金系で問題になるのは(2)または(3)の過程である。

一般に律速段階をきめる有効な手段として、反応速度の活性化エネルギーから評価する場合がある。本実験の各合金系において、試みにアレニウス型の式についてそれを求めたところ、それぞれ Al-Si 系(≈10%)で 12.9, Al-Fe 系(≈10%)で 12.2, Al-Cu 系(≈10%)で 12.1, Al-Ni 系(≈20%)では 11.9 kcal/mol となつて、純アルミニウムの場合の 11.8 kcal/mol とほとんど同じであり、拡散律速などでみられる数 kcal/mol ではなかった。そこで本研究の各合金系でも反応は表面化学反応律速と考えられ、また添加元素の濃度の比較的低いことも考慮すると、この場合も活性化エネルギーに純アルミニウムについて得た値を用いて、速度式はつぎのようになる。

$$v = 1.28 [\text{Al}]^m P_{\text{AlCl}_3}^{4/3} e^{-11800/RT} \quad (\text{Al g/cm}^2 \cdot \text{min})$$

すなわち合金浴中のアルミニウムが、ガス-合金浴界面へ移動する過程(前記(3)の条件)は律速過程とはなっており、アルミニウムと添加金属の相互拡散や浴の対流などにより、物質移動がすみやかに行なわれていることがわかる。これは、表面から底面にかけての実験後の試料を、マイクロアナライザーで調べたところ濃度差を認められなかったことと一致する。

つぎに速度式の中で問題になるのは $[\text{Al}]^m$ の項であるが、この中で m は、アルミニウムと三塩化アルミニウムの反応機構はどの合金系においても同じと考えられるので、各合金系で共通の値である。また Fig. 5, 6, 7 でわかるように、モル濃度と反応速度の関係を示す線からは、各合金系にあてはまる適切な説明をつけることは困難であった。

以上のことからモル濃度ではなく、Peters ら⁽⁸⁾が Fe-S 系溶液からの H_2 -Ar 混合ガスによる脱硫速度において、硫黄の活量で速度を表わしていることを参考にし、合金中のアルミニウムの活量を考慮してみた。すなわち各合金元素の濃度の代りにアルミニウムの活量を横軸にとり、反応速度を縦軸にとったのが Fig. 8 と Fig. 9 である。この図の中で、 $m=2$ と示した点線は、純アルミニウムでの反応速度にアルミニウムの活量(横軸に示した a_{Al} の値)の 2 乗をかけて得られた反応速度を示す線である。

アルミニウムの活量としては、Al-Si 系では幸塚、森山⁽⁹⁾の値、Al-Cu 系では松島、小野⁽¹⁰⁾、Al-Fe 系では Coskin, Elliott⁽¹¹⁾ および三谷、永井⁽¹²⁾、Al-Ni 系では

(8) R. J. W. Peters et al. : Trans. Faraday Soc., **61** (1965), 1745.

(9) 幸塚、八杉、中島、森山 : 電気化学, **34**(1966), 35.

(10) 大山、松島、小野 : 東北大学選鉱製錬研究所彙報, **21** (1965), 23.

(11) A. Coskin and J. F. Elliott : Trans. Met. Soc. AIME, **242** (1968), 253.

Fig. 8 Relation between reaction velocity of Al in the alloys and aluminum activity (Flow rate of AlCl_3 , 0.2 g/min)

Fig. 9 Relation between reaction velocity of Al in the alloys and aluminum activity (Flow rate of AlCl_3 , 0.4 g/min)

Jeannerod⁽¹³⁾の値を引用したが、本実験の濃度範囲また実験温度での測定値のないものは、便宜的に測定値を外挿して、その濃度、温度の活量とした。また Ni については 1310°C の値をそのまま引用した。

これらの Fig. 8, 9 は、各温度において三塩化アルミニウムの供給速度が 0.2, 0.4 g/min の場合について示したものであるが、前記のモル濃度で表わした場合に比べて、活量で表わすとそれぞれの合金系がいずれの温度でも明確な傾向を示し、次数 m が 1 や 3 の場合よりも $m=2$ の線に適合する結果となった。以上のことから合金系の反応速度式は、

$$v = 1.28 a_{\text{Al}}^2 P_{\text{AlCl}_3}^{4/3} e^{-11800/RT} \quad (\text{Al g/cm}^2 \cdot \text{min})$$

なる式で近似的に表わされることがわかった。

一方、三塩化アルミニウムの反応率について示したのが Fig. 10 である。これは Al-Ni 系を例にとったものであるが、反応温度が高いほどまた Ni 濃度が小さいほどその反

Fig. 10 Relation between flow rate of AlCl_3 and reaction ratio of AlCl_3

応率は増加し、三塩化アルミニウムの供給速度が増加するほどその反応率は減少している。他の合金系についても Al-Ni 合金系と同様な傾向が認められた。

つぎに析出アルミニウムの純度について、横軸に反応温度、縦軸に Si, Fe の重量パーセントをとって示したのが Fig. 11 である。図にみるように析出アルミニウムの中の Fe 濃度は大体 0.1% 以下であり、また反応温度にはあまり依存しない。一方 Si の濃度は 0.2% 以下であり、Fe に比べてやや多く、また高温になると増す傾向がある。また Cu については 0.001% 以下であり、Ni は析出アルミニウム中にほとんど混入しないことが認められた。

つぎに析出アルミニウム中への不純物の混入について考えてみる。この場合原料からは不純物が析出アルミニウム中に機械的に混入しないものとし、すべて反応によるものとする。これについては北川⁽¹⁴⁾、幸塚⁽⁹⁾らが述べているように、合金中の Fe, Si, Cu, Ni は三塩化アルミニウムとつぎのように反応するものとする。

Fig. 11 Relation between reaction temperature and Si, Fe percentage in deposited Al

(12) 三谷, 永井: 金属学会誌, **32** (1968), 752.

(13) M. Jeannerod: The papers for the degree of master of science at the MIT (1966).

(14) 北川: 軽金属, **11** (1964), 59.

これら以外に例えば SiCl_4 等も考えられるが、Hirschwald⁽¹⁵⁾ も述べているように、これ等は極めて微量である。

不純物元素の混入の機構は明確でなく、一部では不純物の塩化物ガスが析出アルミニウムによって還元されることも考えられるが、ここでは FeCl_2 , SiCl_2 などが低温側のアルミニウム析出帯で、前述の逆反応により、サブクロライド反応で析出したアルミニウム中に不純物として混入するものとする。この場合反応帯の平衡におけるサブクロライド反応の AlCl の分圧に比べて、各金属の塩化物の分圧は非常に小さいのでこのように考えても差支えないと思われる。以上のように考えて、熱力学的に計算して得た析出アルミニウム中の不純物の濃度を示したのが Fig. 12 である。なお熱力学的数値は著者の求めた値⁽⁴⁾、ならびに Kubaschewski ら⁽¹⁶⁾ のものを引用した。

Fig. 12 Calculated concentrations of elements in the deposited Al as a function of reaction temperature and total pressure

この図は全圧がそれぞれ 0.1, 0.01, 0.001 atm の場合について、反応温度と析出アルミニウムに混入する金属元素の % を表わしており、つぎのことがわかる。

まず Ni は不純物として最も混入し難く、つぎに Cu, Si, Fe の順であり、全圧が高くまた温度が高くなるほど不純物はいり易い。Si は Fe よりも温度依存性がやや大きく、

Ni は最も大きい。またもしこの平衡関係を近似した析出物が得られたとすると、不純物はいずれも 10^{-3} % オーダー以下の微量である。

ただし以上の諸結果は各元素の活量を 1 にとった場合であり、正しくは合金系中に含まれる各元素の活量の大小を考慮せねばならず、また少量ながら SiCl_4 などの生成も考えられ、不純物元素と三塩化アルミニウムの反応速度の相違もあり得るが、不純物の混入の傾向を知る上ではかなり役立つものと思われる。

この図に示した計算値と実験結果を比べてみると、Ni がわずかしこ混入しないこと、Fe, Si が比較的混入し易いこと、温度依存性が Fe では少なく Si がやや大きいことなどは両者一致している。ただ熱力学的計算では不純物濃度は 10^{-3} % オーダーと非常に小さい値であるが、実際にはかなり大きい場合もあるようで、この点については Fe, Si など不純物元素と三塩化アルミニウムとの反応⁽¹⁷⁾、低温側での混入機構、ならびに三谷、永井⁽²⁾らが FeO , SiO_2 , Cu_2O などのような酸化物と AlCl が反応し易く、反応管材料からの不純物混入が大きな関係をもつという興味ある研究を行なっていることなど、さらに種々の要素を検討しなければならないであろう。

ここでは Si が Fe よりも混入し易いことについて考えてみる。Fe, Si の反応は前述したが、その平衡恒数は活量を用いるとそれぞれ次式で示される。

$$K_{P(\text{Fe})} = P_{\text{AlCl}} \cdot P_{\text{FeCl}_2} / P_{\text{AlCl}_3} \cdot a_{\text{Fe (in alloy)}}$$

$$K_{P(\text{Si})} = P_{\text{AlCl}} \cdot P_{\text{SiCl}_2} / P_{\text{AlCl}_3} \cdot a_{\text{Si (in alloy)}}$$

すなわち活量が小さくなればなるほど、平衡時のその元素の塩化物の分圧は小さくなり、したがって不純物として混入する量は減少する。このため Al-Fe 系の Fe の活量を Pehlke⁽¹⁸⁾ならびに三谷、永井⁽¹²⁾の値、Al-Si 系の Si の活量を幸塚、森山⁽⁹⁾ならびに三谷、永井⁽¹⁹⁾の値を参考にすると、本実験の合金組成範囲では $a_{\text{Si}} > a_{\text{Fe}}$ で、 a_{Si} は a_{Fe} の 10 倍以上になり、同一条件で P_{SiCl_2} は P_{FeCl_2} より大となるため、混入量も Si の方が多いものと考えられる。

IV. 総 括

アルミニウムのサブクロライド製錬における Si, Fe, Cu, Ni 添加の影響を検討し、つぎの結果を得た。

(1) いずれの合金系の場合でも、アルミニウムの抽出速度は 900°C ~ 1100°C の実験温度の範囲では、高温ほどまた三塩化アルミニウムの供給速度の多いほど増加した。しかし合金元素の濃度が高くなると減少する傾向を示した。

(2) 合金浴からのアルミニウムの抽出速度は、いずれの合金系の場合でも実験濃度範囲では、さきに著者が求めた純アルミニウムのサブクロライド反応の速度式に合金系中

(15) W. Hirschwald and O. Knake : *Erzmetall*, **3** (1958), 99.

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

(17) M. F. Lee : *J. Phys. Chem.*, **62** (1958), 877.

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

(19) 三谷、永井 : 金属学会誌, **31** (1967), 1296.

のアルミニウムの活量を代入し、

$$v = 1.28 a_{\text{Al}}^2 \cdot P_{\text{AlCl}_3}^{4/3} \cdot e^{-11800/RT} \quad (\text{Al g/cm}^2 \cdot \text{min})$$

と表わすことができた。

(3) 析出アルミニウム中の Si 濃度は 0.2% オーダー以下、また Fe は 0.05% オーダーで、一般に Si の方が Fe より多く混入する。また Cu 混入量は 0.001% 以下であり、Ni はほとんど混入しない。

(4) 熱力学的計算を行ない、析出アルミニウム中への不純物元素の混入量を求めた。この計算値と実験結果は傾向の一致がみられた。

本研究は著者が金属材料技術研究所に勤務していた間に行なったもので、御指導下さった同研究所柳橋哲夫博士、ならびに黒沢利夫博士に厚く感謝申し上げます。