アルミニウムの直接製錬法について*

——アルミニウム粗合金の製造——

柳 橋 哲 夫¹

黒 沢 利 夫²

1. 緒 言

今日アルミニウムの需要は、あらゆる産業の基礎資材として年々急激な増加がみられ、その重要性はますます高まりつつある。このようにアルミニウムはわれわれの生活および産業に不可欠の金属であり、将来鉄および銅の分野がこの金属によつてかなりの部分置き換えられるものと思われる。このためこの製錬法に関しては常にその進歩、発展が望まれてきた。

現在のアルミニウムの企業的な製錬法は80年このかた根本的な原理において変化なく、2つの過程を組合せる方法すなわち比較的品位の高いボーキサイトから、まず純度の高いアルミナを抽出し(Bayer Process)、このアルミナを氷晶石浴中に溶入して電解する(Hall-Heroult Process)方法によつて行なわれてきた。

一見確立されたように思われるこの方法にも最近になつてつぎのような種々の問題がおこりつつある。(1) 従来は原料ボーキササイトのアルミナ含有量が50%以上でなければならぬといわれたが、現在では35~40%のものでも選鉱技術を利用してシリカや酸化鉄を除き品位をあげる必要がおこつてきた。(2) 設備投資に巨額の資金を要し、立地条件の選定がむずかしく、また工程自体も複雑な要素が多いので、何か別の、設備投資も少なく工程の単純な方法が望まれている。(3) 大量の安価な電力の確保が必要である。(4) アルミニウム製錬の重要な副原料であるホタル石を海外資源に依存せねばならず、これの確保がなかなか困難である。(5) 赤泥のような大量の廃棄物の海洋投棄が公害の立場から大きな社会問題になりつつあり、その合理的処理が望まれている。またフッ素系ガスの公害問題と、その防止および回収等、従来考えられなかつた種々の難問題がおこりつつある。

そこで原料の広範囲の利用、製錬工程の単純化ならびに設備投資の少ない新しい方法の開発が望まれている。

以上の目的のため従来各国で種々の方法が研究されてきた。それらの研究結果を大別してみるとつぎのようになる。

1.1 炭素還元法によるアルミニウムの製錬

この方法にはまず含アルミナ鉱石を炭素還元して粗ア

ルミニウム合金をつくり、つぎにこの粗合金からアルミニウムを抽出するものであるが、その方法にもつぎのような手段がとられている。

(1) 金属溶媒によるアルミニウムの抽出法 この方法は金属に対するアルミニウムの溶解度を利用したもので、粗合金中のアルミニウムを金属溶媒に溶入し、不溶解物として鉄、けい素を分離したのち、溶媒金属を蒸発分離または低温で2液分離してアルミニウムを得るもので、金属溶媒の種類により次の方法がある。

イ. 亜鉛法(Zinkal 法)

ロ. マグネシウム法(Beck法)

ハ. 水銀法

ニ. 鉛抽出法(Kirsebom 法)

(2) 蒸溜法 この方法はアルミニウムの蒸気圧がけい素、鉄に比べて高いことを利用したもので、粗合金を適当な真空度および温度で分溜してアルミニウムを得るものである。

(3) 電解法 これは粗合金を陽極として塩化物浴または弗化物浴を用いて、陰極にアルミニウムを電着させる方法である。

(4) モノオキシカーバイド(Al_2OC)の熱分解法¹⁾²⁾ この方法はアルミナの炭素還元の際の生成物の特徴を研究して得られた独特なアルミニウムの製造法である。

まずアルミナと炭素の混合物に、窒化アルミニウム、または窒化けい素を添加して加熱すると、1950°Cまでに Al_2OC が多量に生成する。そこでつぎに2,050°C以上で分解させる。このままでは Al_4C_3 、 AlN 、 Al_2OC などの不純分が多く、Alが75~87%前後の生成物しか得られないので、これをNaCl-KCl 熔融塩浴で精製すると品位99.7%程度のアルミニウムを収率90%で得られるものである。

(5) サブハライド法(Subhalide Process) この方法の主体をなす反応は

であり、粗アルミニウム合金に三塩化アルミニウムガスを高温で作用させると合金中のアルミニウムと選択的に反応して、アルミニウムのサブクロライドを生成し、これが低温で分解してアルミニウムと三塩化アルミニウムになることを利用したものである。

1.2 窒化物法によるアルミニウムの製錬

* 昭和46年6月2日受理

1. 理博 科学技術庁金属材料技術研究所製錬部長(現 山形大学教授理化学部化学科)

2. 科学技術庁材料技術研究所非鉄第一室長

この方法はまずアルミニウムと窒素と炭素を高温で反応させてアルミニウムの窒化物をつくり、つぎにこれを分解させてアルミニウムが得られる製法である。

1.3 その他の方法

以上述べた方法のほかに有機金属化合物、すなわち有機アルミ化合物 ($RR'CH-CH_2$)₂AlH の熱分解³⁾ (R, R' は分子量の小さい脂肪族飽和炭化水素残基), あるいは非水溶液での AlR_3H , AlR_2Cl , $AlRCl_2$ などの錯化合物の電解⁴⁾ によるアルミニウムの製法がドイツの Karl-Zieger によつて提案されている。

一方わが国ではこの方面の研究は関係各社でそれぞれ行なわれているが、その報告は社内秘としてほとんど外部に発表されていない。いずれわが国にこのような技術が開発されるか、または海外より導入されるについても将来この方面の技術の進展のためには基礎データが必要と思われるので、国立研究機関である当研究所でもこの問題を取りあげた。そしてこの研究の基礎的なものと、一部応用的研究に関しても多少の成果が得られたので、他の文献、特許などを合せて総括的に紹介する。

2. 直接還元法による粗アルミニウム合金の製造の研究

2.1 炉内反応について

粗アルミニウム合金の製造はボーキサイト、あるいは含アルミナ鉱石を電気炉内において炭素還元を行なうものである。炉内反応を簡単に示すとつぎのような種々の還元反応になる。

これらの反応を熱力学的に考察してみると、 Fe_2O_3 の還元は800℃前後で起こり、ついで SiO_2 の還元、 SiC の生成が1,500~1,600℃で起こる。それに対して Al_2O_3 の反応は起こり難く2,000℃前後の高温を要することが推論される。しかも炉内反応は上述の諸反応が個々に行なわれるのではなく、 Al_2O_3 , Al_4O_4C , Al_4C_3 , SiO_2 , SiC , $Al(g)$, CO などが互に関連して複雑な炉内反応機構を生ずるもので、そのほか、原料の配合、還元剤の種類、配合量、反応の速度、炉の操作条件などによつて左右されるものである。

この炉内反応に関し、従来多くの研究が報告されているがまだまだ未開拓な分野のように思われる。そこで当研究所では炉内の高温反応について基礎的に研究がなされ、ある程度成果を得ているので今までの文献の概要と合せて述べるつもりであり、なおその工業的実施例に関しても簡単に報告する。

2.2 Al_2O_3 -C系, SiO_2 -C系の基礎反応に関する研究

アルミナを炭素で還元すると、アルミニウムのほかに炭化アルミニウムが生成する。その反応は次式で示される。

C. H. Prescott, W. B. Hincke⁵⁾ および O. Meyer⁶⁾ によると[1]式は1,600℃以上になると反応が起こり始め CO の圧力が700~2,000℃間で測定できるぐらいになることを認めている。[2]式の反応は2,000℃以下で生じ、迅速な加熱を行なつた時に生成しやすい。[1]式で生成したガス状のアルミニウムは2,100℃以上で迅速に激しく[3]式にしたがつて Al_4C_3 になると述べている。

R. Brunner⁷⁾ は Al_2O_3 - Al_4C_3 系について中間化合物として2,050℃の融点を有する Al_2O_3 なる化合物、また Al_4C_3 の13.5%に2,007℃の共晶点、 Al - Al_4C_3 系で2,480℃の融点をもつた Al_2C_3 なる化合物、また従来知られていない $Al_4C_3O_3$ なる化合物のあることを主張している。これらの問題は最近になって L. M. Foster, G. Long, M. S. Hunter⁸⁾ らが Al_2O_3 - Al_4C_3 2元系について研究し、熱分析、顕微鏡観察、X線分析および化学分析によつて第1図に示す状態図を提案した。図で点線の部分は完全平衡が成立せず、常に相律できめられた2相よりも多くの相が入ってきた。 Al_2O_3 と Al_4C_3 では10mol% のところに1,850℃の共晶点を有し、その間に Al_4O_4C [$=4Al_2O_3 \cdot Al_4C_3$], Al_2OC [$=Al_2O_3 \cdot Al_4C_3$] の安定相を見出し、それぞれの融点は1,880℃、2,000℃で後者はそれ以上の温度で分解すると述べている。

また彼らは Al の生成に最も好適な温度、組成範囲を

第1図 Al_2O_3 と Al_4C_3 間の状態図

図に示し、この部分は金属 Al をつくり、 Al_4C_3 を減らすのに最適の条件であると述べている。実験によると、Al の最高量は 72.7% で Al_4C_3 10%, Al_2O_3 15.3% であった。この条件は後述する Pechiney-Ugine 法の基礎原理である。

E. J. Kohlmeyer & S. Lundquist⁹⁾ は Brunner の研究を再検討し、 Al_2O_3 の代りに AlO なる化合物を提案した。また G. Long⁸⁾ は、Al 中への Al_4C_3 の溶解度を示し 2,000°C で約 30% に達することを述べている。

以上の諸研究を参照して著者¹⁰⁾ はつぎのような構想によつて基礎研究を行なつた。実験に使用する炉は、(1) 2,500°C まで安全に使用できること、(2) 真空中または不活性ガス中で行なうことができること、(3) CO または $\text{CO}-\text{CO}_2$ の混合ガスが使用できること、以上の条件のもとで実験を行なつた。

炉本体は第 2 図に示す。炉の加熱は炭素管式抵抗体を使用し、保温のために 3 重の黒鉛断熱筒とその外側にステンレス遮蔽筒を使用した。ルツボは黒鉛製で先端に Mo 線およびナイロン糸を用いて昇降を自由にできるようにした。温度の測定は装置の下部より W-WRe 合金の熱電対を炉の中心部まで挿入し、また別に炉の側面に孔をあけてルツボ自体を光高温計で測定できるようにし電源は、単相 200V 容量は 50kVA、負荷電圧は 0~180V、0~48V、0~14V の三段に切換えられるようにした。

炉体には真空系が接続され、また種々のガスが装入されるようになっている。

試料は 100mesh 以下の市販の黒鉛と市販の一般 Al_2O_3 をつぎの条件で配合し、団鋳機で約 4 t の圧力を加えて直径 20mm、高さ 20mm の円柱形に団鋳したものを使用した。配合は重量比で、10 : 1.11 (C : 10%), 10 : 2.35 (C : 19%), 10 : 3.52 (C : 26%), 10 : 6 (C : 37.6%) の 4 種で行なつた。実験に先立ちアルミナの還元について予想される種々の高温反応について、化学熱力学的推論を行なつてみた。 Al_2O_3 -C 系の反応とその標準自由エ

第2図
真空タンマン炉

第3図 標準自由エネルギー曲線

エネルギーはつぎのようになる。

① 金属アルミニウムの生成反応

$$\Delta G^\circ = 320710 + 3.98T \log T - 150.49T \text{ (cal/mol)}$$

② Al_4C_3 の生成反応

$$\Delta G^\circ = 607320 + 7.50T \log T - 31014T \text{ (cal/mol)}$$

アルミニウムのオキシカーバイド $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$, Al_2OC については近似計算を行なつた。これらの諸反応の標準自由エネルギーと温度との関係は第3図に示される。この図から予想されることは(i)初めに $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ ができやすいこと、(ii) Al_4C_3 , Al_2OC が 2,000°C 近くで生成の可能性があること、(iii) Al が同様に 2000°C 以上ではじめて生成する可能性があること等である。また F. D. Richardson¹¹⁾ による熱力学的計算では金属 Al の生成反応よりも次式の反応がはるかに容易におこりやすいことが示されている。

$$\Delta G^\circ = 34785 - 139.2T$$

また生成した Al は高温で炭素がある場合には次式で示される Al_4C_3 に容易に変化するので、金属アルミニウムに還元することはなかなか困難のように思われる。

$$\Delta G^\circ = -41700 + 9.9T$$

以上の熱力学的推定のもとに、前述の炉を用いて実験を行なつた。装置はあらかじめ真空中に引かれ、つぎに純度の高い A ガスを流した。所定の温度に 1 時間保持して A ガス中で加熱を停止し、冷却後ルツボを取り出し試料を X 線回折にかけて生成物を調べた。その結果は第 1 表に示される。(1) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ は炭素とは 1,650°C までほとんど反応しないとみてよい。1,650°C と 1,700°C の中間 1,680°C での実験でも $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ は生成していないものと思

われる。(2) $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ の生成は $1,700^\circ\text{C}$ から確認され、その生成は高温になるに従って顕著になる。Stroup¹²⁾ は $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ は CO 雰囲気中では $1,680^\circ\text{C}$ ^{a)} から認められると述べているが、この点なお検討を要する。(3) $1,900^\circ\text{C}$ になると $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ のほかに Al_4C_3 が認められ、 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ は漸次減少する傾向を示す。またこの傾向は $2,100^\circ\text{C}$ でも同様である。(4) 金属 Al は $2,000^\circ\text{C}$ から認められた。(5) Al_2O_3 は本実験では X 線的には検出されなかった。(6) Al_2O_3 と C の反応生成物は $2,000^\circ\text{C}$ から固結したものが得られ、反応には融体が関与したことが推定された。

これは Hunter⁹⁾ らの実験結果と一致している。(7) Al_2O_3 - C 系反応を 3 元状態図からみると第 4 図のようになる。すなわち原料から $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ までは一方的に反応が進行するが、それより高温で融体が関係してくると、その冷却物は Al_4C_3 , $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ を析出しつつ、残液は Al に富む融体となり凝固するものと推定される。(8) 熱力学的計算によると一応 Al_4C_3 は Al より生成容易の位置にあるが、両者の自由エネルギー曲線には大差がないので $2,000^\circ\text{C}$ 以上では同時に両方が生成するものと考えられる。

つぎにボーキサイト鉱石および粘土質の原料には必ず SiO_2 が含有されているので、 SiO_2 の炭素還元の状態をあらかじめ知る必要がある。そこで SiO_2 - C 系の実験とその生成物の X 線回折を行なった。その結果を第 2 表に示した。

原料 SiO_2 は水ガラスを酸処理して沈降させた SiO_2 を加熱脱水して得たもので、原料そのままでは X 線回折でなんらのピークも示さず無定形のものであった。 $1,000^\circ\text{C}$

第 1 表 Al_2O_3 - C 系実験結果

重 量 (g)	モル比	温度 ($^\circ\text{C}$)	時間 (hr)	生 成 物	備 考
10 : 1.11 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{C} =$ $2\text{Al} + \text{CO}$ に相当	1 : 1	1,000 1,400 1,800	1 1 1	$\text{C}, \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ " $\text{C}, \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3, \text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$	
10 : 2.35 $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{C} =$ $\text{Al}_2\text{O} + 2\text{CO}$ に相当	1 : 2	1,000 1,400 1,800	1 1 1	$\text{C}, \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ " $\text{C}, \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3, \text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$	
10 : 3.52 $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C} =$ $2\text{Al} + 3\text{CO}$ に相当	1 : 3	800 900 1,000 1,400 1,600 1,650 1,680 1,700 1,800 1,900 2,000 2,100	1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	$\text{C}, \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ " " " " " " $\text{C}, \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3, \text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ " $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3, \text{Al}_4\text{O}_4\text{C}, \text{Al}_4\text{C}_3$ $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}, \text{Al}_4\text{C}_3, \text{Al}$ (***) "	* $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ は 出ないと推定 ** $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ が なくなる。 Al を認める *** $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ より減少、生 成物は固結融 体
10 : 5.39 $2\text{Al}_2\text{O}_3 + 9\text{C} =$ $\text{Al}_4\text{C}_3 +$ 6CO より炭 素過剰	2/9 <	1,000 1,400 1,800	1 1 1	$\text{C}, \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ " $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3, \text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$	

a) 著者等の実験によると CO 雰囲気中では $1,900^\circ\text{C}$ 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認められなかった。さらに $1,950^\circ\text{C}$ になった場合、 Al_4C_3 の回折線は増加するが Al の回折線は認められない。

第 4 図 Al_2O_3 - C 系配合比と
反応経路の状態図第 5 図 SiO_2 - C 系の自由エネ
ルギー曲線

$^\circ\text{C}$ 加熱では α -quartz に変態しているものもあり、まだ十分変態しきれないものもあつた。 $1,200^\circ\text{C}$ になると SiO_2 は α -クリストバライトに変態する。しかし α -quartz と α -クリストバライトの回折線は重複する部分が多いので、この温度条件で α -quartz が全く消失したかどうかは判定し難い。 SiC の生成は $1,400^\circ\text{C}$ から認められた。H. N. Baumann¹³⁾ の研究によると CO 気流中で純 SiO_2 と炭素との混合物を加熱した場合は $1,500^\circ\text{C}$ でも SiC の生成は認められぬと報告している。

これはアルゴンと CO 雰囲気との相違によるのかも知れないが、アルゴン気中の方が SiC の生成は容易と考えられる。そこで $1,300^\circ\text{C}$ でも 4 時間で β - SiC が生成する。 $1,800^\circ\text{C}$ では α - SiC の回折線が認められるが、その量は少ないものと思われる。 $1,700^\circ\text{C}$ 以上では α - SiC の線は顕著になり、その強度は温度の増加と共に大きくなる。さらに $2,000^\circ\text{C} \sim 2,100^\circ\text{C}$ になると α - SiC の線はますます顕著になる。 α -クリストバライトの回折線は $1,800^\circ\text{C}$ になるといづれの実験でも認められなかった。また、上記の温度範囲では金属 Si の生成は認められず、このことは W. A. Krivsky & R. Schuman¹⁴⁾ らの計算による結果とも一致する。参考のために SiO_2 - C 系の還元の熱力学

第 2 表 SiO_2 - C 系実験結果

重 量	モル比	温度 ($^\circ\text{C}$)	時間 (hr)	生 成 物	備 考
5 : 1.65	1 :	1,000 1,400 1,800	1 1 1	C, α -石英 C, α -クリストバライト, SiC C, SiC	α -クリストバ ライトと SiC は複 雑が多いので酸 処理で SiO_2 を 除去したものにつ き X 線をとり SiC を確認
5 : 2 $\text{SiO}_2 + 2\text{C} =$ $\text{SiC} + 2\text{CO}$ に相 当	1 : 2	1,000 1,200 1,300 1,400 1,800 1,900 2,000 2,100 2,300	1 1 1 1 1 1 1 1 4	C, α -石英 C, α -クリストバライト " C, α -クリストバライト, SiC C, SiC " " C, SiC α -クリストバライト	非酸処理後も SiC は認められ なかった。非酸 処理後 SiC を確 認する
5 : 3 $\text{SiO}_2 + 3\text{C} =$ $\text{SiC} + 2\text{CO}$ に 相当	1 : 3	1,000 1,400 1,800	1 1 1	C C, α -クリストバライト, SiC C, SiC	α -石英の線は 認められず
5 : 3	1 : 5	1,000 1,400 1,800	1 1 1	C C, α -クリストバライト, SiC C, SiC	α -石英の線は 認められず

第3表 ポーキサイト-C系実験結果

配合条件 (ポーキサイト : C)	重量 (g)	温度 (°C)	時間 (hr)	生成物	備考
10 : 1.866	1,000 1,400 1,800	1 1 1		C, α -Al ₂ O ₃ , α -quartz C, α -Al ₂ O ₃ , SiC 〃	
10 : 2.100	1,000 1,400 1,800	1 1 1		C, α -Al ₂ O ₃ , α -quartz C, α -Al ₂ O ₃ , SiC C, α -Al ₂ O ₃ , SiC, Al ₄ O ₄ C	
10 : 2.332 (含有金属酸化物をすべて金属にするに必要な炭素配合量)	1,000 1,400 1,650 1,800 1,900 2,000 2,100	1 1 1 1 1 1 1		C, α -Al ₂ O ₃ , α -quartz C, α -Al ₂ O ₃ , SiC 〃 C, α -Al ₂ O ₃ , SiC, Al ₄ O ₄ C C, α -Al ₂ O ₃ , SiC, Al ₄ O ₄ C C, Al ₄ C ₃ , SiC, Al ₄ O ₄ C, Al 〃	備考① 備考②
10 : 2.566	1,000 1,400 1,800	1 1 1		C, α -Al ₂ O ₃ , α -quartz C, α -Al ₂ O ₃ , SiC C, α -Al ₂ O ₃ , SiC, Al ₄ O ₄ C	

備考① Al₄O₄Cは少量と思われる。

備考② 不明の線は Fe-Al-Si 系合金と推定される。

第4表 膠質土-C系実験結果

配合条件 (膠質土 : C)	重量 (g)	理論 (%)	温度 (°C)	時間 (hr)	生成物	備考
10 : 2.949	C : 80		1,000 1,400 1,800	1 1 1	C, ムライト C, ムライト, SiC C, SiC, α -Al ₂ O ₃ , Al ₄ O ₄ C	ムライトの線は弱い 非酸処理でSiCを確認 ムライトの線は強い
10 : 3.317	C : 90		1,000 1,400 1,800	1 1 1	C, ムライト C, ムライト, SiC C, SiC, α -Al ₂ O ₃ , Al ₄ O ₄ C	
10 : 3.686	C : 100		1,000 1,200 1,300 1,400 1,650 1,680 1,900 2,000 2,100	1 1 1 1 1 1 1 1 1	C, ムライト SiO ₂ (?) 〃 〃 C, ムライト, SiC C, SiC, α -Al ₂ O ₃ 〃 〃 Al ₄ C ₃ , SiC (合金?) 〃	非酸処理後はCだけ 非酸処理後はCだけ Al ₄ O ₄ Cは認められず Cの線は出なかつた Cの線は出なかつた
10 : 4.055	C : 110		1,000 1,400 1,800	1 1 1	C, ムライト, SiC 〃 SiC, α -Al ₂ O ₃ , Al ₄ O ₄ C	Al ₄ O ₄ Cの線は弱い

の関係を第5図に示す。

つぎに高温炭素還元される原料として考えられるものは、高品位のものとしてはポーキサイトが、また比較的低品位のためアルミニウムの製錬には工業的に未利用となつて粘土が考えられる。そこで前者を代表するものとしてオーストラリア産のポーキサイト^{b)}、後者の代表として栃木県真岡産膠質土^{c)}が用いられた。両原料ともまずメノウ乳鉢で100mesh以下にし、黒鉛と配合して前述と同じ方法で団鉱した。ポーキサイト試料について実験したものをX線回折した結果が第3表である。ポーキサイトは1,000°C加熱ですでに α -Al₂O₃と α -quartzの両方に分かれてX線にあられる。さらにポーキサイト中のSiO₂はSiO₂-C系の実験結果と同様1,400°CでSiCに変化する。1,800°CではAl₂O₃-Cの純系の場合と同じくAl₄O₄Cが認められる。また1,900°CからAl₄C₃が生成することも同一である。しかしAl₂OCは認められなかつた。Alの生成は2,000°Cから認められた。またFe-Al-Si 3元系の合金と思われる回折線があるが、X線回折がま

b) 炭素還元前の熱的性状についてはつぎの文献を参照されたい。日本金属学会誌, 31, (1967), p. 19

c) 炭素還元前の熱的性状についてはつぎの文献を参照されたい。日本金属学会誌, 30, (1966), p. 840

だ十分でないので確定し難い。

つぎに膠質土についての実験結果は第4表に示す。この場合は1,000°Cで膠質土中のAl₂O₃とSiO₂がムライトに変態している。これは示差熱曲線からも証明されている。このムライト中のSiO₂成分は1,400°CからSiCに変化し、SiO₂-C系の場合と全く同じである。Al₄O₄CはAl₂O₃-C系と同じく、1,800°Cから明らかにその生成が認められ、純Alの回折線は認められなかつた。これはAlがAl-Fe-Si系の複雑な合金を生成するためであると思われる。2,000°C以上ではAl₄O₄Cは一般にあまり増加せず、Al₄C₃が多くなる。またAl₂O₃はかなり高い温度まで α -Al₂O₃のままで存在している。

2.3 Al₂O₃に添加物を配合した系の還元について の研究

試料中にアルミニウムと合金する添加元素の存在することは還元反応の進行に決定的な影響を与えるものである。純粋なアルミナの炭素還元反応は次式によつて示されるが、この

場合COの圧力を p_{CO}^0 とするとそのときの a_{Al} は1である。ただし a_{Al} は純アルミニウムの活量をあらわす。

一方、Al中に添加元素のはいつたときのCOの圧力を p_{CO}^A 、そのときのアルミニウムの活量を a_{Al}^A であらわすと、

$$K_p = p_{\text{CO}}^{\frac{3}{2}A} \cdot a_{\text{Al}}^A = p_{\text{CO}}^{\frac{3}{2}} \cdot a_{\text{Al}}^{-1} \begin{cases} p_{\text{CO}}^0 \cdot a_{\text{Al}} & \text{純系} \\ p_{\text{CO}}^0 \cdot a_{\text{Al}}^A & \text{合金系} \end{cases}$$

$$\therefore p_{\text{CO}}^{\frac{3}{2}A} = p_{\text{CO}}^{\frac{3}{2}} / a_{\text{Al}}^A$$

つまりAlに合金元素が加わると a_{Al}^A は1より小さくなり、したがつて $p_{\text{CO}}^{\frac{3}{2}A}$ が大きくなること、すなわち $p_{\text{CO}}^{\frac{3}{2}}$ よりCOの圧力が高くなることになる。したがつて上式で左から右方に反応が進みやすいことになる。

このような原理から合金系の研究がなされている。A. Schneider & O. Hilmer¹⁵⁾らは炭素抵抗炉を用い、CO気流中、減圧下で反応を行なわせた。添加金属としては銅、ニッケルが使用された。その結果は銅の場合適当な温度範囲は1,750°~1,800°Cで、炭素量は15~20%少な目で、Alの含有量は73atomic% (53.5wt% Al)が一つの限界になつている。

Niの場合温度は1,700°~1,750°C炭素量は前述と同様で、最大のAlの含有量は77.5atomic% Al (61.5wt% Al)であつた。

最近三谷・永井¹⁶⁾らはアルミニウム合金をポーキサイトのプラズマジェットで還元して得ることを目的に、その基礎的研究を、Al₂O₃-Cu-C, Al₂O₃-SiO₂-C, Al₂O₃-Fe₂O₃-C系について行ない、適正合金生成の組成範囲を求めた。

著者¹⁷⁾らはAl₂O₃-C系にFe₂O₃, SiO₂, NiO, Cuなどの金属酸化物、または金属を添加し、還元後、Alが50

第5表 Al_2O_3 に添加物を配合した系の加熱生成物

温度 (°C)	生 成 物			
	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NiO-C}$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-C}$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-C}$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-C}$
1500	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C, Ni}$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C, Fe}$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C, Cu}$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha\text{-crist. C, SiC}$
1600	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C, Ni}$ [NiAl]	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C, Fe}$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C, Cu}$ [Al ₄ Cu ₃]	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C, SiC}$
1700	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C, Ni}$ NiAl	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C, Fe}$ [FeAl]	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C, Cu}$ Al ₄ Cu ₃	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C, SiC}$
1800	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C, Ni}$ NiAl, [Ni ₂ Al ₃]	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C, Fe}$ FeAl, [FeAl ₂]	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C, Cu}$ Al ₄ Cu ₃ , [Al ₂ Cu]	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C, SiC}$ [Al ₄ O ₄ C]
1900	C, Ni, NiAl Ni ₂ Al ₃ , [NiAl ₂]	C, Fe, FeAl FeAl ₂ , [FeAl ₂]	C, Cu, Al ₄ Cu ₃ Al ₂ Cu	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C, SiC}$ [Al ₄ Cu], [Al ₂ Si]
2000	C, Ni, NiAl Ni ₂ Al ₃ , NiAl	C, Fe, FeAl FeAl ₂ , Fe ₂ Al ₃	C, Cu, Al ₄ Cu ₃ Al ₂ Cu	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C, SiC}$ Al ₄ C ₃ , Al ₂ Si

%相当になるように配合してA雰囲気中、各温度30分保つたものをX線回折した。この結果は第5表に「アルミナに添加物を加えたときの加熱生成物と反応温度との関係」として示されている。この表に示されるように Al_2O_3 にNiO, Cu が添加した場合には1,600°C からそれぞれAl-Ni, Al-Cu合金の生成が始まり、 Fe_2O_3 の添加では1,700°C から Al-Fe 合金の生成が認められ、高温加熱物ほどAlの含有量が高い合金組成が得られていた。ここで特徴的なことは $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 系でみられた $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$, Al_4C_3 などの中間生成物がX線的に認められず、合金化するためにアルミニウム分の蒸散をおさえ得ることである。一方 SiO_2 添加の場合は前者と異なり1,500°C で試料中の SiO_2 が α -クリストバライトに変化して同時にSiCが生成し、1,700°C ではさらにこれらの変化が進むが、 Al_2O_3 は変化がみられなかった。1,800°C で初めて $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ が、また1,900°C で Al_4C_3 の生成が認められた。1,900°C ではAl, Siのピークが明確にあらわれている。これはボーキサイト、膠質土系の炭素還元からシルミンが製造される場合の一つのモデルと考えられるものである。

つぎに今までの各系における加熱減量曲線を第6図に示した。また Al_2O_3 にNiO, Fe_2O_3 , Cu を添加した場合の Al_2O_3 の還元率と温度との関係を第7図に示す。

第6図 各系における加熱減量曲線

第7図 Al_2O_3 -添加物-C系における Al_2O_3 の還元率と温度との関係

第8図 Al-Si 合金製造炉 (縦断面図)

以上の実験はA雰囲気で行なわれ、一部はCO雰囲気中での実験も試みられた。Al-Ni, Al-Cu, Al-Fe系の合金では大体予想した組成のものが生成していることが認められ、Alの蒸散が防止されていることが推定される。

2.4 含アルミナ鉱石およびアルミナからの合金の製造

ボーキサイトや粘土などを原料とし、炭素還元によってアルミニウム合金をつくらうとする考えは、ドイツなどで戦前から、また第2次大戦中はドイツ、日本、アメリカなどでかなりの規模で試験されてきた。それらの実施例について歴史的に述べてみる。

最初ドイツにおいてかなり大規模に行なわれた事例はLurgi-Thermie社が1932年Horremに1,500t/年、1936年にはV. A. W.社がLautaに2,000t/年の工場をつくり、戦争末期の1943年に生産したシルミン中のAl分は5,574tといわれている。Lurgi社¹⁸⁾における電気炉は、単相もしくは三相炉(1炉容量5,400kVA)が使用され、加熱温度は2,200~2,300°C、原料はカオリンやアルミナをブリケットにして装入した。その1,100kVA単相炉の製造原単位を第6表に示す。得られた粗合金はNaCl-KCl混合溶融塩に氷晶石を加えた浴槽中で精製処理された。

Schmitt & Wittner¹⁹⁾はAl-Si合金のAlの含有量を高めるために第8図のような炉を考案した。図で(7)はグラフアイトで造った還元ルツボで底に孔がある。加熱は水冷鋼製電極(6)により、粉末炭素(3)を通じて行なわれる。還元室の下にグラフアイト製中間室(9)、その下に粘土-グラフアイトの集合容器(10)がある。原料はまず還元室に供給され、ここで急速に2,050~2,200°Cに加熱されてAl-Si合金がつくれ、反応生成物は中間室を

第6表 Lurgi社のアルミニウム合金製造配合(t/Alloy)

合 金	37.5% Si	60% Si	60% Si
原 料			
カオリン(乾)	1,260kg	950kg	2,200kg
アルミナ	630	400	0
木炭, 泥炭	800	970	860
コークス	240	145	220
けい石	330	1,070	440
電極	180	180	150

通して、集合容器に集められる。この室の温度は 900°C 前後である。このような炉を採用した理由は炭化物の最もできやすい 1,600°C~2,000°C の通過時間を短縮して、その生成を避けること、また炭素あるいは CO ガスと反応して炭化物になることを防ぐためのものである。原料は粗カオリン 27.4%、焼成カオリン 23.8%、アルミナ 23.6%、シリカ 2.1%、木炭 23.1% を混合、造粒したものが用いられた。この原料 40kg を用い、3½ 時間で Al 76%、Si 23.1% の合金 12kg を得ている。

一方、アメリカでも戦時中から、自国産の低品位ボーキサイトや、粘土の利用をはかるため、アルミニウムの直接製錬の可能性を求めて試験研究が行なわれた。

第 7 表に Striplin & Kelly²⁰⁾ の行なつた実験結果が示されている。原料は Al₂O₃ 40%、SiO₂ 45%、Fe₂O₃ 0.5% の平均粘土である。

さらにアメリカ鉱山局の研究所では、アメリカ北西部に産する Columbia, Cowlitz の粘土を原料にして 500 kVA 三相炉で、Al-Fe-Si 合金を製造する操業条件等が報告²¹⁾²²⁾されている。

本邦におけるこの方面の研究としては松浦²³⁾の特許がある。これはボーキサイトやばん士頁岩に銅および還元により銅を生成する物質を加え、アーク炉を用いて高温で合金をつくり、この合金を減圧密閉炉で蒸溜または再蒸溜して、品位 99.7% のアルミニウム 250kg を得たといわれている。大日方²⁴⁾はアルミニウムの金相学的特徴を生かし、たとえば 60Al-30Si-10Fe 合金融体より、最初 Si を晶出し、つぎに Si と Al₃FeSi₂ のような化合物を晶出し、温度の下降にしたがつて三元共晶の Al 87.2%、Si 12%、Fe 0.8% に近づけ、シルミンに極めて近い組成の合金を遠心力によつて精製する方法について報告している。この方法²⁵⁾は戦時中岩手県の手果の膠質土について試験が行なわれた。

また早川²⁶⁾は津山粘土、下田白土といった、ややシリカ分の多い原料について炭素還元を 200kVA のアーク炉で試験し、粘土の性質や反応過程について報告している。

著者²⁷⁾らはアルミニウムの直接製錬の基礎実験を、原料鉱石から精製アルミニウムまで一貫して行なつた。

原料にはオーストラリアのボーキサイト、それに国産のものとして膠質土（真岡、北上産）を単独かまたは適当に配合して、粉碎後、ペレットや団鉱にして使用した。第 8 表は含アルミナ鉱石の分析値であり、第 9 表は使用した還元剤の分析値を示す。また、第 10 表は団鉱、ペレタイジングの系統図である。

最初グロー型電気炉(10kW)で種々な配合原料の基礎実験を試みた。つぎにそれらのデータをもとにして三相エルー炉(70kVA)による還元実験を行なつた。内径 45 cm、深さ 35 cm、直径 60 mm の炭素電極 3 本を使用した。この電極は単独に 1 本 1 本自由に上下できるようになっており、炉の調節に便利であつた。この炉を用いた実験

第 7 表 粗アルミニウム合金製造成績

黒鉛電極使用(9日間連続運転, 600kW 単相) 合金組成 (Al 51.8%, Si 37.8%, Fe 4.9%, Ti 4.6%)	
電力原単位	5.7kWh/lb
電極消耗	274lb/t 合金
合金収率	81% (806 lb/t 粘土)
Al 収率	90% (5% 蒸発損失, 5% スラッグ損失)
Si 収率	65% (主として SiO ₂ による蒸発損失)
熱効率	73% (20% 冷却水損失, 7% ぶく射損失)
炭素利用率	86.6% (10.7% SiO ₂ 生成損失, 2.7% Al 蒸発損失)
平均電力	480kWh
合金生成速度	1,712~2,222 lb/日

での配合原料の割合の 1 例を第 11 表に示す。第 12 表は操業条件および原料の配合状況、還元条件などが示してある。第 13 表はタップした合金の組成である。その実施状況は写真 1 に示す。以上の結果から考えて、このような研究はさらに 500kVA、または 1,000kVA 以上の大型炉の実験を数カ月にわたつて実施しないと、工業的基礎データをもとにした経済性を考察することはできないようである。ソ連ではすでにこの方面の研究用炉として 10,000kVA の炉が稼動しているといわれている。

2.5 カーバイト法によるアルミニウムの製造

前述の Al₂O₃-C 系の基礎研究の項で示した通り、アルミナを直接炭素で還元すると種々のアルミニウム炭化物ができる。それによつて従来の電気炉操業は困難をきたしたが、逆にこの炭化物をできるだけつくるようにしさらにこれらの炭化物とオキシ炭化物と反応させてアルミニウムを製造する方法と、もう一つは分解炉によつてこの炭化物を炭素とアルミニウムに分解する方法とが提案されている。

前者は Alcoa 社の Miller & Baker²⁸⁾が開発した方法で、その反応はアルミナと炭素の適当な配合により Al₄C₃ をつくらずに、Al₂O₃ の余剰を利用して約 2,000°C で流動体の Al₄O₄C を生成する。その反応式は

で示される。この流動体に Al₄C₃ を加えるとつぎの反応式によつて Al の遊離すると共に Al₄C₃ が約 20% 含有した Al 金属がえられる。この融体は

軽く Al₄C₃ の層よりも上層に存在するので分離でき、定期的に炉外にタッピングされる。Al₄C₃ を 20% 含むアルミニウムは塩素処理または塩化アルミ処理によつて Al₄C₃ は除去される。

つぎに後者の方法は Pechiney-Ugine 社の Grunert²⁹⁾が行なつた方法で、まずボーキサイトとコークスから 2,100°C でコランダムをつくり、Fe、Si、Ti は金属として除去する。このコランダムと炭素を大気中または CO 雰囲気中で温度を 2,400°C~2,500°C にすると、ガス状の Al₂O₃ ができ、それは炭素の存在で Al₄C₃ と CO に変化する。この時コークス充填塔を用いて Al₄C₃ に変化させる。つぎに分解炉を用い 20~50mmHg、2,300°C で分解すると Al が得られる。このような方法で同社では年産 3,000~5,000 t のアルミニウム製造が工業化試験として実施されている。第 9 図はアルミニウム炭化物製造炉

第8表 含アルミナ鉱石の分析値

組 成 (%)	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Ig. loss
鉱 石							
北上膠質土	36.36	41.04	6.27	0.71	0.79	—	14.57
真岡膠質土	32.95	36.85	3.24	0.87	0.48	0.31	25.28
オーストラリアボーキサイト	58.97	2.74	6.16	—	—	—	29.64
ビンタンボーキサイト	55.31	3.50	10.51	—	—	0.63	29.77
シリマナイト (南阿)	54.57	37.18	0.86	—	—	1.22	6.09

第9表 還元用炭素材の分析値

炭 素 質 物 質	固定炭素 (%)	灰 分 (%)	灰 分 の 成 分 (%)			
			Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO
木 炭	80	14.5	8.7	4.2	2.2	50.1
コ ーク ス	80	9.2	30	55	5	—
炭化バークチップ	90	7.5	30	50	20	—
バークチップ	41	11.4	—	—	—	—
	15	—	—	—	—	—

第10表 団鉱, ペレタイジング系統図

第11表 エルー炉の原料配合

実 験	原 料	使 用 量 (kg)	予 備 処 理	理論合金組成 (%)
1	膠質土 木 炭 バークチップ 炭化バークチップ	481 111 166 45	未 処 理	Al : 42 Si : 42 Fe : 10 —
2	膠質土 炭化バークチップ 木 炭	247 111 33	団 鉱	Al : 39 Si : 39 Fe : 9
3	ボーキサイト 膠質土 石 炭	116 94 67	ペ レ ッ ト	Al : 64 Si : 22 Fe : 11
4	膠質土 ボーキサイト コークス	146 73 62	ペ レ ッ ト	Al : 60 Si : 29 Fe : 10

である。図で1.電極2.炭素の炉底, 3. はアルミナとコークスの装入物である。操業中はアルミニウム蒸気のイオン化のために電弧4は安定で, 電極の下部には空洞5ができ, 分解した装入物6によつて囲まれる。7は電弧によつて生じたグラフアイトの結晶で, 8はアルミニウム炭化物とアルミニウムの液相である。9はアルミニウムとAl₂O₃の凝集した滴であり, 7のグラフアイト相の存在する限り炭化物となつて8に集まる。なお10は断熱材で炉の上部は覆いをかぶせて空気の侵入を防止する。このようにしてAl₂O₃ 70%, コークス30%の装入物から最終的に64%Al₂C₃, 32% Al, 2.3%C, 1.7%Al₂O₃+AlNが得られた。

つぎに Menegoz & Galy³⁰⁾ は抵抗炉を用い, 直接

第12表 エルー炉操業結果

実 験	1	2	3	4
還元時間 hr	59.2	48.4	36.9	33.2
還 質 kg	481	247	94	146
水分20.4% (北上)	—	水分32.5% (北上)	水分25.3% (真岡)	水分30% (北上)
ボーキサイト (オーストラリア) kg	—	—	水分29.4% (北上)	水分32% (北上)
ヘマタイト kg	—	—	2.8	—
木炭 kg	111	33	—	—
炭化バークチップ kg	45	111	67	—
石炭 kg	—	—	—	62
コークス kg	166	—	—	—
炭化バークチップ kg	92.2	111.9	95.0	100
炭素配合率 %	—	—	—	—
電力消費量 kWh	2,418	1,785	1,896	1,695
生 成 合 金 kg	9.6	22.0	7.2	20.6
理論生成合金 kg	207.4	96.9	85.4	87.7
合金回収率 %	4.6	22.7	8.4	23.5
合金kg当り消費電力 kWh	251.9	81.1	263.3	82.3
炉内残留物 kg	—	80.0	65	52

第13表 タップ合金の組成例

実 験	成分(%) タップNo.	Al	Si	Fe	Ti	Ca	C
1	1	22	49	22	1.8	0.1	0.4
	2	7	54	32	1.9	0.1	0.1
	3	32	45	17	1.4	0.1	0.4
	4	32	45	20	1.4	0.2	0.3
	5	28	46	21	1.5	0.1	0.2
2	1	43	35	19	—	—	3.4
	2	44	33	17	—	—	2.8
	3	40	41	19	—	—	1.2
	4	45	39	15	—	—	1.3
	5	45	41	14	—	—	1.3
3	1	48	22	26	3.1	—	—
	2	48	21	27	2.5	—	—
	3	51	22	19	3.7	—	—
	4	54	22	20	3.1	—	—
4	1	55	20	21	2.2	—	—
	2	52	23	17	4.0	—	—
	3	53	23	15	3.8	—	—

カーバイトを熱分解してアルミニウムを製造する方法を提案している。第10図は三相の電気炉で, アルミニウム炭化物は気密にすることができる装入器2および3を通じて半連続的に炉内に送られる。炉内は0.5mmHg程度の真空, 防衛蓋4の温度は1,650°C, 電極下部の温度は1,900°C程度である。装入物の分解が終ると電流を止め, 下部の5の扉をあけて分解生成物を反応室から排出する。遊離したアルミニウムはリング状の壁6に凝結し, 7のそでに液状で集められる。6および7はアルミニウム窒化物でライニングされている。実施結果は45~75 kg/hrのAlが得られ, 電極間電圧30~50V, 電流7,000 Aで, カーバイトの分解の所要電力は13.5~8.1kWA/kg Alといわれている。

Grunert³¹⁾ はさらに改良した方法を示している。この方法は Miller & Baker のように Al₄O₄C をつくらないようにカーボン/アルミナ比を43%前後に維持し, 2,400°~2,500°Cで反応させAl₄C₃とAlの溶融物をつくり, これをNaCl, KCl, Na₃AlF₆などで融剤処理し, Al₄C₃を除去した。

2.6 窒化物法によるアルミニウムの製錬

アルミナはカーボンの存在下, 窒素またはアンモニア雰囲気中で, 1,600°~2,000°Cの温度で窒化アルミニウムに変化する。Pechiney & Ugine 社の Clair³²⁾ は窒化アルミニウム製造炉を提案している。その炉は反応温

写真 1

↑ 第9図 アルミニウム炭化物製造炉

1. 電極	5. 落下戸
2. ホッパー	6. リング状の壁
3. 導入管	7. 溝
4. 3相電極の中心部	8. ホッパー

第10図 アルミカーバイドの分解炉

度 $1,750^{\circ}\text{C}$ を越えてはならないこと、原料をブリケットにし、窒素に曝すために多孔質にしなければならない。また粉化の生成を防止するためにアルミン酸カルシウムをブリケットに加え、その崩壊をなくす必要がある。この添加したアルミン酸カルシウムは窒化物生成時、蒸発して反応域から去り、 $1,200\sim 1,400^{\circ}\text{C}$ で非常に硬いカーボンとカルシウムを含んだクラストとなつて凝縮する。第11図はその窒化炉の断面図で、第12図はレトルトおよび反応室の断面で、第13図は第12図の横断面を示す。黒鉛で作られているレトルト(1)は反応室で、原料ブリケットは上から下に移動し、3つの部分、予熱部分(2)、窒化处理部分(3)、冷却部分(4)を通り、連続排出のために適当な装置によつて窒化されたブリケットが(5)の部分から排出される。(8)は加熱黒鉛棒で、加熱黒鉛棒とレトル

トは圧縮した窒化物からできた耐火材料によつて外部より熱的に絶縁されている。(10)は膨張室で、その温度は $1,200\sim 1,300^{\circ}\text{C}$ でガスの流速がこの室で著しく減ぜられ、アルミン酸カルシウムの分解によつて生ずる凝縮物が、この室の壁に蓄積し取除かれる。その後、同社の Perieres³³⁾ はさらに改良を行なつてアルミナと反応を行なうカーボンの代りに炭化水素、例えばメタンガスが用いられた。

つぎに合成された窒化アルミニウムの分解法としては Perieres³⁴⁾ の開発した分解炉がある。それをさらに Ruelle³⁵⁾ が改良した装置が第14図である。(1)は硼化チタンで内張された黒鉛室で、粒状の炭素(11)により保温され、鋼鉄容器内におかれ、かつ真空にされる。(2)は黒鉛の加熱体である。

加熱体(2)と、原料窒化物(8)の間に空間(12)があり、

(左第11図、右上第12図、右下第13図)

第11～13図 アルミニウムの窒化物製造炉

第14図
アルミニウム窒化物の
分解炉

窒化物の分解により生ずる窒素，またアルミニウム蒸気は(12)を通つて逃げる。窒素は真空ポンプにより，導管(10)より引出される。アルミニウムは水冷した鋼鉄棒(9)の上に凝結する。その棒の上で凝結物が15~20mm程度に大きくなると，ルツボ(15)中に液状となつて集められる。鋼鉄棒(9)の表面温度は，アルミニウムの溶融点以上に保たれる。

以上アルミニウムの直接製錬に関する諸問題について基礎的な研究から，応用研究にわたつてその概要を述べた。この製錬法の開発利用の面でかなりの可能性のあることがわかるが，これを工業化するためには，合金製造炉の構造，還元エネルギーの問題，抽出方法の問題，装置の材質の問題，さらに規模の拡大による経済性の検討などまだ多くの複雑な課題が残されているものと思われる。

参 考 文 献

- 1) 日本特許 昭和41-10604
- 2) 日本特許 昭和45-8537 昭和45-8538
- 3) 日本特許公告 昭和34-2454
- 4) 日本特許公告 昭和34-9456, 日本特許, 昭和32-234069
日本特許 昭和32-236648, 日本特許 昭和33-242408
- 5) C. H. Prescott & W. B. Hincke: J. Amer. Chem. Soc., **49** (1927), p. 2753
- 6) O. Meyer: Archiv Eisenhüttenwesen **4** (1930/31), s. 193
- 7) R. Brunner: Z. Elektrochem., **38** (1932), s. 55
- 8) L. M. Foster, G. Long, M. S. Hunter: J. Amer. Ceram. Soc., **39** (1959), p. 1
- 9) E. J. Kohlmeyer & Lündquist: Z. Anorg. Chem., **260** (1949) s. 208
- 10) 菊地・落合・黒沢・柳橋: 日本金属学会誌, **34** (1970) p. 643~650
- 11) F. D. Richardson, & J. H. E. Jeffe: J. Iron Steel Inst., **160** (1948), p. 261; **175** (1953), p. 33.
- 12) P. T. Stroup: Trans. A.I.M.E., **230** (1964), p. 356
- 13) H. N. Baumann: J Electrochem Soc, **99** (1952) 109
- 14) W. A. Krivsky & R. Schuman: Trans. AIME **221** (1961) 898
- 15) A. Schneider & O. Hilmer: Metal **14**(1960), p. 186
- 16) 三谷・永井・西川: 金属学会45年度春季大会
- 17) 菊地・黒沢・柳橋: 日本金属学会誌, **34** (1970) p. 643, 645
- 18) F. C. Frary and A. J. Rice: Fiat final Report, No. 992 (1946) 別名 P. B. Report, 58, 449
- 19) Schmitt & Wittner: P. B. Report, 58449 P. B. Report 31593
- 20) M. M. Striplin & W. M. Kelly: Chem. Eng. Prog. **43** (1947) p. 569
- 21) R. T. C. Rasmussen: J. Metals, Dec. (1952) p. 1273
- 22) O. C. Fursman & L. M. Banning: U. S. Bureau of Mines, Rep. Invest. p. 5575 (1960)
- 23) 松浦: 日本特許, 137708 (昭和15年)
- 24) 大日方: 日本金属学会誌, **6** (1942) p. 179, 234
- 25) 大日方: 軽金属, **14** (1964), p. 120
- 26) 早川: 電気化学, **13** (1945) p. 86, **15** (1947) p. 47, **15** (1947) p. 75, **16** (1948) p. 37, **16** (1948) p. 94
- 27) 菊地・落合・黒沢・柳橋: 日本金属学会誌, **34** (1970) p. 643, p. 650
- 28) M. A. Miller & C. D. Baker: U.S.P. 2829961 (1958)
- 29) E. Grunert: D. A. S. 1100976 (1956)
- 30) Ch. D. Menegoz & A. J. Galy: F. P. 1158908 (1956) 日本特許公告 36-1751
- 31) E. Grunert: U.S.P. 2974032 (1961)
- 32) J. Clair: F. P. 1175273 (1958); D. B. p. 1076099 (1958)
- 33) R. Perieres: F. P. 1228120 (1959)
- 34) R. Perieres: F. P. 1135336 (1955)
- 35) L. Ruelle: F. P. 1215862 (1958); F. P. 1216522 (1985)

Investigation on the Direct Reduction of Aluminum

—Studies on the production of crude aluminum alloy by the carbothermic reduction method—

by Tetsuo YAGIHASHI and Toshio KUROSAWA

The production of aluminum has been made by the Bayer and Hall-Heroult process for many years, while the other various producing methods were studied during this period. Therefore, it is important to describe historical progress and classification of these processes.

Especially past reports and patents of fundamental and industrial examinations on the direct reduction of aluminum were summarized in this article. In addition, our study on the production of crude aluminum alloy by the carbothermic reduction was also described in detail.