

プラズマジェット冶金反応への応用 (4)

On Application of Plasma Jet to Metallurgical Reaction (4)

—酸化アルミニウムの炭素還元—

—The Carbothermic Reduction of Aluminum oxide—

石 塚 隆 一*・明 石 和 夫*

Ryūichi ISHIZUKA and Kazuo AKASHI

1. はじめに

筆者らは直流アークや高周波を利用して発生させたプラズマジェットの超高温下において、種々の金属酸化物の還元実験を行ってきた¹⁾²⁾³⁾。今回は酸化アルミニウムの炭素還元結果について簡単に述べる。

アルミニウムの直接製錬法の一つであるサブハライド法に用いられるアルミニウム粗合金は、ボーキサイトの炭素還元により製造され、これについては柳橋らの総説、論文⁴⁾⁵⁾に詳述されている。プラズマジェットを利用する方法としては三谷らが報告している⁶⁾が、純粋の酸化アルミニウムの炭素還元については、アルミニウムがほとんど生成しないと述べられている以外はくわしい実験例がない。本実験は従来の反応温度(約 2,000°C)をかなり超えたところでの還元過程とアルミニウム生成の有無を調べることを主目的としたものである。

2. 試料と実験方法

市販の特級試薬、酸化アルミニウムと -200 mesh に粉砕して乾燥したコークス(固定炭素 98.14%)を、各所定のモル比 ($C/Al_2O_3=1.5, 2.0, 3.0, 4.5$) に十分混合し、それぞれの混合物から約 3.5 g づつを採取して加圧成形(成形圧 2.5 t/cm², 寸法 15 mmφ×10 mm)後、未焼成のまま一部焼成して非移送式(トーチノズルを陽極とする)で発生させたプラズマジェット下で還元実験を行なった。

反応装置とその作動方法は前報²⁾と同様であるが、プラズマ作動ガスとしては市販の高純度アルゴン、またはアルゴン-水素(5%)の混合ガス 10 l/min を使用した。還元反応後得られた生成物は、蒸発して反応容器の器壁やふたに付着したもの(以下蒸発付着物)、一定時間反応後つば上に固形物として残った試料(以下残留物)並びに水冷つば上に付着したもの(以下つば付着物)の三者に分類し、それぞれについて重量測定、X線回折、化学分析および走査型電子顕微鏡による観察を行なった。

3. 実験結果

(1) アーク電流、入力と試料表面温度

還元実験に先立ち、金属ニオブ(融点 2,470°C)を試料としてアーク電流と入力との関係について調べた結果を図1に示した。また、作動ガスとして Ar ガスを使用した場合の試料表面温度を自動二色式温度計で測定し、入力に対して求めた結果を図2に示した。

Ar ガス中へ、二原子分子の H₂ を少量混合することにより入力を増加させることができる。また、特に高電流側では電圧上昇特性を示し、この傾向は Ar ガスの場合より Ar+H₂ の混合ガスの方が著しいことがわかった。試料表面温度の測定値は、Ar ガスの場合に比較して Ar+H₂ ガスを用いた方がプラズマ炎の影響による誤差が大きいため、前者により求めた値を採用し、入力がほぼ 3.0 kW 以上ではその実測値を外挿した値を用いた。

(2) Al₂O₃ と炭素の高温反応

Al₂O₃ と炭素の混合モル比を変えた各試料について還元反応を行ない、その反応生成物についてX線回折を行なった結果の一例を表1に示した。

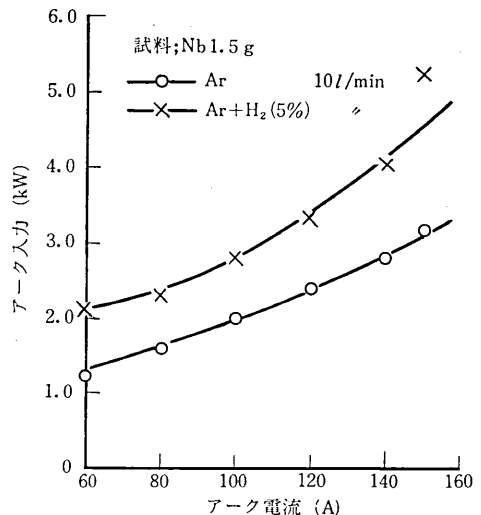


図1 アーク電流と入力の関係

* 東京大学生産技術研究所 第4部

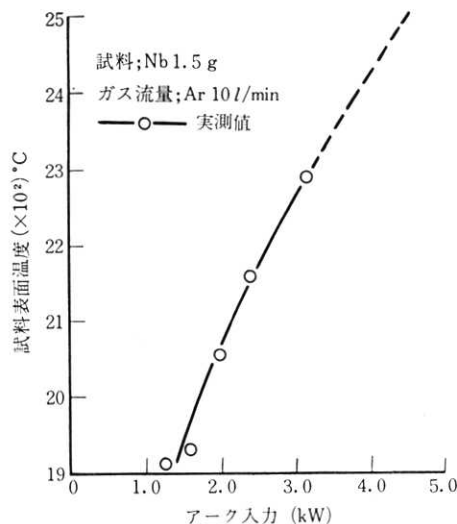
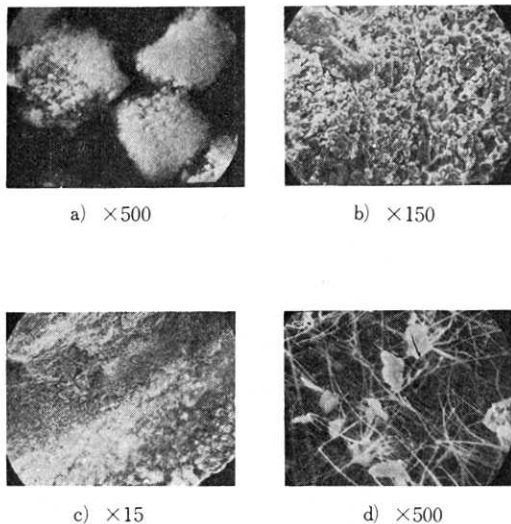


図 2 入力と試料表面温度の関係



試 料; C/Al₂O₃=3.0モル
反応温度; 2290~2330°C
反応時間; 5 min

写真 1 反応生成物の走査電顕

表 1 還元条件と生成物の X線回折結果

試料 No.	C/Al ₂ O ₃ モル比	前処理	ガス量 10 l/min	温 度 °C	時 間 min	残留物 wt%	X線回折 (強度; S>M>W)	
							残 留 物	蒸 発 付 着 物
A ₇	1.5	未焼成	Ar+H ₂ (5%)	2,270	4.0	44.9	α-Al ₂ O ₃ (S), Al ₂ O ₃ C(M), C(M)	Al(S), Al ₂ C ₃ (W)
B ₆	2.0	"	"	"	"	41.7	α-Al ₂ O ₃ (S), Al ₂ O ₃ C(M), C(M) Al ₂ C ₃ (W), Al ₂ OC(W)	Al(S), Al ₂ C ₃ (W)
C ₃	3.0	"	Ar	2,290	5.0	60.9	—	Al(S), Al ₂ C ₃ (W)
C ₆	"	1,200° 1 hr	Ar+H ₂ (5%)	2,330	"	17.1	α-Al ₂ O ₃ (S), C(S), Al ₂ O ₃ C(M) Al ₂ C ₃ (M), Al(W), Al ₂ OC(W)	Al(S), Al ₂ C ₃ (W)
C ₈	"	未焼成	"	"	"	21.2	α-Al ₂ O ₃ (S), C(S), Al ₂ O ₃ C(M) Al ₂ C ₃ (M)	Al(S), Al ₂ C ₃ (W), C(W)
D ₉	4.5	"	"	"	"	56.9	α-Al ₂ O ₃ (S), C(S), Al ₂ C ₃ (M) Al ₂ O ₃ C(W), Al ₂ OC(W)	Al(S), C(M), Al ₂ C ₃ (W)

試料は 2,300°C 前後の高温下でも全体としては溶融することなく、反応生成物および試料の一部が蒸発し、水冷の容器々壁などへ凝縮して一様に付着した。蒸発付着物は灰黒色の微粒子でその大部分は金属アルミニウムであり、そのほかは少量の炭化アルミニウムおよび一部結晶化した炭素(黒鉛)であることがわかった。一方、るつぼ残留物についてはほとんどの試料で表面層が灰白色または一部白黄色を呈し内部は一様に黒色であった。

写真 1 は反応生成物の走査型電子顕微鏡写真である。a) は C/Al₂O₃=3.0 モル試料の蒸発付着物であり、また b), c), d) はそれぞれ残留物の内部、表面層断面および表面の一部である。蒸発付着物は微粉末でその分散状態も悪いが、ほぼ 1 μ 以下であると思われる。b) は未反応部の α-Al₂O₃ と炭素の混合体であり、また残留物の表面の一部では成長した α-Al₂O₃ ホイスカーと思われるものが観察された。

各反応生成物について全 Al、炭素量の化学分析を行った結果が図 3 である。反応条件を一部若干変えているが、蒸発付着物中の全 Al 量は Al₂O₃ と炭素の混合モル比にあまり関係なくほぼ 65% 前後であった。また、蒸発付着物中の全炭素量は試料によりほぼ 4~17% 程度に変化し、一方るつぼ残留物中のその値も各反応前試料中の値より減少している。今、一例として X線回折並びに分析結果より C/Al₂O₃=3.0 モルの混合試料の蒸発付着物に Al₂C₃ が 5~10% 程度含有されていると仮定すると、全炭素量中の化合炭素はわずかに 1.25~2.50% になり、その大部分は単体炭素として存在しているものと思われる。一方、Al と炭素量の残りが酸素であるとした場合その値は約 22.0% に達し、これも同様に単体として微粒子中に吸着されているのではないかと考えられるが、この点なお検討を要する。

図 4 は Al₂O₃ と炭素の混合モル比の異なる試料につ

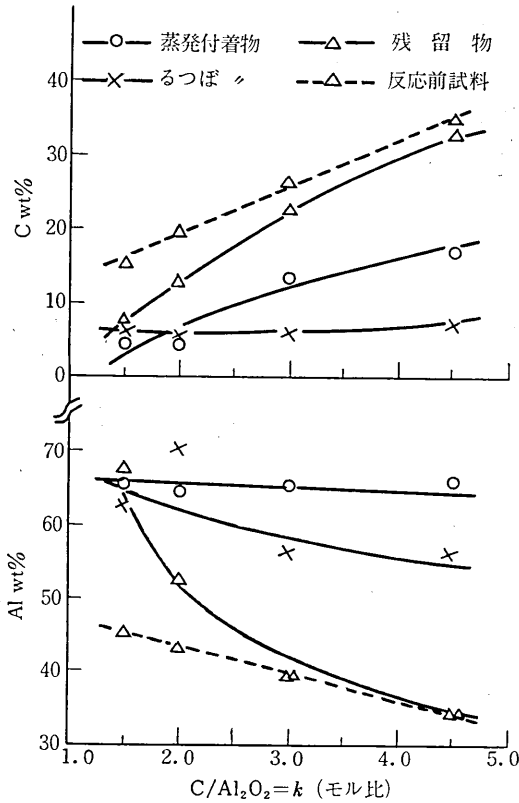


図 3 反応生成物中の全 Al, C 量

いての各反応温度における試料の重量減少率である。残留物は表 1 にも示した通り一部組成も変化して複雑であるが、反応温度が高いほどほぼ蒸発量が各試料とも多くなる。また、混合炭素の多い $k=4.5$ の試料は他の試料に較べて蒸発量が少ないことがわかった。

4. まとめと今後検討すべき問題点

酸化アルミニウムを $2,300^\circ C$ 前後のプラズマジェットの高温度下で炭素還元した結果、水冷容器々壁などへ蒸発凝縮したと思われる微粒子状の粉体が得られた。この蒸発付着物は、 $C/Al_2O_3=3.0$ モルの試料で $2,300^\circ C$ の場合、平均してほぼ $0.65 g/min$ の割合で得られ、X線回折並びに化学分析の結果、全 Al 量が 65% 前後で少量の Al_4C_3 を含むこと、残りの大部分は単体の炭素および酸素として存在しているらしいことなどがわかった。

酸化アルミニウムの直接炭素還元において、中間化合物として Al_4O_4C 、 Al_4C_3 並びに Al_2OC が生成される

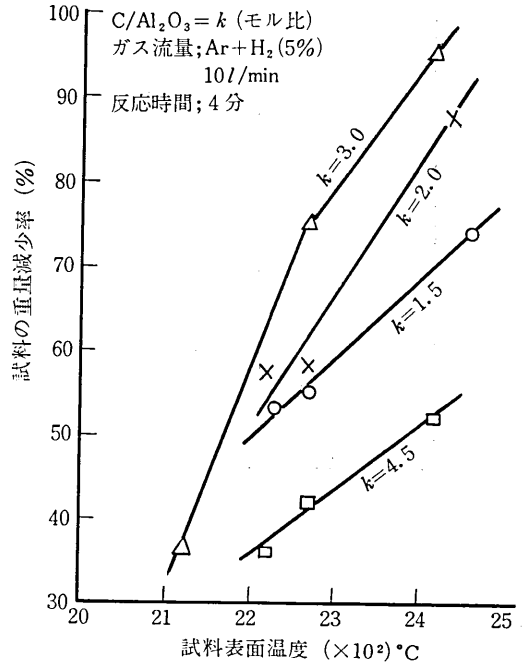


図 4 反応温度と試料の重量減少率

ことは他の研究者によっても明らかにされている⁷⁾⁸⁾⁹⁾。しかし、反応条件とくに温度の相違により Al の生成過程はかなり複雑に変化し、必ずしも一定ではないようである。筆者らが行なった実験結果では反応温度が従来の研究例より高いこと、中間化合物としては比較的生成が困難とされている Al_2OC も残留物中に認められたこと、Al と少量の Al_4C_3 あるいは炭素などが凝縮粉体として得られたことなど、2,3 の特徴点が見られた。これらの点を考慮して、今後さらに Al_4O_4C 、 Al_2OC 、 Al_4C_3 など中間化合物の熱分解反応あるいは Al_2O_3 と Al_4C_3 の反応についてくわしく検討し、高温度域における Al の生成機構について明らかにする予定である。

(1973年3月5日 受理)

参考文献

- 1) 明石, 石塚, 江上; 生産研究, 20, 3 (1968) 108
- 2) 石塚, 明石, 江上; 生産研究, 20, 11 (1968) 572
- 3) 明石, 石塚, 江上; 日本鋁業会誌, 88, 1018 ('72-12)
- 4) 柳橋, 黒沢; 日本鋁業会誌, 87, 1004 ('71-10) 729
- 5) 菊地, 落合, 黒沢, 柳橋; 日本金属学会誌, 34, 6(1970) 643
- 6) 三谷, 永井; 軽金属, 21, 12 (1971) 789
- 7) M. A. Miller, C. D. Baker; U. S. A. 2829961 (1958)
- 8) L. M. Foster, G. Long, M. S. Hunter; J. Amer. Ceram. Soc., 39 (1959) 1
- 9) 日本特許, 昭和 41-10604