

Ar-Cl₂ プラズマによる Fe-Co-Ni 合金の成分分離

竹内章浩* 渡辺隆行**

*中部電力株式会社電気利用技術研究所

**東京工業大学原子炉工学研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 63, No. 1 (1999), pp. 28-33
Special Issue on Recent Development of Thermal Plasma Materials Processing

Selective Reaction of Fe-Co-Ni Alloys with Ar-Cl₂ Plasmas

Akihiro Takeuchi* and Takayuki Watanabe**

**Electrotechnology Applications R & D Center, Chubu Electric Power Co., Inc., Nagoya 459-8522*

***Research Laboratory for Nuclear Reactors, Tokyo Institute of Technology, Tokyo 152-8550*

Peculiar reactions are known to occur using the features of arc plasmas, high temperature and high chemical activity, according to circumstances that are very effective. However few chemical reactions of arc plasmas have been unknown. Researches in the field of arc plasma reactions have been used hydrogen plasma gas to reduce metal oxides and to add heat to samples excessively, but there are very few thermodynamic data on hydrides which cause the plasma reactions. We have investigated the arc plasma reactions with chlorine because it reacts with metal to form chlorides which have high vapor pressure to be separated peculiarly and there are many available thermodynamic data on chlorides to study the reaction mechanism theoretically, and succeeded in separating iron component from Fe-Co-Ni alloys.

(Received July 21, 1998; In Final Form November 13, 1998)

Keywords: arc plasma, Gibbs free energy change, chloride, melting, iron-cobalt-nickel alloy

I. 緒 言

アークプラズマは10000°Cを越える超高温、局所加熱、高化学活性という特徴を有している。アークプラズマの応用分野では多くの場合超高温という特徴に着目されてきたが、高化学活性という特徴はあまり利用されていなかった。プラズマの高化学活性を用いると、混合物からの成分分離などに適用した時に効果的である。この高化学活性のプラズマ反応において用いられるのは水素による反応⁽¹⁾⁻⁽³⁾である場合が多い。しかしこの場合プラズマ反応過程を考察する際には、発生すると考えられる水素化合物の融点、沸点、蒸気圧などの物性値が非常に少ないため、理論的な考察を行うことは難しい。そこで著者らは水素プラズマに代わって塩素プラズマを用いた。塩素プラズマを用いると以下の特長がある。すなわち、①容易に蒸気圧の高い塩化物を生成することができ特異な分離が可能、②塩化物の物性値は水素化合物に比較してかなり多い、③塩化物は水素化合物に比較して安定なため分析しやすい、などである。本研究ではアルゴンに塩素を少量添加したプラズマを用いて、同じ8族であり性質が非常に似ているFe, Co, Ni⁽⁴⁾から成る合金からの成分分離を行った。そしてその分離過程を考察したので報告する。

II. 実験方法

試料はFe-Co-Ni合金であるKOVAR合金(Fe=53, Co=17, Ni=29(mass%))を、10×10×5(mm)、重さ4gの小片とし、窒化ホウ素(BN)製のつぼ中に設置した。アークプラズマ発生装置の概略図をFig. 1に示した。また試験条件をTable 1に示した。試験は大気圧下で行った。プラズマの発生形態は直流非移行型とし、適当な試料温度を得る条件として、電流を185 A、プラズマトーチと試料との距離を26 mmとした。試験方法は以下のとおりである。試料をアルゴンプラズマにより一定時間溶融した後、Cl₂およびO₂をアルゴン中に流入しAr-Cl₂-O₂プラズマとした。プラズマ反応により発生したヒュームはPTFE製ポリフロンフィルタ(ADVANTEC社製PF100, ハイポリウム/ロウポリウム-エアサンプラ用)を用いて捕集した。捕集したヒュームについては、始めX線回折分析を用いて定性を試みたが、捕集した微粒子がアモルファスであったため定性が困難であった。そこで化学的に前処理を行って塩化物と酸化物を分離した後、ICP-AES分析を行うことにより、塩化物と酸化物を各々定量分析した。分析手順をFig. 2に示した。また試験前後の試料をEDX分析し、試験中の試料温度を放射温度計(オプテックス社製VF-2100S)を用いて測定した。

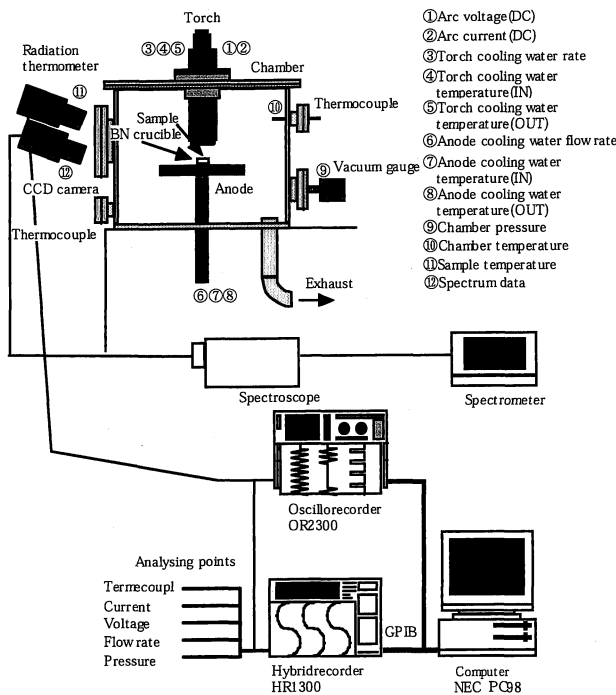


Fig. 1 Experiment system and analyzing points.

Table 1 Experiment condition.

Current (A)	185
Plasma gas (L·min ⁻¹)	Ar 10, Cl ₂ 0.25, O ₂ 0.25
Torch type	DC non-transferred type
Experiment time (min)	1, 3, 11
Torch-sample distance (mm)	26

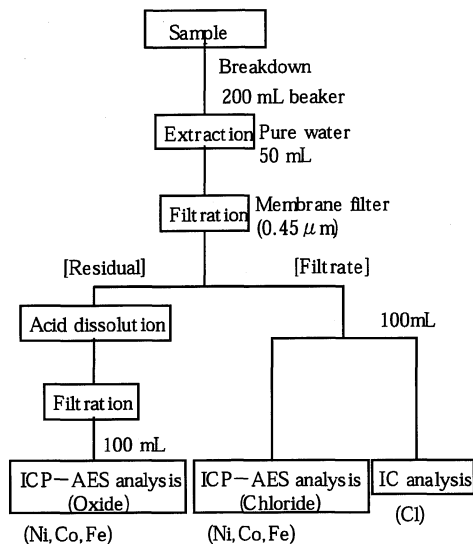


Fig. 2 Analysis flow.

KOVAR 以外の合金についても同様の試験を行った。試料は HASTELLOY 合金 (Fe=5.5, Co=2.5, Ni=57 (mass%)) を用いた。プラズマ処理時間は 1 min とし、試験

Table 2 Spectrometer condition.

Focus distance (mm)	250
Diffraction grating (mm ⁻¹)	1200
Wave length range (nm)	200-1100
Analysing time (s)	2
Resolving power (nm)	$\Delta\lambda=0.25$

前後の試料については KOVAR の時と同様に分析をした。

またアークプラズマ中のガスの状態を観察するために分光分析を行った。装置は日本分光製 MD-250 を使用した。装置仕様を Table 2 に示した。

III. 実験結果

1. 試料外観

Fig. 3 にプラズマ処理前後の KOVAR 小片試料を示した。プラズマ処理後の試料は全体が熔融し球状になった。HASTELLOY の場合も同様に熔融し球状になった。放射温度計で測定したプラズマ処理時の試料温度は、熔融した試料の表面状態により 20 K 程度の誤差は計測されたが、概ね Ar プラズマの時 1973 K, Cl₂, O₂ を流した後に 1773 K であった。この温度低下は Cl₂, O₂ が解離および電離する⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾のために熱エネルギーが用いられたためだと考えられる。

2. 分光分析

分光分析によりプラズマ反応に大きく関与していると思われる Cl₂ ガスのプラズマ中における化学形態を観察した。Cl スペクトルを観察できると思われる 489 nm 付近⁽⁸⁾の分光スペクトルを Fig. 4 に示した。Fig. 4 より Ar プラズマの時には 487.99 nm の Ar スペクトルしか観察できなかったが、Ar-Cl₂-O₂ プラズマでは 489.68 nm の Cl スペクトルを観察することができた。これにより Cl₂ ガスはプラズマ中で Cl に解離していることが確認された。

3. 試料組成

Table 3 にプラズマ処理によって発生したヒューム中の組成を示した。これよりプラズマ処理時間が 1 および 3 min の時には Fe が 90% を越える高濃度で濃縮していることがわかった。この時 Co および Ni 各々 4.1~4.7%, 4.5~5.1% と微量であった。これは Fe, Co, Ni という非常に性質のよく似た元素が成分である KOVAR から、高収率で Fe を分離することができたことを示している。処理時間が 11 min になると Fe 成分濃度が減少し、80.5% となった。これに対して Co および Ni は濃度が高くなり各々 7.5 および 12.0% となった。これはヒュームになりやすい Fe 成分が KOVAR 溶湯中で減少していったことによるものと思われる。Table 4 に発生したヒュームを化合物別に示した。これよりニッケルおよびコバルトは共にほとんどが塩化物として発生したことがわかった。また鉄は処理時間が短い場合は塩化物として捕

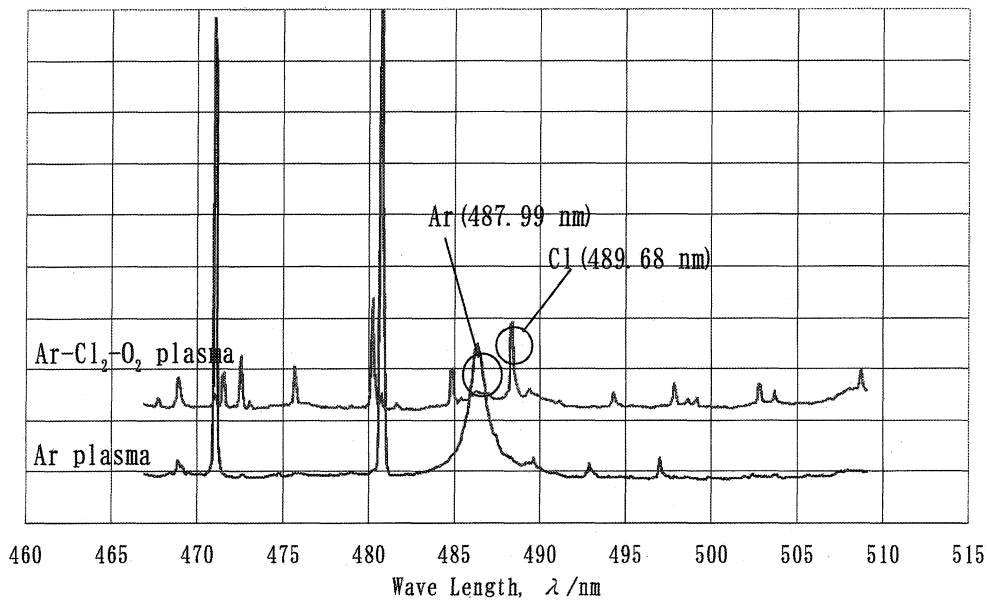


Fig. 4 Cl spectrum analyzed by spectrometer.

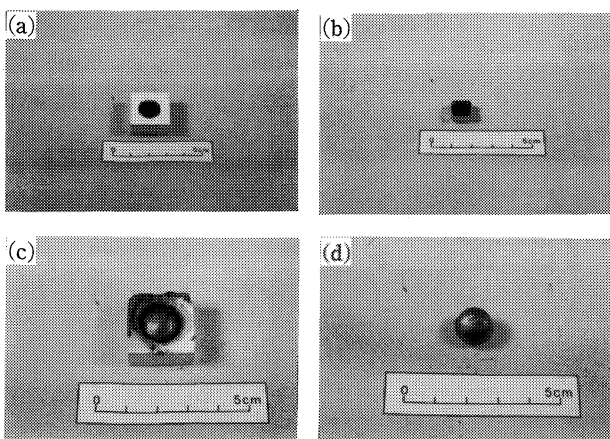


Fig. 3 Photos of KOVAR alloy before/after plasma treatment ((a), (b) before plasma treatment (c), (d) after plasma treatment).

Table 3 Quantitative analysis of elements in fumes generated by plasma treatment and before treatment of KOVAR alloy. (mass%)

Experiment time (min)	Ni	Co	Fe
1	5.1	4.7	90.2
3	4.5	4.1	91.4
11	12.0	7.5	80.5
KOVAR	29	17	53

Table 4 Quantitative analysis of chemical species in fumes generated by plasma treatment (KOVAR alloy). (mass%)

Experiment time (min)	Chlorides			Oxides		
	Nickel chloride	Cobalt chloride	Iron chloride	Nickel oxide	Cobalt oxide	Iron oxide
1	4.7	4.4	74.7	0.4	0.3	15.6
3	3.9	3.7	69.0	0.7	0.4	22.4
11	10.6	6.7	2.3	1.4	0.8	78.2

集されたが、処理時間を 11 min と長くした場合ではほとんどが酸化物として捕集された。Fig. 5 にプラズマ処理時間に対して発生したヒューム中の化合物濃度変化をプロットした。これより酸化鉄濃度は処理時間が長くなるに従って増加していることがわかった。これに対して塩化鉄濃度は処理時間が長くなるに従って減少していた。これより酸化鉄は塩化鉄の酸化により生成したものと考えられる。塩化コバルト、塩化ニッケル濃度はほぼ Co 濃度および Ni 濃度と一致しており、各々の酸化物はほとんど存在していないことがわかった。酸化鉄が多く生成した理由は酸素と塩化鉄の反応により酸化鉄が生成するという反応が起こりやすいことに起因しているものと思われる。

IV. 考 察

1. 分光分析結果

Fig. 6 に温度に対する Cl₂ の状態変化を熱力学から平衡計算した結果を示した。計算には GTT 社製熱力学計算ソフトウェア ChemSage⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾を使用した。Fig. 6 より 2000 K 以上では Cl₂ より Cl の方が安定に存在しており、3000 K 以上ではほとんど Cl に解離していることがわかる。プラズマの温度は 10000 K といわれているため、プラズマ中で Cl₂ は

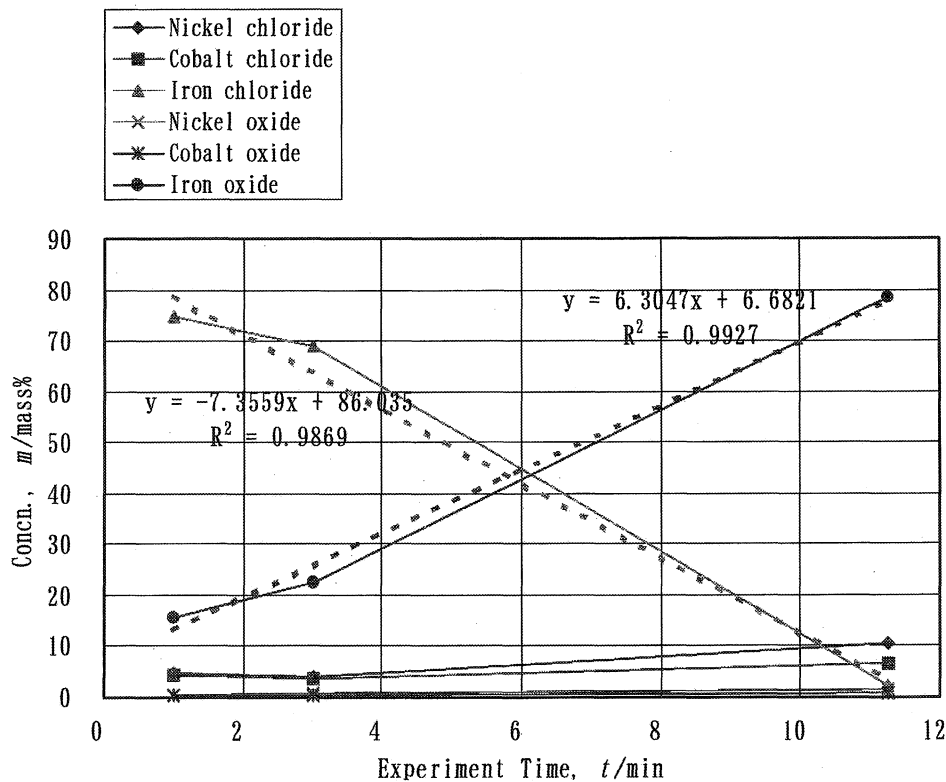


Fig. 5 Relationship between plasma treatment time and concentration of chemical species in fumes.

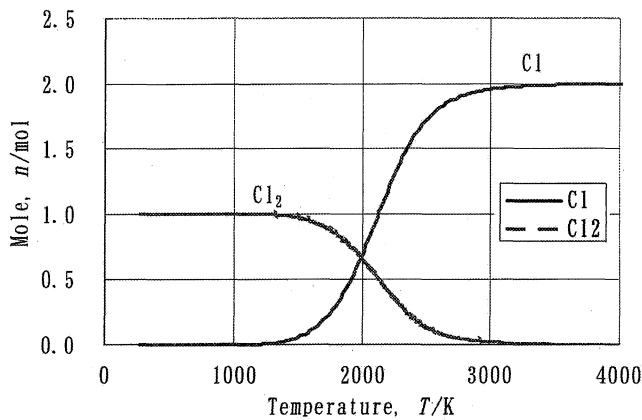


Fig. 6 Thermal equilibrium for Cl₂ under 1.01 × 10⁵ Pa.

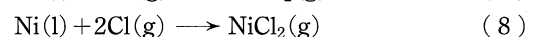
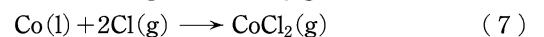
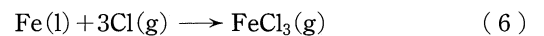
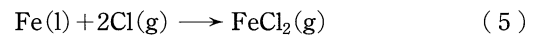
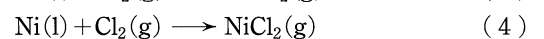
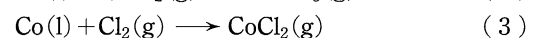
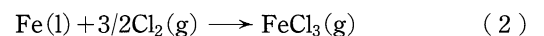
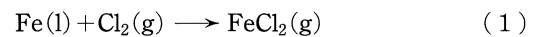
ほとんど Cl に解離していると考えられる。これは Fig. 4 に示した分光分析において Cl スペクトルが観測できたことと一致している。

2. 試料組成

Fe, Co, Ni は同じ周期の 8 族の元素であり、融点、沸点など化学的性質が非常によく似ている。Fe 成分が選択的に分離された理由は、単に金属の融点、沸点によるものとは考えにくく⁽⁴⁾、化学反応が関与していると思われる。前述したよ

うに塩化反応がヒューム発生に大きく関与していると考えられる。このため各種塩化物の蒸発挙動について、熱力学計算を用いて以下のように考察した。

前述したように本系のプラズマ中では Cl₂ は Cl に解離しているため、考えられる反応は以下の 8 つの式に特定できる。



l : liquid, g : gaseous

Fig. 7 に式 (1)～(8) における温度変化と Gibbs エネルギー変化 ΔG° ⁽¹¹⁾ との関係を示した。また 1773 K における ΔG° を Table 5 に示した。計算に使用した ΔG° は 1700 K と 1800 K の値から推定したものをを用いた。Table 5 より 1773 K では、溶湯中の各成分と Cl との反応における ΔG° が Cl₂ との反応における ΔG° よりも小さいことから、Cl₂ よりも Cl と反応しやすいと推察できる。また金属溶湯と水素プラズマとの反応においては、H₂→2H で解離した原子状水

素が反応に大きく関与しているという報告⁽¹⁾がある。塩素分子は水素分子よりも解離しやすいため、プラズマ中で塩素分子はほとんど完全に塩素原子あるいは塩素イオンの状態で存在している。試料表面上で一部 $2\text{Cl} \rightarrow \text{Cl}_2$ の再結合がなされるが、反応に寄与している Cl は多い。これより溶湯中の各成分と Cl が関与する反応は式(5)~(8)を考えれば十分である。これらの考察と Table 5 より、Fe と Cl の反応が Co と Cl の反応および Ni と Cl の反応よりも起こりやすいことが予想される。

これを基に KOVAR および HASTELLOY をプラズマ処理した時に発生したヒューム中の成分量を塩化反応の ΔG° から考察した。各試料をプラズマ処理した時に発生した塩化物の量を Table 6 に示した。発生量にはプラズマ処理時間を 1 min とした時の値を式(9)に示したように規格化したものを用いた。またこの時の塩化物の発生量と 1773 K における各塩化物生成反応の ΔG° との関係を図 8 に示した。

$$\text{発生量 (mg)} = \frac{\text{ヒューム中の元素量 (mg)}}{\text{合金母材の元素濃度 (mass\%)}} \quad (9)$$

— (1)	$\text{Fe (l)} + \text{Cl}_2 (\text{g}) = \text{FeCl}_2 (\text{g})$
— (2)	$\text{Fe (l)} + 3/2 \text{Cl}_2 (\text{g}) = \text{FeCl}_3 (\text{g})$
— (3)	$\text{Co (l)} + \text{Cl}_2 (\text{g}) = \text{CoCl}_2 (\text{g})$
— (4)	$\text{Ni (l)} + \text{Cl}_2 (\text{g}) = \text{NiCl}_2 (\text{g})$
- - - (5)	$\text{Fe (l)} + 2\text{Cl} (\text{g}) = \text{FeCl}_2 (\text{g})$
- - - (6)	$\text{Fe (l)} + 3\text{Cl} (\text{g}) = \text{FeCl}_3 (\text{g})$
- - - (7)	$\text{Co (l)} + 2\text{Cl} (\text{g}) = \text{CoCl}_2 (\text{g})$
- - - (8)	$\text{Ni (l)} + 2\text{Cl} (\text{g}) = \text{NiCl}_2 (\text{g})$

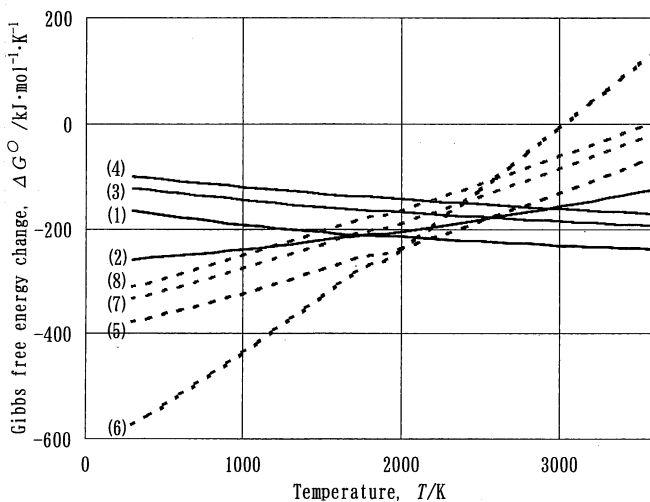


Fig. 7 Relationship between temperature and Gibbs free energy change.

Table 6 より KOVAR, HASTELLOY いずれの場合においても、Ni, Co, Fe の順に発生量が多くなる傾向が得られた。Fig. 8 よりこの順序は塩化反応の $-\Delta G^\circ$ と関係があり、 $-\Delta G^\circ$ が大きいほど塩化物の発生量が大きくなった。これより塩素プラズマを用いた Fe-Co-Ni 合金からの成分分離には、各成分の塩化反応の進みやすさが起因していると考えられる。Fe, Co, Ni は同族同周期の元素であるため、物性が非常に似ている。これら諸物性よりも塩化反応の進みやすさの方が成分分離に対する影響が大きかったために、 $-\Delta G^\circ$ の大きさによって互いの分離が進んだものと推察される。

V. 結 言

アークプラズマ反応を用いて Fe-Co-Ni 系合金からの成分分離を行い、熱力学計算からその分離メカニズムを考察した。

(1) 分光分析によりプラズマ中で Cl_2 は Cl に解離していることがわかった。

Table 6 Generated amount of elements in fumes of KOVAR/HASTELLOY after plasma treatment.

	(mg)		
	Ni	Co	Fe
KOVAR	17.6	27.5	170.2
HASTELLOY	55.9	134.9	264.6

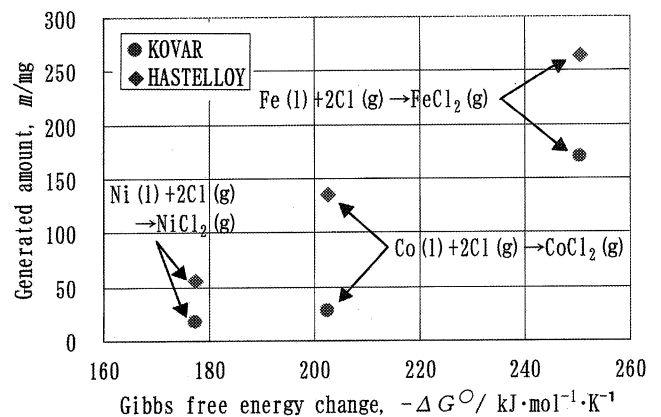


Fig. 8 Relationship between Gibbs free energy change and generated amount.

Table 5 Gibbs free energy change of chlorides at 1773 K.

Equation	$\Delta G^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	Equation	$\Delta G^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
$\text{Fe (l)} + \text{Cl}_2 (\text{g}) = \text{FeCl}_2 (\text{g})$	-212.8	$\text{Fe (l)} + 2\text{Cl} (\text{g}) = \text{FeCl}_2 (\text{g})$	-250.6
$\text{Fe (l)} + 3/2 \text{Cl}_2 (\text{g}) = \text{FeCl}_3 (\text{g})$	-210.7	$\text{Fe (l)} + 3\text{Cl} (\text{g}) = \text{FeCl}_3 (\text{g})$	-267.4
$\text{Co (l)} + \text{Cl}_2 (\text{g}) = \text{CoCl}_2 (\text{g})$	-164.8	$\text{Co (l)} + 2\text{Cl} (\text{g}) = \text{CoCl}_2 (\text{g})$	-202.6
$\text{Ni (l)} + \text{Cl}_2 (\text{g}) = \text{NiCl}_2 (\text{g})$	-139.7	$\text{Ni (l)} + 2\text{Cl} (\text{g}) = \text{NiCl}_2 (\text{g})$	-177.5

(2) Ar-Cl₂-O₂ プラズマ処理により, Fe-Co-Ni 基である KOVAR および HASTELLOY から Fe 成分を微粒子として高濃度で分離・濃縮することができた.

(3) プラズマ処理により合金溶湯から発生した各成分の発生量は, 各元素と塩素原子との塩化反応による $-\Delta G^\circ$ が大きいほど, 多くなる傾向が得られた.

(4) プラズマ反応により Fe-Co-Ni 系合金から Fe 成分が分離できたのは, 塩化反応の $-\Delta G^\circ$ が大きいことによると考えられた.

本研究の遂行にあたり御協力をいただきました本研究所 田中和士研究員, 棚橋尚貴研究員, および長坂光芳氏に感謝致します. また終始多大な御協力をいただきました山岸 裕氏に深く感謝致します.

文 献

- (1) 大野 悟, 宇田雅弘: 日本金属学会誌, **48**(1984), 640.
- (2) 三村耕司, 高橋 亨, 南條道夫: 資源・素材学会誌, **106**(1990), 187.
- (3) 曾山 誠: 東京工業大学修士論文, (1998), 11.
- (4) 久保亮五, 長倉三郎, 井口洋夫, 江沢 洋: 岩波理化学辞典 (第4版), 岩波書店, (1987), 831.
- (5) 日本化学会編: 改訂3版化学便覧基礎編Ⅱ, 丸善, (1984), 322.
- (6) 赤崎正則, 村岡克紀, 渡辺征夫, 蛸原健治: プラズマ工学の基礎, 産業図書, (1984), 15.
- (7) 堤井信力: プラズマ基礎工学, 内田老鶴圃, (1989), 9.
- (8) J. Reader, C. H. Coriss, W. L. Wiese and G. A. Martin: *Wavelengths and Transition Probabilities for Atoms and Atomic Ions*, U. S. National Standard Reference Data System, (1980), 29.
- (9) G. Eriksson and K. Hack: *Metall. Trans. B*, **21B**(1990), 1013.
- (10) 田中敏宏: 材料開発・設計における状態図の基礎と応用, 日本金属学会, (1994), 101.
- (11) M. W. Chase, Jr., C. A. Davies, J. R. Downey, Jr., D. J. Frurip, R. A. McDonald and A. N. Syverud: *JANAF Thermochemical Tables Third Edition*, American Chemical Society, American Institute of Physics, American Institute of Physics, National Bureau of Standards, (1985), 718.