

タンタル熔融塩電解に関する基礎的研究 (第1報)

電解浴について

井内 俊明* 松島 知夫* 小野 健二*

Studies on the Production of Tantalum by Electrolysis of Fused Salt. (I) On the Electrolytic Bath. By Toshiaki IUCHI, Tomoo MATSUSHIMA and Kenji ONO

Tantalum is produced by the electrolysis of the fused salt containing tantalum oxide, potassium tantalum fluoride, and alkali halide such as KF, KCl. The equilibrium diagrams were made by thermal analysis.

In the KF-K₂TaF₇ system, the double fluoride KF·K₂TaF₇ was formed and the system was divided into two eutectics, KF-KF·K₂TaF₇ and KF·K₂TaF₇-K₂TaF₇. The former eutectic point lay at 22mol % K₂TaF₇, 718°C and the latter at 71mol %, 697°C.

In the KCl-K₂TaF₇ system, the double salt KCl·K₂TaF₇ was formed and the system was divided into two eutectics, KCl-KCl·K₂TaF₇ and KCl·K₂TaF₇-K₂TaF₇. The former eutectic point lay at 20mol % K₂TaF₇, 696°C and the latter at 80mol %, 697°C. (Received Nov. 24, 1959)

I. 結 言

タンタルは近年、電子工業、化学機械装置、超合金等に特に注目されて来ているが、タンタルの製錬法の一つである熔融塩電解に関する基礎的な研究^{1),2),3)}は極めて少く経験的に電解操作を行つているのが実状のようである。筆者らは、電解の最適な条件を見出し、更に電解機構を明らかにしようとした。

タンタルの熔融塩電解は、五酸化タンタルの電解に帰するのであるが、五酸化タンタルの溶媒に弗化タンタルカリを用い、電解操作を安定に保つためそれにハロゲン化アルカリを加えた混合系として電解を行うのが普通である。浴温度、浴成分の濃度などは、タンタルの析出に影響を及ぼすのであるが、それらの混合系の溶解度に関する報告が見当らないので、筆者らはそれらの混合系の状態図を熱分析法によつて作製した。本報告に於いては、弗化タンタルカリ-弗化カリ系、弗化タンタルカリ-塩化カリ系を報告する。

II. 実 験 方 法

1. 試 料

無水弗化カリは特級(純度98%以上)、塩化カリ1級(99%以上)、弗化タンタルカリは第1表の分析値のものを使用した。尚タンタルはタンニン法⁴⁾で、ニオブはヒドロキノン法⁵⁾で分析した。

2. 弗化タンタルカリの熱安定性

K₂TaF₇は、高温開放容器中では、空気中の酸素、水分と反応して酸弗化物を生じ易い³⁾ため、空气中開放容器で実験を行うのは好しくない。筆者らは、高温アルゴンガス雰囲気中で K₂TaF₇ の熱安定性を調べてみた。

K₂TaF₇ を白金皿に入れてアルゴンガス雰囲気中で 3°C/min の速さで温度を上昇させ、試料の

第1表 K₂TaF₇ の分析値

分析元素	分 析 値	理 論 値
K	19.7	20.0
Ta	45.7	46.1
F	34.0	33.9
Nb	1.5	

選鉱製錬研究所報告 第315号 日本金属学会講演大会にて発表(1957年11月)

* 東北大学選鉱製錬研究所

1) Driggs, F.H. and W.C. Lilliendahl: Ind. Eng. Chem. 23 (1931), 634.

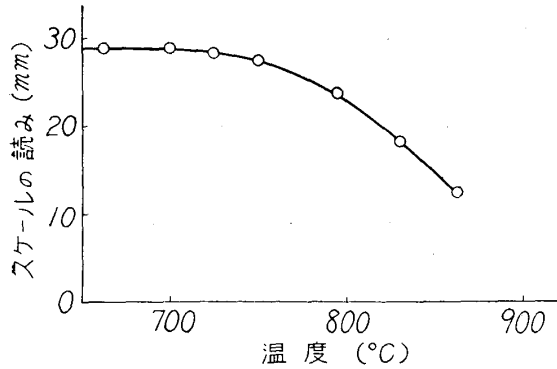
2) Drossbach, V.P.: Z. Elektrochem. 57 (1953), 555.

3) Drossbach, V.P. and P. Petrick: Z. Elektrochem. 61 (1957), 410.

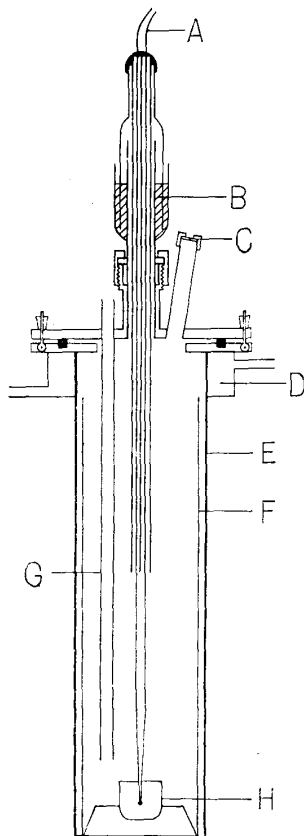
4) Schoellor, W.R.: The Analytical Chemistry of Tantalum and Niobium. (1953), 122.

5) Ikenberry, L., J.L. Martin and W.J. Boyer: Anal. Chem. 25 (1953), 1340.

重量変化をスプリングバランスを用いて測定し、第1図の結果を得た。又、800°C 30分間白金ルツボ中アルゴン雰囲気中で処理したものの弗素を分析したところ、処理前の分析値と殆んど同じであつた。



第1図 K₂TaF₇ の熱安定性
(スプリング感度 10mg/mm)



第2図 測定装置

- A 熱電対
- B シリコンオイル
- C のぞき窓
- D クォーツ
- E 石英管
- F 銅円筒
- G Ar導入管
- H 白金ルツボ

第1図の温度に対する重量変化が単調なことから、高温に処理した K₂TaF₇ の F 量が常温のものと同じと変わらないことから、アルゴン雰囲気中では K₂TaF₇ は、分解しないものと考えた。第1図の重量変化は、蒸発にもとづくものと思はれる。

3. 実験方法

アルゴンガスは市販のものを、濃硫酸、苛性カリ、塩化カルシウム、五酸化りんによつて脱水、銅網(450°C)で脱酸、チタンスポンジ(850°C)で脱窒して精製した。

測定装置を第2図に示す。試料容器は、白金ルツボ(20cc)を使用した。白金ルツボは不透石英管に入れたマグネシヤの台にのせる。石英管は弗化物の蒸気に激しく犯されるので、管の内側に銅の円筒を入れた(弗化物の蒸気に対する耐蝕性を18-8ステンレス、ニッケル、銅について比較したところ銅が比較的良かった)。熱電対は、Pt-Pt-Rhを使用し、細い石英管で絶縁した。熱電対は図に示す如く、上下に移動出来るようにした。外気を断つ所はシリコンオイルを使用した。アルゴンガス導入管は銅管を使用した。

測定は、精製アルゴンを反応管へ導入し、空気を置換した後、炉の温度を上昇させ、試料の融解後、熱電対を裸のまま浴へ直接入れ、20分間一定温度に保ち、後 3°C/min の速さで冷却加熱し、時間-温度曲線より変態点の温度を求めた。

III. 実験結果及び考察

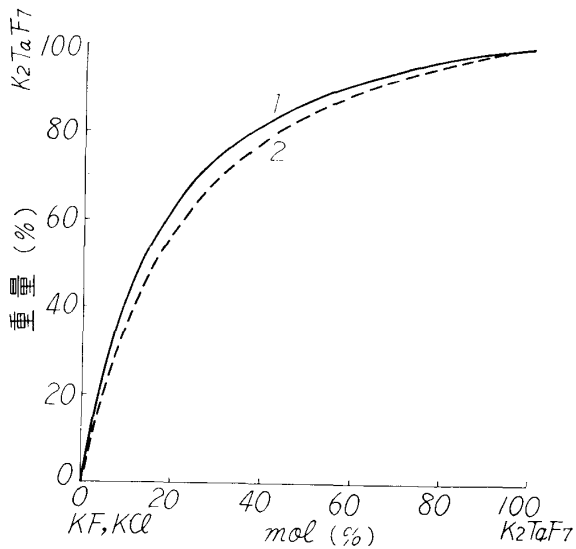
状態図を作製する場合、試料の純度が低いと、mol%の割合で試料を混合しても余り意味が無いが、筆者らが使用した試薬類は、ほぼ理論値に近い組成のものであつたので、mol%に相当する重量比で混合した。

ルツボが開放のため試料が蒸発して組成変化が起るが、KF, KCl 側に於いては、約0.5%、K₂TaF₇ 側に於いては約1.5%の重量減があつた。これは試料に附着している水分と複塩類の蒸発のためと思はれる。mol%と重量%の関係は、第3図の如くである。図より明らかな如く、K₂TaF₇ 側に於いては、K₂TaF₇ の重量変化は、mol%に大きく影響する。従つて組成を mol% で表す場合、K₂TaF₇ 側の組成変化による誤差は、KF, KCl 側より大きく表れる。

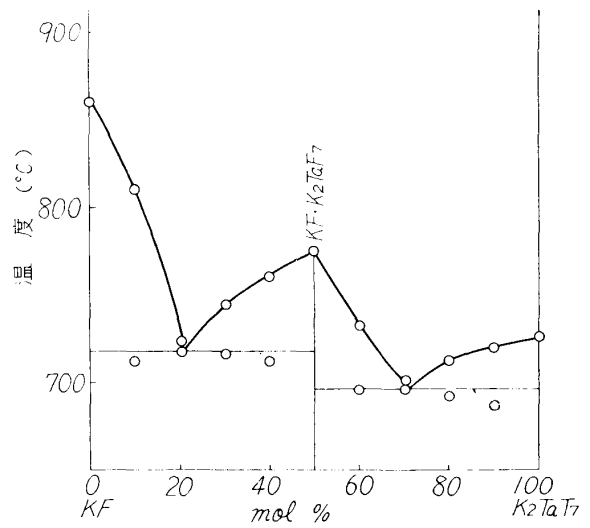
KF, KCl の融点は報告によつて異なるが、筆者らのものは、KF, 859°C, KCl, 770°C であつた。K₂TaF₇ の融点については報告が見当たらないが、筆者らのものは、726°C であつた。

1. KF-K₂TaF₇ 系

本系の熱分析によつて得られた状態図を第4図に示す。本系では図の如く、 $\text{KF} \cdot \text{K}_2\text{TaF}_7$ の複塩が生成するものと認められた。この複塩の融点は、 776°C であつた。その組成は、等モルであ



第3図 KF , KCl と K_2TaF_7 の mol (%) と重量 (%) の関係
1 : KF 2 : KCl



第4図 $\text{KF}-\text{K}_2\text{TaF}_7$ 系状態図

るが、重量%では、 KF , 13%, K_2TaF_7 , 87%である。この組成のものをX線写真にとり複塩生成を確認した(写真1)。

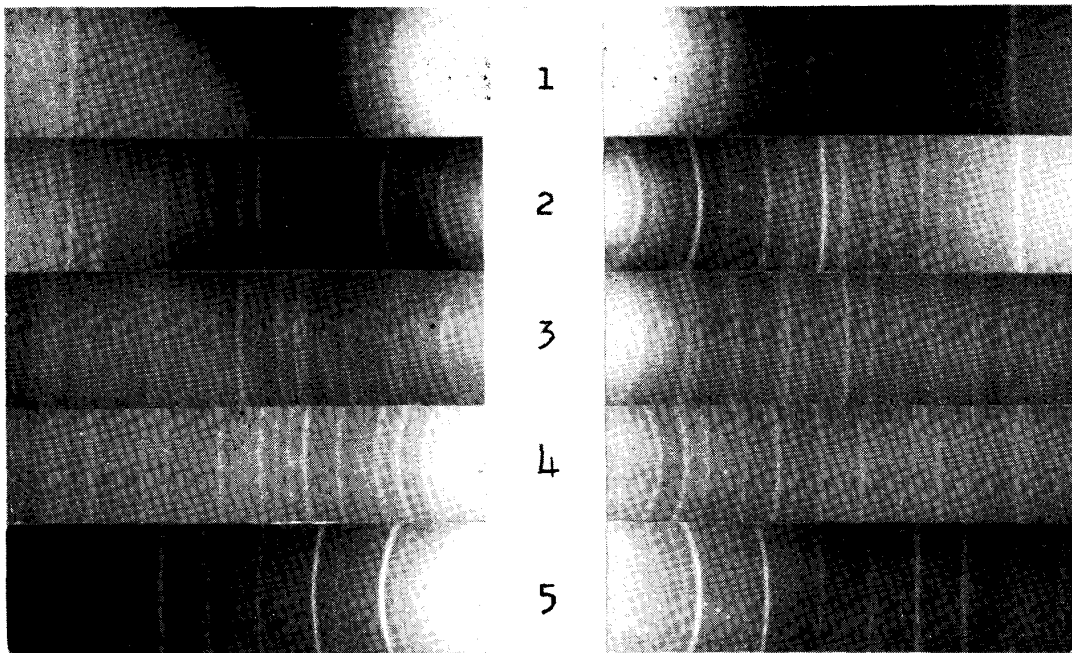
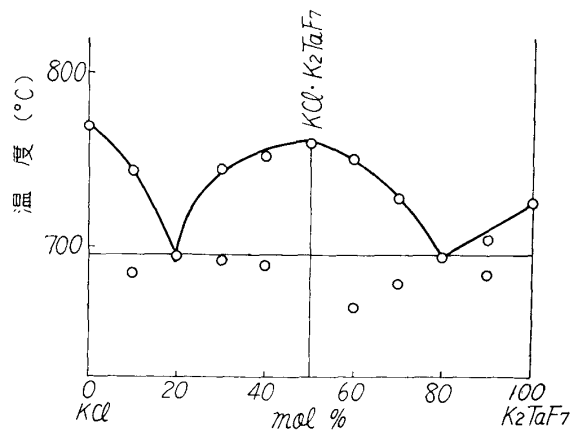


写真1 複塩とその構成々分のX線写真
1 : KF 2 : $\text{KF} \cdot \text{K}_2\text{TaF}_7$ 3 : K_2TaF_7 4 : $\text{KCl} \cdot \text{K}_2\text{TaF}_7$ 5 : KCl

本系は、複塩を境いとして $\text{KF}-\text{KF} \cdot \text{K}_2\text{TaF}_7$ 系と $\text{KF} \cdot \text{K}_2\text{TaF}_7-\text{K}_2\text{TaF}_7$ 系との2つの2元系に分けられるが、測定結果では、両者とも共晶型であり、共晶組成は、前者が 22mol%, K_2TaF_7 , 後者が 71mol% であつた。共晶温度は、前者が 718°C , 後者が 697°C であつた。

2. $\text{KCl}-\text{K}_2\text{TaF}_7$ 系

本系の熱分析によつて得られた状態図を第5図に示す。本系では図の如く、 $\text{KCl} \cdot \text{K}_2\text{TaF}_7$ の複塩の生成が認められ、その融点は、 758°C であつた。又、その組成は、重量%では、22% KCl 、78% K_2TaF_7 である。この組成のものをX線写真にとり、複塩生成を確認した(写真1)。本系



第5図 $\text{KCl}-\text{K}_2\text{TaF}_7$ 系状態図

K_2TaF_7 系と $\text{KF} \cdot \text{K}_2\text{TaF}_7-\text{K}_2\text{TaF}_7$ 系の2つの共晶型に分けられ、共晶点は、前者が、22mol% K_2TaF_7 、 718°C 、後者は、71mol% K_2TaF_7 、 697°C であつた。

3. $\text{KCl}-\text{K}_2\text{TaF}_7$ 系は、融点 758°C の複塩 $\text{KCl} \cdot \text{K}_2\text{TaF}_7$ を生成し、それを境に $\text{KCl}-\text{KCl} \cdot \text{K}_2\text{TaF}_7$ 系と $\text{KCl} \cdot \text{K}_2\text{TaF}_7-\text{K}_2\text{TaF}_7$ 系の2つの共晶型に分けられ、共晶点は、前者が、20mol% K_2TaF_7 、 696°C 、後者が、80mol% K_2TaF_7 、 697°C であつた。

X線写真に御協力頂きました本所岡田広吉講師に心から感謝します。

は、複塩を境として $\text{KCl}-\text{KCl} \cdot \text{K}_2\text{TaF}_7$ 系と $\text{KCl} \cdot \text{K}_2\text{TaF}_7-\text{K}_2\text{TaF}_7$ 系との2つの2元系に分けられ、両者とも共晶型であつた。前者の共晶点は、20mol% K_2TaF_7 、 696°C 、後者は、80mol%、 697°C であつた。

$\text{KCl}-\text{KCl} \cdot \text{K}_2\text{TaF}_7$ 系に於いては、混合冷却試料が淡橙色を呈し、共晶組成のものが最も濃い様であつた。

VI. 総括

1. K_2TaF_7 は、融点附近、アルゴン雰囲気では、殆んど分解しない。

2. $\text{KF}-\text{K}_2\text{TaF}_7$ 系は、融点 776°C の複塩 $\text{KF} \cdot \text{K}_2\text{TaF}_7$ を生成し、それを境に $\text{KF}-\text{KF} \cdot$