

© 1985 ISIJ

質量分析法による PbO-P₂O₅ 系および Fe_tO-P₂O₅ 系の P₂O₅ の活量測定

論文

神林 茂*・阿波加博俊*²・加藤 栄一*³

Mass Spectrometric Determination of Activities of P₂O₅ in PbO-P₂O₅ and Fe_tO-P₂O₅ Systems

Shigeru KAMBAYASHI, Hirotoshi AWAKA and Eiichi KATO

Synopsis :

The activities of P₂O₅ in the PbO-P₂O₅ system at 1 300°C and in the Fe_tO-P₂O₅ system at 1 370°C-1 390°C have been determined by the use of the combination of a mass spectrometer and a KNUDSEN-cell using the relation (P₂O₅) + PO(g) = 3PO₂(g). The obtained results are as follows.

The PbO-P₂O₅ system :

The GIBBS-DUHEM relationship has been found to exist between the activity of P₂O₅ obtained from the ion currents of PO⁺ and PO₂⁺ and that of PbO obtained from the ion currents of PbO⁺. The existence of such relationship confirms the validity of mass spectrometric determination of the activity of P₂O₅ in slags from the ion currents of PO⁺ and PO₂⁺.

The Fe_tO-P₂O₅ system :

This system has been found to obey HENRY's law up to 0.08 mole fraction of P₂O₅. The following activity coefficients of P₂O₅ were obtained at 1 370°C-1 390°C from the ion currents of PO⁺ and PO₂⁺.

$$\begin{aligned} \gamma_{P_2O_5} &= (2.2 \pm 0.8) \times 10^{-15} && \text{at } 1\ 370^\circ\text{C} \\ &= (2.5 \pm 0.8) \times 10^{-15} && \text{at } 1\ 380^\circ\text{C} \\ &= (2.8 \pm 1) \times 10^{-15} && \text{at } 1\ 390^\circ\text{C} \quad 0 < X_{P_2O_5} < 0.08 \end{aligned}$$

(Standard state : P₂O₅ (solid))

1. 結 言

製鉄，製鋼における脱りん反応は，重要であり，この反応を熱力学的に解析するために，スラグ中の P₂O₅ の活量に関して多くの研究がなされてきた。しかし，これらの研究は，溶鉄中に溶解したりんとスラグ中のりんととの平衡反応を用いるか，スラグ中の他の成分の活量を測定し，それから P₂O₅ の活量を算出している。

これらの方法に対して，クヌーセンセル-質量分析法は，スラグと平衡している気相中の各種の蒸気種の分圧を測定することが可能であるため，これを用いてスラグ中の P₂O₅ の活量を他の方法に比べてより直接的に，決定することができる。

Fe_tO-P₂O₅ 系は，脱りんに用いられるスラグの基礎的な系の一つであるが，この系の P₂O₅ の活量は Fe_tO の活量より計算されたもの¹⁾があるのみであり，直接この系の P₂O₅ の活量を測定した例はない。そこで，クヌーセンセル-質量分析法によりこの系の P₂O₅ の活量の

測定を行つた。しかし，本研究の測定条件において気相中に P₂O₅(g) は検出されず，活量算出には，PO(g) と PO₂(g) の分圧を用いた。この方法においては，気相中の PO(g)，PO₂(g) とスラグ中の P₂O₅ との間に平衡が成立していることを前提にしている。このような前提の正当性を検討するために，まず，PbO-P₂O₅ 系の測定を行つた。この系は P₂O₅ を含む他のスラグと異なり，PO(g)，PO₂(g) のみならず PbO(g) の分圧も測定可能であり，したがって，この系に関しては，質量分析法により PbO の活量と P₂O₅ の活量を同時に測定することができた。PbO の活量から GIBBS-DUHEM の関係式を用いて算出した P₂O₅ の活量を，PO(g)，PO₂(g) の分圧から得られた P₂O₅ の活量と比較することにより，この方法の妥当性の検討を行つた。

2. 実験方法

2.1 実験方法・試料

測定に用いた装置は，日立製クヌーセンセル-質量分

昭和 59 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 60 年 4 月 19 日受付 (Received Apr. 19, 1985)

* 早稲田大学理工学部 (現：(株)東芝超 LSI 研究所) (School of Science and Engineering, Waseda University, Now VLSI Research Center, Toshiba Corp., 1 Komukaitoshiba-cho Saiwai-ku Kawasaki 210)

*² 早稲田大学大学院 (現：日本アイビーエム(株)) (Graduate School, Waseda University, Now IBM Japan Ltd.)

*³ 早稲田大学理工学部 工博 (School of Science and Engineering, Waseda University)

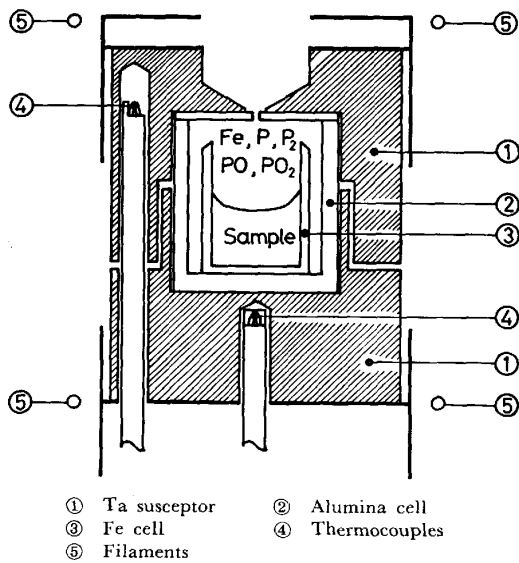


Fig. 1. Effusion cell assembly.

析計 RM-6E 型を主体としたもの²⁾³⁾で、クヌーセンセルおよびサセプター部を Fig. 1 に示した。クヌーセンセルは高純度アルミナ製 (日本化学陶業, SSA-S) であり, PbO-P₂O₅ 系の測定には内径 9mm, オリフィス径約 0.4mm のセルを用い, Fe₂O-P₂O₅ 系の測定には内径 15mm, オリフィス径約 0.5mm のセルを用いた。温度測定は W-26%Re-W-5%Re 熱電対を用い, 純ニッケルの融点により温度補正を行った。PbO-P₂O₅ 系は, 1300°C において, また, Fe₂O-P₂O₅ 系は, 温度範囲 1370°C~1390°C において, 測定を行った。測定中の各測定温度における温度の変動は ±1°C 以下であった。

Fig. 1 に示したように, 測定はクヌーセンセル内の金属るつぼに試料を入れて行った。この金属るつぼは, PbO-P₂O₅ 系の測定には Pd 製のものを, また, Fe₂O-P₂O₅ 系の測定には Fe (電解鉄) 製のものをを用いた。

PbO-P₂O₅ 系の測定に用いた試料は, 試薬 Pb(PO₃)₂ (99.99%), Pb₃(PO₄)₂ (99.99%) より, また, Fe₂O-P₂O₅ 系の測定に用いた試料は, 試薬 FeO (99.9%), 3FeO·P₂O₅·8H₂O (98% 以上) より作製した。Fe₂O-P₂O₅ 系の試料は Fe るつぼを用いて 1370°C, 4h, 真空中で予備溶解したものを粉碎して用いた。これらの試料は, すべて, 質量分析計による測定を行った後, 化学分析により組成を決定した。

2.2 活量算出式および GIBBS-DUHEM 式による検討

スラグ中の P₂O₅ の活量 $a_{P_2O_5}$ と, 気相中の PO, PO₂ の分圧 P_{PO} , P_{PO_2} の関係は, 次式で示される。

$$P_2O_5(\text{in slag}) + PO(g) = 3PO_2(g) \dots\dots\dots (1)$$

$$K = P_{PO_2}^3 / a_{P_2O_5} \cdot P_{PO} \dots\dots\dots (2)$$

ここで, K は(1)式に示した反応の平衡定数を示す。標準状態における活量および分圧を $a_{P_2O_5} = 1$, $P_{PO} = P_{PO}^0$, $P_{PO_2} = P_{PO_2}^0$ とおくと, (2)式は次式となる。

$$a_{P_2O_5} = (P_{PO_2} / P_{PO_2}^0)^3 / (P_{PO} / P_{PO}^0) \dots\dots\dots (3)$$

蒸気種 x の分圧 P_x と測定される x^+ のイオン電流強度 I_x^+ との関係は, 次式で与えられる。

$$P_x = c \cdot T \cdot I_x^+ / \sigma_x \cdot \gamma_x \cdot s_x \dots\dots\dots (4)$$

ここで, c : 蒸気種に因らない本装置に固有の定数, σ_x : 分子 x のイオン化断面積比, γ_x : 分子 x の同位体存在比, s_x : x^+ イオンに対する二次電子増倍管の感度定数, T : 絶対温度である。

装置定数 c はオリフィスの形状や位置により各試料の測定ごとに ±15% 程度の変動があるため, これを消去するためにるつぼとして用いた金属から生じた蒸気を内部標準として用いる必要がある。Fe₂O-P₂O₅ 系の測定においては Fe るつぼを用いたので, 測定温度において (3)式と(4)式より得られる次式を用いて P₂O₅ の活量を算出することができる。

$$a_{P_2O_5} = \frac{\{(I_{PO_2}^+ / I_{Fe}^+) / (I_{PO_2}^{+0} / I_{Fe}^{+0})\}^3}{(I_{PO}^+ / I_{Fe}^+) / (I_{PO}^{+0} / I_{Fe}^{+0})} \dots\dots\dots (3')$$

ここで, 測定中に試料より Fe るつぼへりんが固溶するが鉄中のりん濃度は常に 1 wt% 以下であったので Fe るつぼの Fe の活量はスラグの組成によらず 1 と考えられる。P₂O₅ 濃度の希薄な組成範囲における PO⁺ と PO₂⁺ のイオン電流強度から P₂O₅ のモル分率 $X_{P_2O_5}$ が 1 におけるイオン電流強度を外挿して求めることができ, これと(3')式より Fe₂O-P₂O₅ 系の P₂O₅ のヘンリー基準活量が求まる。

同様に, PbO-P₂O₅ 系において, Pb るつぼより生じる Pd(g) を内部標準として(3)式, (4)式より P₂O₅ の活量を算出することができる。P₂O₅ のモル分率 X_1 , X_2 における P₂O₅ の活量を $a_{P_2O_5}|_{X_1}$, $a_{P_2O_5}|_{X_2}$ で示すと(3), (4)式より次式が得られる。

$$\log \frac{a_{P_2O_5}|_{X_1}}{a_{P_2O_5}|_{X_2}} = \log \frac{(I_{PO_2}^+ / I_{Pd}^+)^3 / (I_{PO}^+ / I_{Pd}^+) |_{X_1}}{(I_{PO_2}^+ / I_{Pd}^+)^3 / (I_{PO}^+ / I_{Pd}^+) |_{X_2}} \dots\dots\dots (5)$$

一方, この系においては PbO⁺ のイオン電流強度と次式から PbO の活量を求めることができる。

$$a_{PbO} = P_{PbO} / P_{PbO}^0 = c' \cdot I_{PbO}^+ / I_{Pd}^+ \dots\dots\dots (6)$$

ここで, c' は PbO の標準状態における分圧などを含む定数である。この系に対して GIBBS-DUHEM 式を適用すると

$$\log \frac{a_{P_2O_5}|_{X_1}}{a_{P_2O_5}|_{X_2}} = - \int \frac{\log a_{PbO}|_{X_1}}{(1 - X_{P_2O_5}) / X_{P_2O_5}} d \log a_{PbO} \dots\dots\dots (7)$$

となる。さらに、(6)式を代入すると次式を得る。

$$\log \frac{a_{P_2O_5}|_{X_1}}{a_{P_2O_5}|_{X_2}} = - \int \frac{\log(I_{PbO}^+/I_{Pd}^+)|_{X_1}}{(1-X_{P_2O_5})/X_{P_2O_5}} d \log(I_{PbO}^+/I_{Pd}^+)|_{X_2} \dots\dots\dots (7')$$

P₂O₅ の活量の比が、(5)式と(7')式よりそれぞれ独立に求まり、これらを比較することにより質量分析法により得られた P₂O₅ の活量が融体中の P₂O₅ の活量として用いられるか検討することができる。

3. 実験結果

3.1 蒸気種

PbO-P₂O₅ 系および Fe₂O-P₂O₅ 系と平衡する蒸気より生じたイオン種を Table 1 に示した。イオン化電圧は、文献による出現電圧 H₂O⁺ (12.67 eV)⁴⁾, Ar⁺ (15.74 eV)⁵⁾ により補正し、Pb あるいは P を含むイオンについてその出現電圧を文献値^{6)~8)} と共に Table 2 に示した。

活量測定時に用いたイオン化電圧は、PbO-P₂O₅ 系に対しては 31.1 eV, Fe₂O-P₂O₅ 系に対しては 23.0 eV である。

3.2 PbO-P₂O₅ 系

PbO-P₂O₅ 系の活量は、SRIDHAR と JEFFES⁹⁾ により 975°C~1125°C における e.m.f. 法による測定が報告されているが、本研究では、Pd を内部標準として用いるためこの蒸気圧が質量分析法により測定可能な 1300°C において測定を行った。また、SRIDHAR らにより報告されているようにこの系の活量値は組成に対して指数関数的に変化するため、質量分析法による測定は狭い組成範囲においてのみ可能であった。

試料の測定後の化学分析値と 1300°C におけるイオン電流強度比の測定結果を Table 3 に示した。PbO と P₂O₅ の活量に比例するイオン電流強度比 PbO⁺/Pd⁺

Table 1. Ionic species for the PbO-P₂O₅ system and for the Fe₂O-P₂O₅ system.

System	Ionic species
PbO-P ₂ O ₅	Pd ⁺ , Pb ⁺ , PbO ⁺ , PbP ₃ ⁺
Fe ₂ O-P ₂ O ₅	Fe ⁺

Table 2. Appearance potentials of the ionic species.

Ionic species	P ⁺	P ₂ ⁺	PO ⁺	PO ₂ ⁺	Pb ⁺	PbO ⁺
This work (eV)	10.4	10.9	11.7	14.0	7.8	9.2
Literature (eV)	11.0 ⁶⁾ ±0.5	11.4 ⁷⁾ ±0.5	9.5 ⁷⁾ ±0.5	11.5 ⁷⁾ ±0.5	7.3 ⁸⁾ ±0.5	9.0 ⁸⁾ ±0.5

Table 3. Chemical compositions of samples and experimental values of ion current ratios for PbO-P₂O₅ systems at 1300°C.

Pb (wt%)	P (wt%)	X _{P₂O₅}	$\frac{I_{PbO}^+}{I_{Pd}^+}$	$\frac{I_{Pb}^+}{I_{Pd}^+}$	$\frac{I_{PO_2}^+}{I_{Pd}^+}$	$\frac{I_{PO}^+}{I_{Pd}^+}$	$(\frac{I_{PO_2}^+}{I_{Pd}^+})^3$	$(\frac{I_{PO}^+}{I_{Pd}^+})^3$
63.84	10.68	0.359	17.25	63.21	13.19	46.05	49.83	97.28
66.84	11.28	0.361	11.75	40.98	15.95	41.71	97.28	117.20
64.79	12.00	0.382	9.67	35.41	19.47	62.96	117.20	

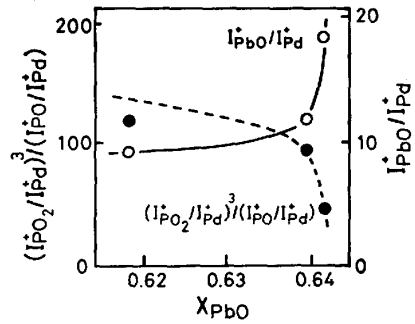


Fig. 2. Ion current ratios for the PbO-P₂O₅ system at 1300°C. ----; Calculated values by GIBBS-DUHEM equation.

と (PO₂⁺/Pd⁺)³/(PO⁺/Pd⁺) を Fig. 2 に示した。また、(7')式を用いて PbO⁺/Pd⁺ のイオン電流強度比から算出した P₂O₅ の活量に比例する値を Fig. 2 に破線で示した。

3.3 Fe₂O-P₂O₅ 系

3.3.1 測定範囲

測定可能な組成および温度の範囲は、TRÖMEL と SCHWERTFEGER¹⁰⁾ により報告されている状態図をもとに検討した。本研究では Fe るつぽを用いるため、この状態図に示された、スラグ-固体 (Fe-P) 合金-液体 (Fe-P) 合金の三相共存を示す線を越える組成の試料については測定を行うことができない。スラグ組成の広い範囲において測定を行うために、測定は 1370°C-1390°C で行った。この温度では、この状態図によると、P₂O₅ 25 wt% (X_{P₂O₅}=0.14) まで測定可能である。しかし、X_{P₂O₅}=0.1 以上では P₂O₅ の活量が急激に増大するために測定が不可能であった。

3.3.2 イオン電流強度の時間変化および温度依存性

Fig. 3 に Fe⁺ のイオン電流強度に対するイオン電流強度比の時間変化を示した。これらのイオン電流強度比は一定の温度に保持された後約 1h ほどでほぼ安定し、以後 10h に渡って変化が見られなかった。Fig. 3 は X_{P₂O₅}=0.0499 の試料についての測定結果であるが、他の試料についても同様の測定結果が得られた。イオン電流強度比が 2h 以上安定したことを確認し、その平均値をその試料に対する測定値とした。

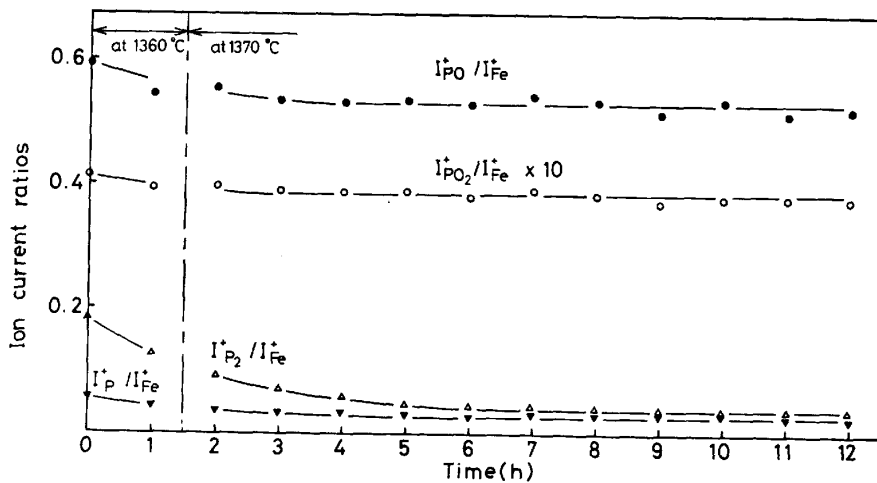


Fig. 3. Time dependence of ion current ratios for the $Fe_7O-P_2O_5$ system at $X_{P_2O_5}=0.0499$.

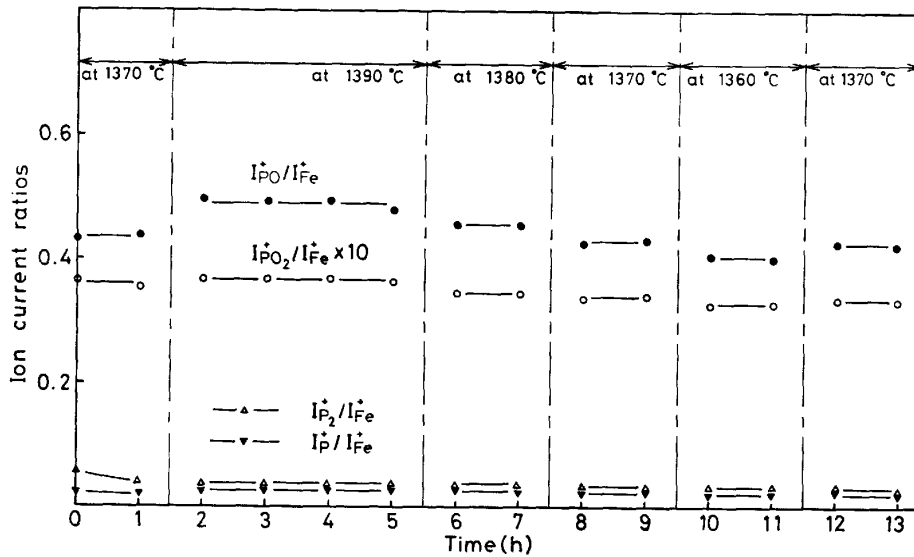


Fig. 4. Time dependence of ion current ratios for the $Fe_7O-P_2O_5$ system at $X_{P_2O_5}=0.0427$.

Table 4. Chemical compositions of samples for $Fe_7O-P_2O_5$ systems.

No.	wt%				t in Fe_7O	$X_{P_2O_5}$
	P_2O_5	Total Fe	FeO	Fe_2O_3		
1	1.52	75.02	86.55	10.07	0.955	0.0075
2	4.06	73.50	84.32	11.38	0.949	0.0202
3	5.42	72.68	82.97	11.71	0.947	0.0271
4	8.38	70.25	81.50	9.87	0.953	0.0427
5	9.77	69.50	80.99	9.37	0.955	0.0499
6	13.29	66.89	78.54	8.35	0.958	0.0691
7	14.53	65.66	77.17	8.11	0.959	0.0764
8	18.53	62.96	73.01	8.88	0.953	0.0991

Fig. 4 は、 $X_{P_2O_5}=0.0427$ の試料について、 $1370^\circ C$ において測定後、 $1390^\circ C$ まで温度を上昇させ、その後 $1360^\circ C$ に温度を低下させ、再び、 $1370^\circ C$ に保持した場合のイオン電流強度比を示した。温度変化に対して良好な再現性のあることが示されている。

試料組成の化学分析結果を Table 4 に示した。また、これらの試料についてのイオン電流強度比の測定結果を Table 5 に示した。各組成におけるイオン電流強度比の

温度依存性を、Fig. 5 に示した。組成 $X_{P_2O_5}<0.0764$ においては、 Fe^+ 、 PO^+ 、 PO_2^+ のイオン電流強度の温度依存性がほぼ等しいためイオン電流強度の比は温度による変化は小さく、したがって Fig. 5 に示したように活量算出に用いるイオン電流強度比 $(PO_2^+/Fe^+)^3 / (PO^+/Fe^+)$ の温度依存性もわずかであった。しかし、 P_2O_5 濃度のより高い組成 $X_{P_2O_5}=0.0991$ においては、Fig. 5 に示したようにイオン電流強度比に温度依存性が見られた。

3.3.3 P_2O_5 のヘンリー基準活量と Fe_7O のラウール基準活量

Table 5 に示したイオン電流強度比と (3') 式を用いて算出した P_2O_5 のヘンリー活量を Fig. 6 に示した。 Fe_7O の t の値を試料中の Fe^{2+} 、 Fe^{3+} の分析値より求めた t の値の平均値 0.95 として、GIBBS-DUHEM の関係より導かれる次式の積分を行い、擬二元系 $Fe_{0.95}O-P_2O_5$ の Fe_7O のラウール基準活量を求めた。得られ

Table 5. Experimental values of ion current ratios for Fe₂O-P₂O₅ systems.

No.	I ⁺ _{P₂} /I ⁺ _{Fe} × 10 ²			I ⁺ _{PO} /I ⁺ _{Fe} × 10			I ⁺ _{PO₂} /I ⁺ _{Fe} × 10 ²			(I ⁺ _{PO₂} /I ⁺ _{Fe}) ³ (I ⁺ _{PO} /I ⁺ _{Fe}) × 10 ⁵		
	1370°C	1380°C	1390°C	1370°C	1380°C	1390°C	1370°C	1380°C	1390°C	1370°C	1380°C	1390°C
1	0.66	0.68	0.74	1.51	1.54	1.68	1.21	1.22	1.25	1.2	1.2	1.2
2	1.75	1.83	1.93	3.02	3.11	3.40	2.22	2.28	2.41	3.7	3.8	4.1
3	0.87	0.94	0.95	4.03	4.34	4.49	3.03	3.18	3.15	6.9	7.4	7.0
4	3.26	3.40	3.55	4.47	4.77	4.99	3.49	3.59	3.75	9.5	9.7	10.6
5	4.75*	—	—	5.46*	—	—	3.83*	—	—	10.3*	—	—
6	4.07	—	—	5.71	—	—	4.07	—	—	11.8	—	—
7	3.96	4.14	4.56	6.23	6.57	6.94	4.45	4.66	4.78	14.2	15.4	15.7
8	5.01	5.27	5.59	6.37	6.76	7.26	4.56	4.70	4.79	14.9	15.4	15.1
	2.06*	—	—	6.99*	—	—	4.72*	—	—	15.0*	—	—
	4.14	4.34	4.66	8.06	8.51	8.68	5.87	6.16	6.79	25.1	27.5	36.1

*: The orifice diameter was about 0.3 mm; the diameter of the other orifices was about 0.5 mm.

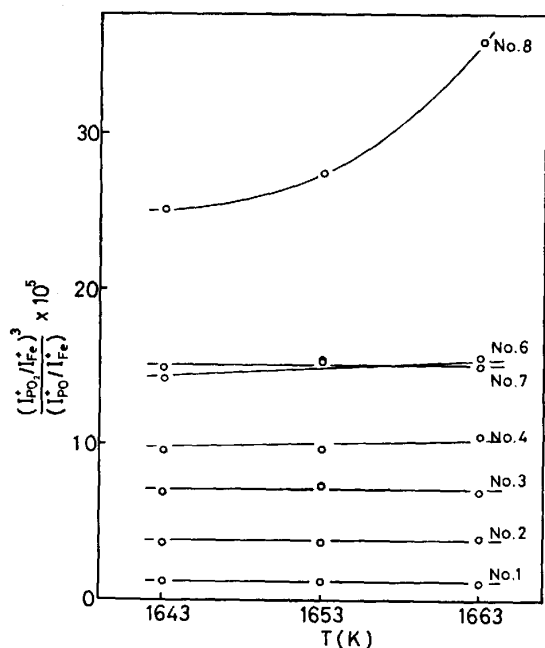


Fig. 5. Temperature dependence of ion current ratios for Fe₂O-P₂O₅ systems.

た結果を Fig. 7 に示した。

$$\log \gamma_{\text{Fe}_2\text{O}} | X_{\text{Fe}_2\text{O}} = - \int \frac{\log \gamma_{\text{P}_2\text{O}_5} | X_{\text{Fe}_2\text{O}}}{X_{\text{P}_2\text{O}_5} / X_{\text{Fe}_2\text{O}} d \log \gamma_{\text{P}_2\text{O}_5}}{\log \gamma_{\text{P}_2\text{O}_5} | 1} \dots \dots \dots (8)$$

4. 考 察

4.1 フラグメントイオンの影響

検出されたイオン種のなかで、P₂⁺、PO₂⁺、PbO⁺ イオンはこれらのイオンをフラグメントイオンとして生じる可能性のある分子が検出されなかつたことより、親イオンである。とくに、P₂⁺、PbO⁺ イオンに関しては、出現電圧も文献値とよく一致している。

PO⁺ イオンにたいしての PO₂ 分子からのフラグメントイオンによる影響は、つぎの理由により無視できる。

I. PO⁺ イオンの出現電圧は、PO₂⁺ イオンの出現電圧

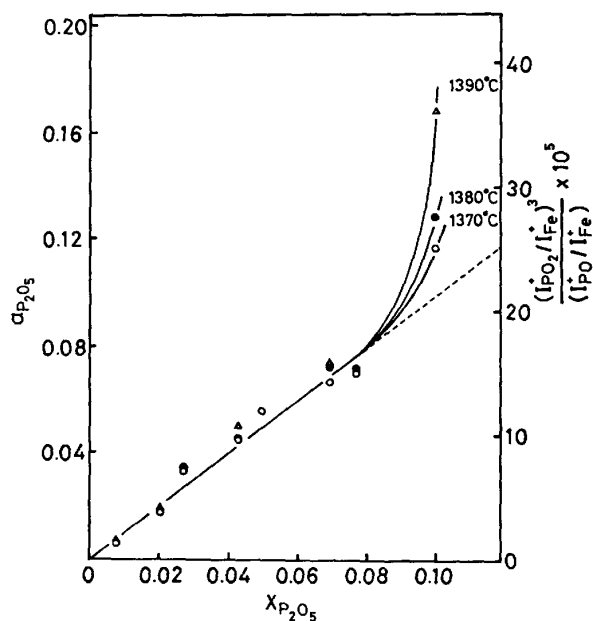


Fig. 6. Henrian activity of P₂O₅ for Fe₂O-P₂O₅ systems.

より低い。II. イオン化効率曲線に明らかな変曲点が見られない。III. 本実験の条件では、PO₂⁺ のイオン電流強度は常に PO⁺ のイオン電流強度より小さく、Fe₂O-P₂O₅ 系においては常に 1/10 以下であつた。

P⁺ イオンについては、イオン電流強度の温度および試料組成に対する依存性から、P₂、PO より生じたフラグメントイオンが含まれると考えられた。

4.2 P₂O₅ の活量算出法の検討

PbO-P₂O₅ 系試料中の Pb、P の化学分析結果は Pd 以外の数%の不明量を示すが、分析誤差が(7')式の積分を行うための積分曲線の形状に与える影響は少なく、この積分を行う場合には無視できる。Fig. 2 に示したように、PbO⁺/Pd⁺ のイオン電流強度比と(7')式より算出した P₂O₅ の活量比を示す破線と、PO⁺/Pd⁺、PO₂⁺/Pd⁺ のイオン電流強度比と(5)式より算出した値を示す点は、よい一致を示す。これは、PbO⁺、PO⁺、PO₂⁺

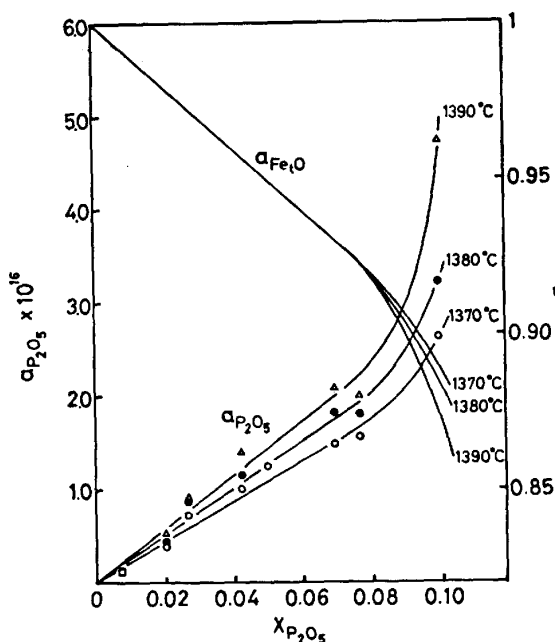


Fig. 7. Raoultian activities for $Fe_2O-P_2O_5$ systems.

のイオン電流強度より独立に求めた PbO , P_2O_5 の活量が GIBBS-DUHEM 式の関係満足しており、(3)式を用いて融体中の P_2O_5 の活量を算出することが妥当であることを示している。

4.3 $Fe_2O-P_2O_5$ 系

4.3.1 気相, 凝縮相間の平衡の検討

Fe の昇華のエンタルピー変化 ΔH_F° は、狭い温度範囲においては定数とみなせるので、CLAUSIUS-CLAPEYRON による次式を用いて Fe の分圧より求めることができる。

$$\ln P_{Fe} = -\frac{\Delta H_F^\circ}{R \cdot T} + A \dots\dots\dots (9)$$

(9)式と(4)式より、

$$\ln I_{Fe}^\circ \cdot T = -\frac{\Delta H_F^\circ}{R \cdot T} + B \dots\dots\dots (9')$$

(9')式を用いて、Fig. 8 に示した直線の傾きより 1370 °C における Fe の昇華のエンタルピー変化を求めると 429 kJ である。これは、本測定が長時間に渡り行われそのため装置の感度が変動した可能性を考慮すると、JANAF Tables⁽¹¹⁾ による値 395 kJ とよく一致している。したがって、内部標準として用いた Fe(g) については、クヌーセンセル内において Fe がつぼとの平衡は成立している。

さらに、その他の蒸気種についても Fig. 3 に示したように Fe^+ とのイオン電流強度比が長時間にわたり安定していることと、Table 5 に示した No. 4 と No. 7 においてオリフィス直径 0.3 mm を用いた測定にお

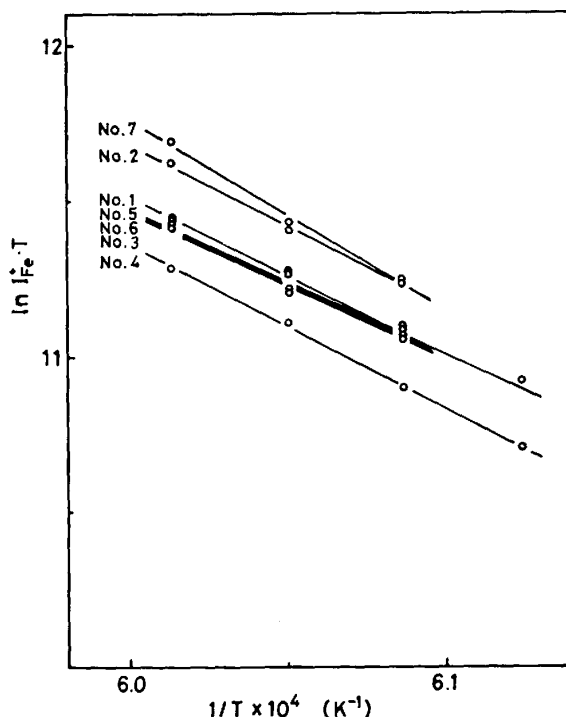


Fig. 8. Temperature dependence of ion currents for the $Fe_2O-P_2O_5$ system.

いて、イオン電流の絶対値はオリフィス直径 0.5 mm を用いた他の測定の約 1/3 となるが同じ電流強度比が得られたことから、スラグ-気相間の平衡も十分成立していると考えられる。

4.3.2 気相反応の標準自由エネルギー変化

気相中の P_2 , PO , PO_2 の分圧は、(4)式より導き出される次式を用いて算出することができる。

$$P_x = \sigma_{Fe} \cdot \gamma_{Fe(56)} \cdot s_{Fe} \cdot I_{Fe}^\circ \cdot P_{Fe} / \sigma_x \cdot \gamma_{x(i)} \cdot s_x \cdot I_{Fe}^\circ(56) \dots\dots\dots (10)$$

イオン化断面比 $\sigma_P / \sigma_{Fe} = 0.891$ (MANN⁽¹²⁾), $\sigma_{P_2} / \sigma_P = 1.5^{(13)}$, $\sigma_{PO} / \sigma_P = 1.2^{(14)}$, $\sigma_{PO_2} / \sigma_{PO} = 0.7^{(14)}$, 同位体存在比 $\gamma_{Fe(56)} = 0.9166$, $\gamma_{P_2(62)} = 1.000$, $\gamma_{PO(47)} = 0.9976$, $\gamma_{PO_2(63)} = 0.9952$ を用い、また、二次電子増倍管の感度定数 s_x はイオンの質量の平方根に比例する⁽¹⁵⁾とし、測定温度における P_{Fe} は JANAF Tables による値を用いて算出したおのおのの分圧を Table 6 に示した。これらの値を用いて得られた次の反応の標準自由エネルギー変化 ΔG° を、JANAF Tables による値とともに Table 6 に示した。



測定時に、クヌーセンセルから流出した蒸気がサセプターおよびシールド板に付着した後、再蒸発し、測定誤差を生じる。この誤差は測定終了後、空のクヌーセンセルを用いて試料測定時と同一の手順で測定を行い、得られ

Table 6. Partial pressures above Fe₂O₃-P₂O₅ systems and standard free energy changes.

No.	P _{P₂} (×10 ⁻⁸ atm.)			P _{PO} (×10 ⁻⁷ atm.)			P _{PO₂} (×10 ⁻⁸ atm.)			P ₂ (g) + 2PO ₂ (g) = 4PO(g) ΔG° (kJ)		
	1370°C	1380°C	1390°C	1370°C	1380°C	1390°C	1370°C	1380°C	1390°C	1370°C	1380°C	1390°C
1	1.14	1.40	1.81	2.86	3.46	4.48	3.78	4.53	5.52	107	105	100
2	3.03	3.77	4.72	5.69	6.98	9.09	6.93	8.47	10.64	99	97	92
3	1.50	1.93	2.32	7.61	9.75	12.00	9.45	11.81	13.90	82	78	74
4	5.64	7.00	8.68	8.44	10.72	13.32	10.89	13.33	16.55	98	94	92
5	7.04	—	—	10.78	—	—	12.70	—	—	92	—	—
6	6.85	8.52	11.15	11.76	14.75	18.53	13.89	17.30	21.10	89	86	84
7	8.66	10.84	13.67	12.02	15.19	19.40	14.23	17.45	21.14	92	88	84
8	7.16	8.93	11.40	15.22	19.12	23.18	18.32	22.87	29.97	83	81	81
average values										93	90	87
the values of JANAF Tables										93.3	91.7	90.0

たイオン電流値を試料について得られた測定値から差引くことによつて補正した。この汚染によるイオン電流は、Fe⁺、PO₂⁺ については 2-5%、PO⁺ については 0.2% 程度であるのに対し、P₂⁺ については数 10% にもなる場合があるため、P₂ の分圧の誤差が大きく ΔG° の値にばらつきが見られるが、平均値は JANAF Tables の値とよく一致している。ここで、イオン化断面積比 σ_P/σ_{Fe} = 0.493 (OTVOS and STEVENSON¹⁶) を用いた場合は、P₂(g)、PO(g)、PO₂(g) の分圧は 1.8 倍になり、ΔG° は 8 kJ 小さい値となり JANAF Tables の値との差が大きくなる。そこで、イオン化断面積比は MANN の報告値を用いた。

4.3.3 P₂O₅ のラウール基準活量

P₂O₅ の固体を標準状態とした P₂O₅ の活量は、P₂O₅ (g) の熱力学データがないため P₄O₁₀(g) の分圧を用いて(12)、(14)式より求めた。P₄O₁₀(g) の分圧を用いると a_{P₂O₅} は次式で示される。

$$a_{P_2O_5} = \sqrt{\frac{P_{P_4O_{10}}}{P_{P_4O_{10}}^0}} \dots\dots\dots (12)$$

ここで、P_{P₄O₁₀}⁰ は測定温度において P₄O₁₀(s) と平衡する P₄O₁₀(g) の分圧である。また、



で示される反応の平衡から得られる P_{P₄O₁₀} は次式で与えられる。

$$P_{P_4O_{10}} = K' \cdot P_{PO}^6 / P_{PO_2}^6 \dots\dots\dots (14)$$

P₄O₁₀(s)、P₄O₁₀(g)、PO(g)、PO₂(g) の標準生成自由エネルギーは、JANAF Tables の値を用いた。ただし、P₄O₁₀(s) の標準生成自由エネルギーは JANAF Tables の 1500 K までの値を測定温度まで外挿し、P_{P₄O₁₀}⁰ = 700 atm (1643 K)、P_{P₄O₁₀}⁰ = 709 atm (1653K)、P_{P₄O₁₀}⁰ = 719 atm (1663 K) を用いた。得られた P₂O₅ の活量を Table 7, Fig. 7 に示した。X_{P₂O₅} = 0.08 以下ではヘンリー則に従うことが見出され、この組成範囲において得ら

Table 7. Raoultian activity of P₂O₅ for Fe₂O₃-P₂O₅ systems.

No.	X _{P₂O₅}	a _{P₂O₅} × 10 ¹⁷		
		1370°C	1380°C	1390°C
1	0.0075	1.2	1.4	1.5
2	0.0202	3.8	4.5	5.4
3	0.0271	7.2	8.7	9.2
4	0.0427	10.0	11.4	14.0
5	0.0499	12.4	—	—
6	0.0691	14.8	18.1	20.8
7	0.0764	15.6	18.0	20.0
8	0.0991	26.3	32.3	47.6

れた活量係数を次に示す。

$$\begin{aligned} \gamma_{P_2O_5} &= (2.2 \pm 0.8) \times 10^{-15} && \text{at } 1370^\circ\text{C} \\ &= (2.5 \pm 0.8) \times 10^{-15} && \text{at } 1380^\circ\text{C} \\ &= (2.8 \pm 1) \times 10^{-15} && \text{at } 1390^\circ\text{C} \end{aligned}$$

ここで、誤差は、各温度において得られた活量係数についての標準偏差の 2 倍とした。

X_{P₂O₅} = 0.08 を越えると、P₂O₅ の活量はヘンリー則より正に偏倚し、P₂O₅ 濃度の増加とともに急激に増大した。

気相中の酸素分圧をコントロールすることにより Fe₂O₃ の活量を求め、これより P₂O₅ の活量を算出した萬谷ら¹⁾ の報告値と比較してヘンリー則に従う組成範囲は広い。

さらに、TURKDOGAN と PEARSON¹⁷⁾ により報告されている P₂O₅(s) = P₂O₅(l) についての標準自由エネルギー変化の値を用いて、P₂O₅(l) を標準状態とした活量係数に変換すると次の値となる。

$$\begin{aligned} \gamma_{P_2O_5} &= (3.4 \pm 1.2) \times 10^{-13} && \text{at } 1370^\circ\text{C} \\ &= (4.0 \pm 1.3) \times 10^{-13} && \text{at } 1380^\circ\text{C} \\ &= (4.7 \pm 1.7) \times 10^{-13} && \text{at } 1390^\circ\text{C} \end{aligned}$$

このように、P₂O₅(l) を標準状態としたスラグ中の P₂O₅ の活量係数については、TURKDOGAN ら¹⁷⁾ の報告および、水渡ら¹⁸⁾¹⁹⁾ の報告がある。TURKDOGAN らが報告した γ_{P₂O₅} とスラグ組成の関係を示した式は、CaO 含有量の多い (0.4 < X_{CaO} < 0.78) スラグについて得ら

れたものであり、水渡らによる同様の式は MgO 飽和スラグについて得られたものである。また、測定温度範囲も異なるため、これらの式を本研究の行われた条件まで、単純に外挿することには問題があるが、TURKDOGANらの式 ($1550^{\circ}\text{C}-1660^{\circ}\text{C}$, $0.01 < X_{\text{P}_2\text{O}_5} < 0.2$) によると本研究の条件において、 $\gamma_{\text{P}_2\text{O}_5}$ は 10^{-15} のオーダーであり、水渡らの式 ($1550^{\circ}\text{C}-1650^{\circ}\text{C}$, P_2O_5 1 wt% あるいは、 P_2O_5 4-5 wt%) によると $\gamma_{\text{P}_2\text{O}_5}$ は $10^{-13}\sim 10^{-12}$ のオーダーである。

5. 結 言

クヌーセンセル-質量分析法を用いて、 $\text{PbO}-\text{P}_2\text{O}_5$ 系は 1300°C において、 $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 系は $1370^{\circ}\text{C}-1390^{\circ}\text{C}$ において P_2O_5 の活量測定を行った。得られた結果は次のとおりである。

(i) $\text{PbO}-\text{P}_2\text{O}_5$ 系

PO^+ , PO_2^+ のイオン電流強度より求めた P_2O_5 の活量と PbO^+ のイオン電流強度より求めた PbO の活量は、GIBBS-DUHEM の関係式に従った。したがって、 PO , PO_2 の分圧より融体中の P_2O_5 の活量を算出することの妥当性が裏付けられた。

(ii) $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 系

PO^+ , PO_2^+ のイオン電流強度より $1370^{\circ}\text{C}-1390^{\circ}\text{C}$ における $\text{P}_2\text{O}_5(\text{s})$ を標準状態とした P_2O_5 の活量係数として次の値を得た。

$$\begin{aligned} \gamma_{\text{P}_2\text{O}_5} &= (2.2 \pm 0.8) \times 10^{-15} && \text{at } 1370^{\circ}\text{C} \\ &= (2.5 \pm 0.8) \times 10^{-15} && \text{at } 1380^{\circ}\text{C} \\ &= (2.8 \pm 1) \times 10^{-15} && \text{at } 1390^{\circ}\text{C} \\ &&& 0 < X_{\text{P}_2\text{O}_5} < 0.08 \end{aligned}$$

この系の P_2O_5 の活量は、 $X_{\text{P}_2\text{O}_5}=0.08$ までヘンリー則に従う。

おわりに、本研究に関する御討論、御助言をいただきました森一美会長はじめ鉄鋼基礎共同研究会融体精錬反応部会の委員の方々に深く感謝いたします。また、試料組成の化学分析を行っていただいた川崎製鉄(株)および、るつばに用いた電解鉄を供給していただいた昭和電

工(株)に深く感謝いたします。また、測定に協力された大原伸昭氏、篠田真人氏に深く感謝いたします。本研究の実施に当たり、その費用の一部は石原・浅田研究助成金によりました。ここに記して謝意を表します。

文 献

- 1) 萬谷志郎, 渡部忠男: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 1809
- 2) 古川 武, 加藤栄一: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 3050
- 3) 山田啓作, 加藤栄一: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 264
- 4) J. D. MURRISON: J. Chem. Phys., 19 (1951), p. 1305
- 5) C. E. MELTON and W. H. HAMILL: J. Chem. Phys., 41 (1964), p. 1469
- 6) C. E. MOORE: Natl. Bur. Std. Circ. (1949) No. 467
- 7) S. SMOES and J. DROWART: Faraday Symposia Chem. Soc., 8 (1974), p. 139
- 8) J. DROWART, R. COLIN and G. EXTEEN: Trans. Faraday Soc., 61 (1965), p. 1376
- 9) R. SRIDHAR and J. H. E. JEFFES: Trans. Inst. Mining Met., 78 (1969), c 14
- 10) G. TRÖMEL and K. SCHWERDTFEGGER: Arch. Eisenhüttenwes., 34 (1963), p. 55
- 11) JANAF Thermochemical Tables. NSRDS-NBS. (1971), Suppl. (1974)
- 12) J. F. MANN: J. Chem. Phys., 46 (1967), p. 1646
- 13) 山本正道, 山田啓作, L. L. MESHKOV, 加藤栄一: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 2032
- 14) J. DROWART, C. E. MYERS, R. SZWARC, A. VANDER AUWERA-MAHIEU and O. M. UY: J. C. S. Faraday Trans. II, 68 (1972), p. 1749
- 15) H. E. STANTON, W. A. CHUPKA and M. G. INGRAM: Rev. Sci. Instru., 27 (1956), p. 109
- 16) J. W. OTVOS and D. P. STEVENSON: J. Am. Chem. Soc., 71 (1967), p. 546
- 17) E. T. TURKDOGAN and J. PEARSON: JISI, 175 (1953), p. 398
- 18) 水渡英昭, 井上 亮, 高田 稔: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 2645
- 19) 水渡英昭, 井上 亮: 鉄と鋼, 70 (1984), p. 186