

(125) MgO 飽和マグネシウムフォスフェイトスラグ中の P₂O₅ および溶銅中の 燐の 活量

京都大学 工学部 山田統明 岩瀬正則
一瀬英函

1. 緒言 ライム系フラックスによる溶鉄脱燐反応は $5 \text{ FeO} + 2 \text{ P} = 5 \text{ Fe} + \text{P}_2\text{O}_5$ と書ける。ゆえにフラックス中の FeO と P₂O₅ の活量を知ることは、この反応をより良く理解する上で重要である。著者らは FeO の活量を種々のフラックスについて測定してきた^{1,2)}。本研究では各種のフラックス中の P₂O₅ の活量を測定することを最終目標とし、その第一段階として MgO 飽和マグネシウムフォスフェイトスラグ中の P₂O₅ の活量を測定し併せて測定上必要な溶銅中の 燐の活量³⁻⁵⁾ を求めたので報告する。

2. 実験方法 2.1. [溶銅中の 燐の活量測定] 次の反応の平衡酸素分圧をジルコニア固体電解質を用いた固体電池により測定した。 $3 \text{ MgO}(s) + 2 \text{ P}(\text{in Cu}) + 5/2 \text{ O}_2(g) = 3 \text{ MgO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5(s) \text{---} \Delta G^\circ(1)$ 、 $3 \text{ MgO}(s) + \text{P}_2(g) + 5/2 \text{ O}_2(g) = 3 \text{ MgO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5(s)$ に対する自由エネルギー、 $\Delta G^\circ(2)$ は JANAF TABLE に与えられているので本測定結果と組み合わせれば $1/2 \text{ P}_2(g) = \text{P}(\% \text{ in Cu})$ に対する自由エネルギー変化、 $\Delta G^\circ(3)$ を求めることが出来る。溶銅約 250g を MgO + 3 MgO·P₂O₅ 2 相共存ルツボ内に (MgO + 3 MgO·P₂O₅) ペレットと共に Ar 雰囲気中 1473 - 1573 K にて溶解し、Mo + MoO₂ 基準極を用いた固体電池により測定した。

2.2. [MgO 飽和マグネシウムフォスフェイト中の P₂O₅ の活量測定] MgO ルツボ内に MgO-P₂O₅ 系スラグ約 30 g を溶銅と共に Ar 雰囲気中 1673 K にて溶解し平衡酸素分圧を測定した。2.1 で求めた $\Delta G^\circ(3)$ と Turkdogan が与えた $\text{P}_2(g) + 5/2 \text{ O}_2(g) = \text{P}_2\text{O}_5(l)$ に対する自由エネルギー、 $\Delta G^\circ(4)$ を組み合わせることにより $2 \text{ P}(\% \text{ in Cu}) + 5/2 \text{ O}_2(g) = \text{P}_2\text{O}_5(l)$ にたいする自由エネルギー、 $\Delta G^\circ(5)$ が得られるのでこれより P₂O₅ の活量をもとめた。

3. 実験結果 測定酸素分圧と溶銅中の 燐濃度の関係を Fig.1 に示す。(1) 式から予想される様に両対数プロットを取ると傾き -4/5 の直線関係が得られた。即ち溶銅中の 燐は約 1 wt pct まではほぼ Henry の法則に従うことがわかった。これより $\Delta G^\circ(3)$ を $\Delta G^\circ(3) = -130,000 + 4.1 T \text{ J/g-atom}$ と求めた。Fig.2 に本研究の値を Kramss⁵⁾ の結果と比較した。本研究結果は Kramss の値とは矛盾しない事がわかる。以上の結果を用いて MgO 飽和 MgO-P₂O₅ スラグ中の P₂O₅ の活量を $10^{-14.4}$ (at 1673 K) と決定した。

文献 (1) Trans. ISS/AIME, 4(1984)p.47,p.63 (2) Arch. Eisen.,55(1984)p.415,p.471. (3) 村木ら、鉄と鋼、投稿中、(4) 有田ら、金属学会予稿集、1983,9 (5) PhD Thesis, T.U. Berlin. 1971.

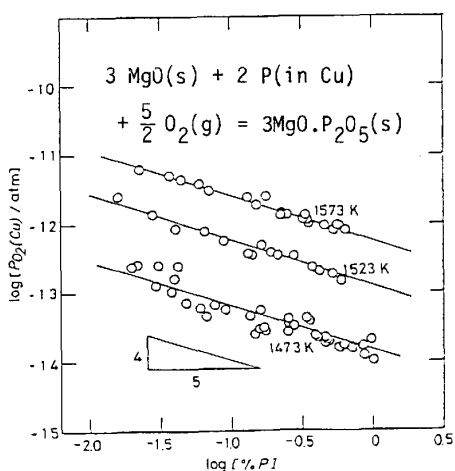


Fig.1 A logarithmic plot of P₀₂ against phosphorus content in liquid copper.

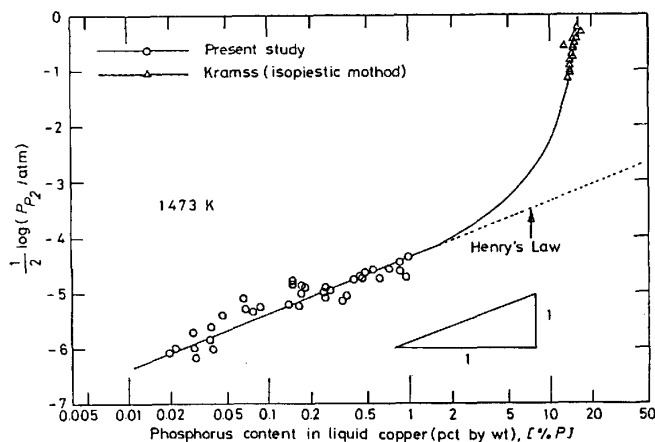


Fig.2 Phosphorus partial pressure as the function of phosphorus concentration in liquid copper at 1473 K.