

炭酸ソーダ系スラグー溶銅間の不純物
成分の移行に関する熱力学的研究

名古屋大学図書
1144586

福山 博之

東京 甲 2749 乙

目 次

第 1 章 緒 論	1
参考文献	7
第 2 章 分配比推算の原理	10
第 2 - 1 節 分配実験系の自由度	10
第 2 - 2 節 分配比推算の原理	11
第 3 章 Asの分配比	14
第 3 - 1 節 緒 言	14
第 3 - 2 節 NaO _{0.5} (l)の活量	15
3 - 2 - 1 測定原理	15
3 - 2 - 2 試料の調製	16
(1) 参照融体の調製	16
(2) 試料融体の調製	17
3 - 2 - 3 実験装置および手順	17
3 - 2 - 4 実験結果および考察	19
(1) 起電力および温度の経時変化	19
(2) β"-アルミナの安定性と蒸発によるスラグ組成の変化	19
(3) 参照融体中のNaO _{0.5} (l)の活量	21
(4) NaO _{0.5} (l)の活量	21
(5) Na(CO ₃) _{0.5} (l)の活量	27
第 3 - 3 節 NaO _{0.5} -AsO _{2.5} 系スラグのCO ₂ 溶解度とAsの賦存状態	35
3 - 3 - 1 試料の調製	35
3 - 3 - 2 実験装置および手順	35
(1) 3価のAsの定量	35
(2) CO ₂ の定量	37
(3) Naと全Asの定量	37
3 - 3 - 3 実験結果および考察	37
(1) CO ₂ 溶解量の経時変化	37
(2) Redox比とスラグ組成 <i>N</i> の関係	39
(3) NaO _{0.5} -AsO _{2.5} 系スラグのCO ₂ 溶解度とAsの賦存状態	39
第 3 - 4 節 本系スラグ-溶銅間の分配平衡とAsO _{2.5} (s)の活量	44
3 - 4 - 1 Gibbs-Duhem積分	44
3 - 4 - 2 実験装置および手順	45
3 - 4 - 3 実験結果および考察	47
(1) 平衡到達の確認	47
(2) AsO _{2.5} (s)の活量	47
第 3 - 5 節 Asの平衡分配比および溶銅中の平衡As濃度	54
3 - 5 - 1 Asの平衡分配比	54
3 - 5 - 2 溶銅中の平衡As濃度	59
第 3 - 6 節 結 言	63
Appendix 1	65
参考文献	67

第4章	Sbの分配比	69
第4-1節	緒言	69
第4-2節	NaO _{0.5} (1)の活量	70
4-2-1	測定原理	70
4-2-2	試料の調製	71
4-2-3	実験装置および手順	71
4-2-4	実験結果および考察	71
	(1) β"-アルミナの安定性と蒸発によるスラグ組成の変化	71
	(2) NaO _{0.5} (1)およびNa(CO ₃) _{0.5} (1)の活量	71
第4-3節	NaO _{0.5} -(SbO _{2.5} +SbO _{1.5})系スラグのCO ₂ 溶解度とSbの賦存状態	84
4-3-1	試料の調製	84
4-3-2	実験装置および手順	84
	(1) 3価のSbの定量	84
	(2) CO ₂ , Naおよび全Sbの定量	85
4-3-3	実験結果および考察	85
	(1) CO ₂ 溶解量の経時変化	85
	(2) Redox比とスラグ組成 <i>N</i> の関係	88
	(3) NaO _{0.5} -(SbO _{2.5} +SbO _{1.5})系スラグのCO ₂ 溶解度とSbの賦存状態	88
	(4) 3価のSbの賦存状態	91
	(5) 4価のSbの存在の有無	96
第4-4節	本系スラグ-溶銅間の分配平衡とSbO _{2.5} (1)の活量	102
4-4-1	Gibbs-Duhem積分	102
4-4-2	実験装置および手順	105
4-4-3	実験結果および考察	106
	(1) SbO _{2.5} (1)の活量	106
	(2) Na ₃ SbO ₄ (1)の活量	111
第4-5節	Sbの平衡分配比および溶銅中の平衡Sb濃度	117
4-5-1	Sbの平衡分配比	117
4-5-2	溶銅中の平衡Sb濃度	121
第4-6節	結言	126
	参考文献	127
第5章	Snの分配比	129
第5-1節	緒言	129
第5-2節	NaO _{0.5} (1)の活量	130
5-2-1	測定原理	130
5-2-2	試料の調製	130
5-2-3	実験装置および手順	131
5-2-4	実験結果および考察	131
	(1) β"-アルミナの安定性	131
	(2) NaO _{0.5} (1)の活量	131
	(3) Na(CO ₃) _{0.5} (1)の活量	133
	(4) スラグ組成の変動	138
第5-3節	Na ₂ CO ₃ 融体へのNa ₂ SnO ₃ (s)の溶解度	141
5-3-1	Na ₂ SnO ₃ (s)の作製	141
5-3-2	実験装置および手順	141

5 - 3 - 3	実験結果および考察	143
(1)	$\text{Na}_2\text{SnO}_3(\text{s})$ の溶解度	143
(2)	スラグの液相組成	147
(3)	$\text{Na}_2\text{SnO}_3(\text{s})$ の溶解機構	147
第5 - 4 節	固液共存スラグの $\text{SnO}_2(\text{s})$ の活量	150
5 - 4 - 1	固液共存スラグ-溶銅間の分配平衡実験	150
(1)	実験装置および手順	150
(2)	銅合金中のSnの分析	151
5 - 4 - 2	実験結果および考察	151
(1)	$\text{SnO}_2(\text{s})$ の活量	151
(2)	$\text{Na}_2\text{SnO}_3(\text{s})$ の標準生成自由エネルギー	152
第5 - 5 節	均一液相領域の活量	156
5 - 5 - 1	均一液相領域の $\text{SnO}_2(\text{s})$ の活量係数	156
5 - 5 - 2	均一液相領域の $\text{SnO}_2(\text{s})$ の活量	156
5 - 5 - 3	均一液相領域の $\text{NaO}_{0.5}(\text{l})$ の活量	160
第5 - 6 節	Snの平衡分配比	163
5 - 6 - 1	固液共存スラグと平衡する溶銅中のSn濃度	163
5 - 6 - 2	均一液相スラグ-溶銅間のSnの分配比	163
5 - 6 - 3	固液共存スラグ-溶銅間のSnの分配比	168
第5 - 7 節	結 言	172
	参考文献	173
第6 章	Feの分配比	174
第6 - 1 節	緒 言	174
第6 - 2 節	$\text{NaO}_{0.5}(\text{l})$ の活量	175
6 - 2 - 1	測定原理	175
6 - 2 - 2	試料の調製	175
6 - 2 - 3	実験装置および手順	176
6 - 2 - 4	実験結果および考察	176
(1)	β "-アルミナの安定性	176
(2)	$\text{NaO}_{0.5}(\text{l})$ の活量	176
(3)	$\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{l})$ の活量	178
(4)	スラグ組成の変動	183
第6 - 3 節	Na_2CO_3 融体への $\text{NaFeO}_2(\text{s})$ の溶解度	185
6 - 3 - 1	$\text{NaFeO}_2(\text{s})$ の作製	185
6 - 3 - 2	実験装置および手順	185
6 - 3 - 3	実験結果および考察	186
(1)	$\text{NaFeO}_2(\text{s})$ の溶解度	186
(2)	スラグの液相組成	186
(3)	$\text{NaFeO}_2(\text{s})$ の溶解機構	189
第6 - 4 節	固液共存領域の $\text{FeO}_{1.5}(\text{s})$ の活量	194
6 - 4 - 1	$\text{NaFeO}_2(\text{s})$ の標準生成自由エネルギー	194
(1)	$\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-FeO}_{1.5}$ 三成分系状態図	194
(2)	測定原理	197
(3)	試料の調製	200
(4)	実験装置および手順	200
(5)	実験結果および考察	202

6 - 4 - 2	固液共存領域の $\text{FeO}_{1.5}(\text{s})$ の活量	205
第 6 - 5 節	溶銅中のFe-酸素間の相互作用係数	208
6 - 5 - 1	測定原理	208
6 - 5 - 2	実験装置および手順	211
6 - 5 - 3	実験結果および考察	211
	(1) 固相(NaFeO_2)の確認	211
	(2) Fe-酸素間の相互作用係数	211
第 6 - 6 節	均一液相領域の活量	214
6 - 6 - 1	均一液相領域の $\text{FeO}_{1.5}(\text{s})$ の活量係数	214
6 - 6 - 2	均一液相領域の $\text{FeO}_{1.5}(\text{s})$ の活量	217
6 - 6 - 3	均一液相領域の $\text{NaO}_{0.5}(\text{l})$ の活量	220
第 6 - 7 節	Feの平衡分配比	224
6 - 7 - 1	固液共存スラグと平衡する溶銅中のFe濃度	224
	(1) 固液共存スラグと平衡する溶銅中の[%O]と[%Fe]の関係	224
	(2) 固液共存スラグと平衡する溶銅中の[%Fe]と P_{O_2} の関係	224
6 - 7 - 2	均一液相スラグ-溶銅間のFeの分配比	224
	(1) Feの分配比	224
	(2) Feの価数	227
6 - 7 - 3	固液共存スラグ-溶銅間のFeの分配比	229
第 6 - 8 節	結 言	234
	参考文献	235
第 7 章	酸化銅の溶解度	237
第 7 - 1 節	溶銅と平衡する Na_2CO_3 スラグへの酸化銅の溶解度	237
第 7 - 2 節	$\text{NaO}_{0.5}-\text{CO}_2-(\text{SbO}_{1.5}+\text{SbO}_{2.5})$ 系スラグ中の $\text{CuO}_{0.5}$ の挙動	240
7 - 2 - 1	$\text{CuO}_{0.5}$ の溶解度	240
	(1) スラグ組成 N および P_{CO_2} 依存性	240
	(2) P_{O_2} 依存性	240
7 - 2 - 2	Na_2CO_3 の分解に及ぼす影響	240
7 - 2 - 3	Sbの分配比に及ぼす影響	243
	(1) (n_{T})に及ぼす影響	245
	(2) $\text{SbO}_{2.5}(\text{l})$ の活量に及ぼす影響	245
第 7 - 3 節	結 言	250
	参考文献	250
第 8 章	スラグ原単位	252
第 8 - 1 節	スラグ原単位	252
8 - 1 - 1	AsおよびSbの場合	252
	(1) スラグ処理前の関係	252
	(2) スラグ処理後の関係	252
8 - 1 - 2	SnおよびFeの場合	254
	(1) 固相析出を利用した場合	254
	(2) 均一液相(未飽和)領域を利用した場合	257
	(3) Snの除去	257
	(4) Feの除去	262
第 8 - 2 節	結 言	266
第 9 章	総 括	267

第 1 章 緒 論

本研究は、 Na_2CO_3 スラグを用いた粗銅の精錬に関する熱力学的基礎研究である。その研究背景は次の通りである。

現在、銅の精錬に関して以下の(1)～(3)に述べる要請がある。

(1)高純度銅（99.9999質量% (6N)以上：以下、9がx個並ぶ質量%をxNと表記する）の製造 高純度銅の優れた基礎物性が工業的見地から注目を集めている。たとえば、LSIやICの半導体素子のSiチップ上のAl電極とリードフレームとを結ぶボンディングワイヤには現在Au線が用いられているが、Auに代わる材料として高純度銅が検討され、実用段階に入りつつある^{(1)～(4)}。これは、コストの観点からだけではなく、Al電極とAuワイヤとがその接合界面で脆弱な金属間化合物およびボイドを生成し、ワイヤ剥離の原因となることが問題視されているためである。通常の4N程度の銅では、銅ワイヤ先端のボール部分が硬いため、圧接するときSiチップに割れが生じるなどの問題点が指摘されている。ボールの変形能には銅の純度が大きく影響する。6N以上の高純度銅ならばAuと同程度に軟らかいため、ボンディングワイヤとしての使用が可能になる。その他にも、高純度銅は、高級オーディオケーブルとして実用化され、さらにフレキシブルプリント基板や超電導用安定化材などへの利用が期待されている⁽⁴⁾。

種々の高純度銅の製造プロセスをTable 1-1⁽⁵⁾に示す。これらのプロセスは、粗銅を出発原料として用い、再電解精製を中心として、これを乾式精錬と組み合わせる複数の工程から成り立っている。中心となる電解精製は、長時間と多大の電気エネルギーを要するプロセスであるにもかかわらず、二度あるいは三度と繰り返さなければ、6Nの純度まで到達し得ない。そのため、高純度銅の製造工程に要する時間を短縮し、コストダウンにつながる新しいプロセスの開発が切望されている。

(2)現行銅製錬プロセスにおける粗銅の精錬 近年、銅鉱石の品位の低下にとともに、精鉱中のAs, Sb, Bi等の微量不純物元素の含有量が増大する傾向にある⁽¹⁵⁾。しかし、現行銅製錬プロセスの自溶炉や転炉で用いられている FeOx-SiO_2 系のスラグにはこれらの不純物を十分に除去する能力がない。そのため、こ

Table 1-1 Refining processes for the production of high purity copper.

精製プロセス	純度レベル	文献
硫酸銅浴再電解→酸化溶解→硝酸銅浴再々電解→雰囲気溶解，連続製造	5N	(6)
硫酸銅浴再電解(数回)→帯溶融精製(数回) 硫酸銅浴再電解(数回)→真空溶解→帯溶融精製(数回)	5N以上 RRR=3000~6600	(7)
硫酸銅浴再電解(2回)→脱硫ゾーン精製(3回)	6N, RRR=900~1160	(1)-(3)(8)
”繰り返し少ない精製”→溶解→製造 純粋とクリーンルームの使用，プロセス環境のクリン化， 微量分析および微小表面解析技術による污染源追跡除去	6N, RRR=4000	(9)
硫酸銅浴再電解→真空製造 硫酸銅浴再電解→帯溶融精製(数回)	5N, RRR=824 7N, RRR=5450	(10)
(硫酸銅浴再電解+硝酸銅浴再々電解)→真空溶解→連続製造	7N	(11)
電気分解→帯溶融精製(数回)	8N	(12)
硝酸銅浴再電解→坩堝溶解，圧延・焼き鈍し→浮遊帯溶融精製(9回)	RRR=22000	(13)(14)

これらの不純物はアノードに鑄造された粗銅中まで残留し、電解中に浮遊スライムや懸濁物質を生成する。これがカソード電着面に付着したり、巻き込まれたりするため、カソード汚染の原因となる。また、AsやSbは微量でも銅の導電率を著しく低下させるため⁽¹⁶⁾、アノード中に多量に存在すると電解工程における電流効率に悪影響を及ぼす。このように、銅鉱石の品位の低下は最終的に電解精製の負担を増す結果につながる。今後、精鉱中の不純物含有量の増大に対応するため、現行法よりも不純物の除去能力の優れた製錬プロセスの開発が課題となる。

(3)銅スクラップのリサイクリング 資源有効利用の観点から、銅あるいは銅合金スクラップのリサイクリングも重要な課題となる。現在、我国における電気銅の生産量は、年間およそ100万トンであるが、銅あるいは銅合金スクラップのリサイクル原料によってまかなわれているのは約1割にすぎない⁽¹⁷⁾。我国のように特に資源の乏しい国では、今後ますますリサイクリングの重要性が高まってくると考えられる。スクラップを対象にした場合の不純物としては、Zn, Sn, Pb, Ni, Fe, Be, Ti, Al, Mn, P, Cd, Crなどが挙げられる。このように、スクラップから多種多量の不純物元素が混入する可能性があるため、これらの除去にも充分応えることができる製錬技術の強化が望まれる。

本研究では、上記の要請に応える可能性のある方法の一つとして、 Na_2CO_3 スラグの適用を提唱する。

鉄鋼製錬においては、すでに、溶銑の同時脱燐、脱硫、あるいは溶鋼での脱燐を目的として、CaO系スラグの適用と並行して、 Na_2CO_3 スラグの適用が試みられ、種々の検討がなされた⁽¹⁸⁾。これは、 Na_2O がCaOより強い塩基性物質であり、CaO系のスラグでは不可能な、大きな精錬効果をもたらすことが期待されたからである。その結果、 Na_2CO_3 スラグは高い脱燐、脱硫能力を有することが実証されたが、次の技術的な課題が指摘された。i) Na_2CO_3 は溶銑中の炭素と激しく反応して Na(g) を発生するので⁽¹⁹⁾、 Na_2CO_3 の消耗が著しく、集塵処理を必要とする、ii) Na_2CO_3 は融解熱が大きいため、溶銑の大きな温度降下を引き起こす(熱損失が大きい)、iii)耐火物が侵食される。これらの課題を十分に解決することができなかったことに加えて、CaO系よりも高価であるため、 Na_2CO_3 を主体とする

スラグとしては実用に至らなかった。現在は、CaO系スラグが実操業で常用されている。

しかし、銅精錬を対象にする場合には、次に述べる理由により、CaO系スラグよりNa₂CO₃スラグの方が有利であると考えられる。

(1)粗銅は炭素を含有しないので、Na₂CO₃を分解しない。したがって、集塵処理の点から好都合であるばかりでなく、Na₂CO₃の消費を抑えることができる。Na₂CO₃融体は熱的にも安定で、1気圧のAr雰囲気下での蒸発は1573K以上ではじめて認められる⁽²⁰⁾。したがって、銅精錬温度(1423~1523K)では、蒸発によるNa₂CO₃の消費も少ない。

(2)粗銅は、AsやSbなど酸化により高酸性酸化物を生成しやすい不純物を多種類含有している。そのため、スラグはできる限り高塩基性であることが望まれる。したがって、銅精錬では強塩基性のスラグであるNa₂CO₃の利用価値がきわめて高い。

(3)銅精錬温度は溶銑処理温度(約1573~1623K)に比べて100K以上低い。そのため、銅精錬温度ではCaO系スラグは一般に固体であり、精錬操作上不都合である。これに対して、Na₂CO₃は、融点が1124Kで、銅精錬温度では融体である。

(4)銅精錬の価格は、CuとAuおよびAgの含有量で決まるが、AsやSb等の有害不純物を含む場合にはペナルティが課せられ、価格が引き下げられる。その分だけ高価なスラグの利用とスラグを融解するための余分な熱の供給が可能になる。

(5)Na₂CO₃スラグは、水浸出が可能なため、Na₂CO₃の再生とスラグ中に含まれている有価金属の回収が容易である⁽²¹⁾⁻⁽²⁶⁾。

(6)Na₂CO₃スラグへの酸化銅の溶解度が小さい⁽²⁷⁾⁻⁽³¹⁾。したがって、銅のスラグへの酸化損失を低く抑えることができる。

(7)Na₂CO₃スラグへのAl₂O₃の溶解度が小さい⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾⁽³²⁾。したがって、高純度銅の製造のように小規模生産炉を対象にする場合は、精錬用保持容器として高純度アルミナ製容器を用いることができる。しかし、通常の銅精錬のように大量生産炉を対象にする場合には、Na₂CO₃スラグに耐え得る安価な耐火材の開発は今後の重要な課題の一つである。

銅精錬に関するソーダ系スラグの最近の研究をTable 1-2に示す。表中、Lxは

Table 1-2 Compilation of data on removal of impurity elements from molten copper by using Na_2CO_3 slag.

研究者 (文献)	年	T /K	雰囲気	内 容	規定されている示強因子の数
P. Taskinen(29)	1982	1473	N_2	$[\%O]=1$ の条件において分配比, $L_{As}>200$, $L_{Bi}=0.2$, $L_{Pb}=0.4$, $L_{Sb}>1400$ を得た.	3
I. V. Kojó et al. (30)(31)(33)(34)	1984 ~1985	1473	CO_2	L_{As} , L_{Sb} , L_{Bi} , L_{Pb} , L_{Ni} , L_{Sn} , L_{Cu} を酸素分圧の関数として実測した.	4
中村ら(25)	1984	1423 ~1523	Air /Ar	As, Sb, Se, Bi, Sの除去に関する速度論的研究.	3
T. Nakamura et al. (26)	1984	1473	Ar	As, Sb, Biの除去に関する速度論的研究.	3
酒井ら(32)	1987	1473	Ar	Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Li_2CO_3 によるAs, SbおよびBiの除去に関する速度論的研究.	3
A. Yazawa(35)	1984	1523	Ar	$\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ 系スラグ-溶銅間の L_{As} , L_{Sb} の報告を含む.	3
武田ら(36)	1986	1523	Ar	$\text{Na}_2\text{O-Cu}_2\text{O}$ 系スラグ-溶銅間の L_{As} , L_{Sb} の報告を含む.	3
G. Riverosら(37)	1986	1523	Ar	$\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{O-SiO}_2$ 系スラグ-溶銅間の L_{As} , L_{Sb} の報告.	3
T. T. Stapurewicz et al. (38)	1990	1423 ~1473	Air	Na_3SbO_4 がスラグ中で理想挙動をとると仮定して L_{Sb} を計算した. Na_2CO_3 吹き込みによるSbの除去に関する速度論的研究.	1
M. A. Kozłowski et al. (39)	1990	1400 ~1550	Air / N_2	Na_2CO_3 吹き込みによるSbの除去に関する速度論的研究.	1

平衡分配比 $\{=(\text{スラグ中の}X\text{の質量}\%)/[\text{銅中の}X\text{の質量}\%], X: \text{不純物元素}\}$ を示す。Na₂CO₃スラグ-溶銅-気相の3相平衡を考える場合、本系の自由度は4となり、本系は、4つの示強因子、例えば、温度、スラグ組成、CO₂分圧および酸素分圧を与えてはじめて熱力学的に規定される（自由度については、第2章で述べる）。しかし、同表に示した従来の研究では、熱力学的な観点からは、条件設定が不十分である。また、YazawaらはNa₂O-SiO₂系スラグを用いているが、粗銅はSiを含まないので、ことさら酸性酸化物であるSiO₂を含有したスラグ系を対象とする必要はない。Kojoらは、1気圧のCO₂雰囲気下で種々の不純物の平衡分配比を測定しているが、除去機構や分配比のスラグ組成およびCO₂分圧に対する依存性について十分な研究がなされていないため、実操業における指針としては不十分である。

本研究では、これらの背景をふまえて、精錬能力の指標として分配比を用い、これをスラグ組成、酸素分圧、CO₂分圧と温度の関数として決定した。通常、分配比によってスラグの精錬能力を検討する場合、分配挙動を支配する因子（例えば、スラグ組成や酸素分圧など）をパラメータとして規定し、スラグ-メタル平衡法により逐一分配比を直接測定するのが常識的なアプローチのしかたである。しかし、本研究のように規定すべき自由度が多い場合には、この方法では多大の時間と労力を必要とする。

そこで、本研究では、分配比をスラグの組成、酸素分圧、CO₂分圧および温度の関数として計算によって推算し、その正当性を分配比の部分的実測で検証する方法を採用した。そのために必要な実験および計算原理については第2章で説明する。この方法は、時間と労力の節約のみならず、Na₂O系スラグの新しい熱力学的諸量の測定を伴うので、分配比の測定実験だけでは見逃してしまうような重要な発見を促す利点がある。

本研究では、不純物元素としてAs, Sb, SnおよびFeをとりあげた。AsとSbは、前述のように、銅精錬において特に有害で問題となる不純物元素であり、また、SnやFeはスクラップなどから大量に粗銅中に入ってくる可能性のある元素である。

以下に、それぞれの章の要約を記す。

第2章では、分配比をスラグの組成、酸素分圧、CO₂分圧と温度の関数として推

算する原理と推算するために必要な実験について説明した。

第3章～第6章の各章では、それぞれ、As, Sb, SnおよびFeの分配比について述べた。

第7章では、溶銅共存下におけるソーダ系スラグへの酸化銅の溶解度および溶解した酸化銅がスラグ成分の熱力学的性質に及ぼす影響について述べた。

第8章では、第3章～第6章で得られた各元素の分配比を用いて、各不純物元素を除去するのに有効な Na_2CO_3 スラグ処理法を示した。

第9章は総括である。

第1章の参考文献

- (1) 森暁, 小野敏昭, 内山直樹, 中根守久: 高温学会誌, 13(1987), 18.
- (2) 森暁, 小野敏昭, 内山直樹, 中根守久: 高温学会誌, 13(1987), 88.
- (3) 吉田秀昭: 金属, (1988-1), 14.
- (4) 西野 勇, 藤原 諭, 大滝光信, 永田長寿: 日本学術振興会素材プロセッシング第69委員会合同研究会資料(1992-8), p.37.
- (5) 三宅保彦: 日本金属学会報, 31(1992), 267.
- (6) J.S.Smart Jr., A.A.Smith Jr. and A.J.Phillips: Trans.AIME, 143(1941), 272.
- (7) 岡田克男, 瀬谷武司, 参木貞彦, 沖川 進: 特開昭60-244054.
- (8) 岩村卓郎: 新素材, (1991-5), 49.
- (9) 岡本晴道, 緒方 俊, 川澄良雄, 山本則雄, 大田一義, 寺崎秀敏: 資源・素材学会誌, 105(1989), 105.
- (10) 黒坂昭人, 友松和彦, 富永晴夫, 高山輝之, 小山内 裕: フジクラ技報, No.80(1991), 43.
- (11) 鏡屋三雄, 鎌田文博, 藤原 諭, 赤嶺健一: 特開平2-185990.
- (12) 日本工業新聞: 1991-3-25号.
- (13) H.Brüning, J.Le Hericy and K.Lücke: Ann.Chim.Fr., 10No.2(1985), 121.

- (14) H.Brüning, J.Le Hericy and K.Lücke : Ann.Chim.Fr., 10(1985), 521.
- (15) 川崎靖人, 佐々木康勝 : 日本学術振興会素材プロセッシング
第69委員会合同研究会資料 (1992-1), p.36.
- (16) 金属データブック (日本金属学会編), 丸善, (1974), p.152.
- (17) 森山健一 : シンポジウム予稿「金属スクラップからの不純物除去」
日本金属学会主催, (1990-1), p.5.
- (18) 例えば, 城田良康 : 第122・123回西山記念技術講座「融体精錬反応の
基礎と応用」日本鉄鋼協会, (1988-2), p.239.
- (19) 井上 亮, 水渡英昭 : 鉄と鋼, 65(1979), 1838.
- (20) 中村 泰, 原島和海, 福田義盛, 徳光直樹, 山本里見 : 鉄と鋼,
66(1980), 2023.
- (21) 植田嗣治, 丸川雄浄, 城田良康 : ソーダと塩素, 12(1981), 655.
- (22) 松尾輝夫, 横大路照男, 吉田 誠, 山本里見, 川村和郎 : 鉄と鋼,
69(1983), 929.
- (23) 松尾輝夫, 横大路照男, 吉田 誠, 山本誠二, 山本里見, 福田昭一 :
鉄と鋼, 69(1983), 937.
- (24) 加藤達雄, 田島一夫, 山下 申, 小倉英彦, 半明正之 : 鉄と鋼,
69(1983), 1878.
- (25) 中村 崇, 野口文男, 植田安昭, 日下部 武 : 日本鉱業会誌,
100[1158](1984), 675.
- (26) T.Nakamura, Y.Ueda, F.Noguchi and J.M.Toguri : Can. Metall.Q.,
23(1984), 413.
- (27) 武田要一, G.Riveros, 朴 龍鎮, 矢澤 彬 : 日本鉱業会誌,
102[1180](1986), 375.
- (28) Y.Takeda, G.Riveros, Y.Park and A.Yazawa : Trans.JIM,
27(1986), 608.
- (29) P.Taskinen : Scand.J.Metall., 11(1982), 150.
- (30) I.V.Kojo, P.Taskinen and K.Lilius : Erzmetall, 37(1984), 21.

- (31) I. V. Kojo : Acta Polytechnica Scandinavica, Chemical Technology and Metallurgy Series No.161, Helsinki University of Technology, (1985), p. 1.
- (32) 酒井哲郎, 中村 崇, 野口文男, 植田安昭 : 日本鋳業会誌, 103[1193](1987), 455.
- (33) I. V. Kojo, P. A. Taskinen and K. R. Lilius : Proceedings of the Second International Symposium on Metallurgical Slags and Fluxes, Lake Tahoe, Nevada, U. S. A., (1984), TMS-AIME, p. 723.
- (34) I. V. Kojo, P. A. Taskinen and K. R. Lilius : Metall. Trans. B, 16B(1985), p. 171.
- (35) A. Yazawa : Proceedings of the Second International Symposium on Metallurgical Slags and Fluxes, Lake Tahoe, Nevada, U. S. A., (1984), TMS-AIME, p. 701.
- (36) 武田要一, 矢澤 彬 : 日本鋳業会誌, 102[1179](1986), 311.
- (37) G. Riveros, 朴 龍鎮, 武田要一, 矢澤 彬 : 日本鋳業会誌, 102[1181](1986), 415.
- (38) T. T. Stapurewicz and N. J. Themelis : Metall. Trans. B, 21B(1990), 967.
- (39) M. A. Kozlowski and G. A. Irons : Can. Metall. Q, 29(1990), 51.

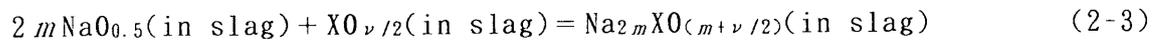
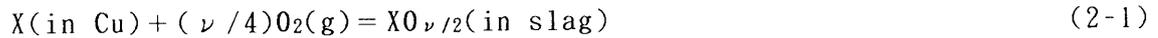
第 2 章 分配比推算の原理

第 2 - 1 節 分配実験系の自由度

不純物元素 X の酸化物を $XO_{\nu/2}$ (ν : X の価数) で表し, これを Na_2CO_3 スラグに添加したときに生成するスラグを $NaO_{0.5}-CO_2-XO_{\nu/2}$ 系スラグと表記する. $NaO_{0.5}-CO_2-XO_{\nu/2}$ 系スラグ-溶銅間の X の分配実験系は, 気相/スラグ/溶銅

気相: $CO_2(g), O_2(g), Na(g)$
スラグ: $NaO_{0.5}, Na_2CO_3$ $XO_{\nu/2}, Na_{2m}XO_{(m+\nu/2)}$
溶銅: $Cu, \underline{X}, \underline{O}$

の 3 相からなっている. 上図に示すように, この 3 相の中に 10 個の成分が含まれている. また, これらの成分の間には, 次の 5 つの独立な化学反応式がある.

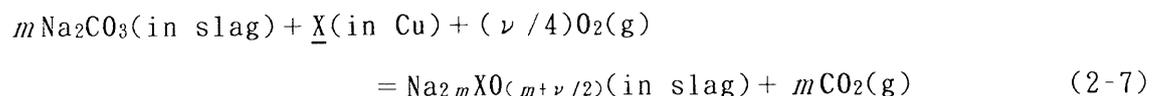


したがって, 本実験系の自由度は, $(10 - 5) - 3 + 2 = 4$ となる (ただし, これは, スラグおよび溶銅とも均一相である場合にかぎる). すなわち, 本系は, 4 つの示強性因子を定めてはじめて熱力学的に規定される. 本研究では, 実験的な制御のしやすさから, 温度, CO_2 分圧, 酸素分圧およびスラグ組成の 4 つをパラメータにとった. スラグ組成として次式で定義する N を用いた.

$$N = n_{Na} / (n_{Na} + n_X) \quad (2-6)$$

ここで, n はモル数を表す.

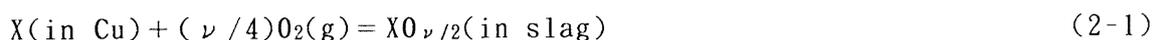
スラグ-溶銅間の X の分配反応式は式 (2-1) あるいは式 (2-1), (2-3) と (2-4) を組み合わせて得られる次式で表される.



この式から, X の分配反応が温度, CO_2 分圧, 酸素分圧およびスラグ組成に依存していることが容易に理解できる.

第2-2節 分配比推算の原理

NaO_{0.5}-CO₂-XO_{ν/2}系スラグと溶銅間のXの分配比を計算で求める原理を説明する。スラグ-溶銅間のXの分配反応は、Xが溶銅からスラグへν価の酸化物XO_{ν/2}として移行する場合には、前節の式(2-1)を用いると、



で表され、この式の平衡関係から、スラグ中のXの質量%(%X)と溶銅中のXの質量%[%X]の比として定義されるXの分配比 L_x は、

$$L_x = \frac{(\%X)}{[\%X]} = \frac{K \cdot (n_\tau) \cdot \gamma_x}{[n_\tau] \cdot \gamma_{\text{XO}_{\nu/2}}} P_{\text{O}_2}^{\nu/4} \quad (2-8)$$

で与えられる。ここで、 K は式(2-1)の反応の平衡定数、 γ_i は*i*のRaoult基準の活量係数を表す。 (n_τ) と $[n_\tau]$ はそれぞれスラグおよび溶銅100g中の構成成分のモル数の総和を表し、次式で定義される。

$$(n_\tau) = \frac{(\% \text{NaO}_{0.5})}{M_{\text{NaO}_{0.5}}} + \frac{(\% \text{XO}_{\nu/2})}{M_{\text{XO}_{\nu/2}}} + \frac{(\% \text{CO}_2)}{M_{\text{CO}_2}} \quad (2-9)$$

$$[n_\tau] = \frac{(\% \text{Cu})}{M_{\text{Cu}}} + \frac{(\% \text{X})}{M_x} + \frac{(\% \text{O})}{M_o} \quad (2-10)$$

ここで、 M は分子量あるいは原子量である。また、 p_{O_2} は次式で定義される。

$$p_{\text{O}_2} = \frac{P_{\text{O}_2}/\text{Pa}}{P^\circ/\text{Pa}}, \quad P^\circ/\text{Pa} = 101325 \quad (2-11)$$

ここで、 P_{O_2}/Pa はスラグ-溶銅界面の酸素分圧を表す*。

式(2-8)は、 L_x を計算で求めるためには、スラグ側と溶銅側の熱力学的性質を知る必要があることを示している。しかし、溶銅中のXと酸素に関する熱力学的性質はすでに報告されている場合が多く、本研究のように、XがAs, Sb, SnおよびFeの場合は、それぞれの活量係数や相互作用係数について既に報告がある**。

したがって、 L_x を求めるためには、スラグ側の熱力学的性質、すなわち、

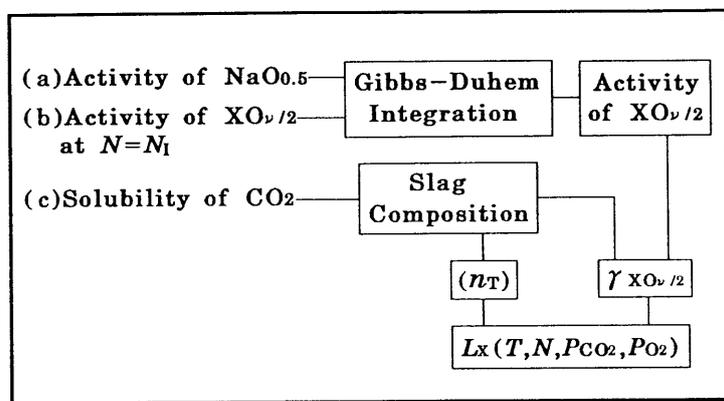
*以降、本論文では、 p_i を、 $p_i = (P_i/\text{Pa}) / (P^\circ/\text{Pa})$ 、と定義する。ここで P_i/Pa は*i*の分圧を表す。

**各章で表にまとめた。ただし、溶銅中のFeと酸素の相互作用係数だけは、報告されている値のばらつきが大きいため、本研究で実測した(第6-5節参照)。

(n_T) と $\gamma_{XO_{\nu/2}}$ を，温度，CO₂分圧ならびにスラグ組成 N の関数として実験で決定すればよい．そのためには，NaO_{0.5}-CO₂-XO _{$\nu/2$} 系スラグについて次の4つの実験を必要とする．

- (a) NaO_{0.5}の活量測定 (EMF法) ．
- (b) XO _{$\nu/2$} の活量測定 (スラグ/メタル平衡法) ．
- (c) CO₂溶解度の測定．
- (d) XO _{$\nu/2$} のRedox平衡の測定．

(a)~(c)の測定結果から分配比 L_X を計算するときの流れを右図に示す．まず，種々のCO₂分圧の下で，広いスラグ組成 N にわたってNaO_{0.5}の活量測定を行う．XO _{$\nu/2$} の活量はNaO_{0.5}の活



量からGibbs-Duhemの積分により計算することができるが，積分開始点 $N = N_1$ におけるXO _{$\nu/2$} の活量を求めておく必要がある．そのため(b)の測定を行う．(c)のスラグ中へのCO₂溶解度の測定結果からスラグの平衡組成がわかるので， (n_T) を決定でき，またXO _{$\nu/2$} の活量と組み合わせて $\gamma_{XO_{\nu/2}}$ を決定することができる．測定(d)は，XO _{$\nu/2$} の中のXが実験条件によってスラグ中で価数 ν を変化させる可能性があるため，反応式(2-1)の適用範囲を確認するために行う．

SnとFeの場合は，測定(a)の結果，スラグが，広い組成範囲にわたってそれぞれNa₂SnO₃(s)あるいはNaFeO₂(s)で飽和していることが分かった．このように，スラグ中で固体と液体が共存している組成範囲では，相の数が1つ増えるため，前節で述べた自由度は1つ減って3となる．つまり，固液共存の組成範囲内では，スラグ成分の活量は，温度とCO₂分圧を定めれば，スラグ組成によらず一定の値をとる．したがって，SnとFeの場合には，上記の測定(b)および(c)とは異なる手順をとった．すなわち，測定(a)に引き続いて，固液共存の組成範囲を決定するためにNa₂CO₃融体へのこれら固体の溶解度を測定した．その結果から，固液共

存範囲のスラグと均一液相のスラグに分けて、それぞれの領域で $X_{O,1/2}$ の活量を決定する実験を行った。SnとFeでは用いた実験手法が異なるので、詳細は第5章および第6章にゆずる。固体の溶解度の測定結果から、スラグの相平衡関係が分かるので、 $X_{O,1/2}$ の活量と組み合わせて、分配比を推算することができる。

第 3 章 As の分配比

第 3 - 1 節 緒 言

Asは純粋な状態では非常に高い蒸気圧を示すにもかかわらず、いったん溶銅中に混入すると、その活量係数がきわめて小さいため、溶銅中に安定に存在する。そのため、現行のFeO_x-SiO₂系の自溶炉スラグや転炉スラグによる乾式法では除去することが困難であり、揮発除去される以外はアノード銅中まで銅と挙動を共にする。近年、銅鉱石の品位の低下に伴い、アノード銅中のAs濃度が上昇傾向にある⁽¹⁾。Asは微量でもCuの導電性に悪影響を及ぼすため⁽²⁾、できるだけ電解工程に入る前に除去しておかなければならない元素の一つである。

ところで、NaO_{0.5}-CO₂-AsO_{2.5}系スラグに関する熱力学的な性質は、As₂O₅-(Na₂O)₃・As₂O₅系状態図⁽³⁾が報告されているのみで、著者の知る限りではほとんど知られていないのが現状である。また、Na₂CO₃スラグ-溶銅間のAsの分配比 $L_{As} \{ = (\text{スラグ中のAsの質量\%}) / [\text{溶銅中のAsの質量\%}] \}$ に関する最近の研究としては、Taskinen⁽⁴⁾がN₂ガス雰囲気中で、Yazawaら⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾と酒井ら⁽⁸⁾がArガス雰囲気中で、Kojoら⁽⁹⁾⁻⁽¹¹⁾がCO₂ガス雰囲気中で測定を行っているのみで、Asの分配反応や分配比のCO₂分圧依存性およびスラグ組成依存性等は明らかにされていない。

溶銅中のAsと酸素に関する熱力学的性質はすでに報告されているため、本研究では、第2章で述べた分配比推算の原理に従って、NaO_{0.5}-CO₂-AsO_{2.5}系スラグについて

第3-2節では、NaO_{0.5}の活量測定、

第3-3節では、CO₂溶解度およびAsのRedox平衡の測定、

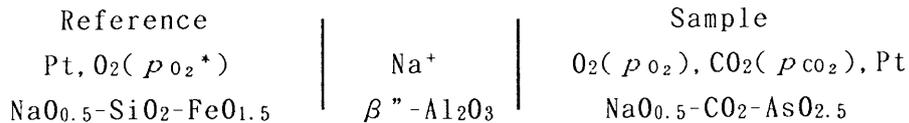
第3-4節では、Gibbs-Duhem積分の開始点におけるAsO_{2.5}の活量測定、

を行い、広いスラグ組成 $N \{ = n_{Na} / (n_{Na} + n_{As}), n : \text{モル数} \}$ にわたって推算したAsの分配比について述べる。

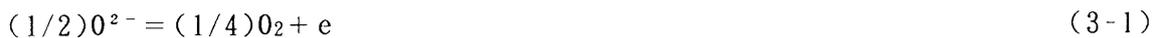
第3 - 2 節 Na_{0.5}(1)の活量

3 - 2 - 1 測定原理

本実験では、β"-アルミナ（日本特殊陶業社製）を隔膜として用い、次に示すような電池を構成し、起電力法によってスラグ中のNa_{0.5}の活量を測定した。

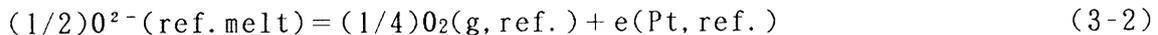


Na_{0.5}系融体では、電極にPtを用いると、電極電位決定反応は次のように表せることがSato⁽¹²⁾⁽¹³⁾, Gunzi⁽¹⁴⁾, Kohsaka⁽¹⁵⁾らによって明らかにされている。



また、β"-アルミナ固体電解質の電荷担体はNa⁺イオンで、その輸率は1であることが知られているので、上記の電池の反応は次のように表せる。

参照極側のガス - 融体界面：



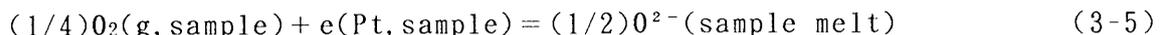
参照極側の融体 - β"-Al₂O₃界面：



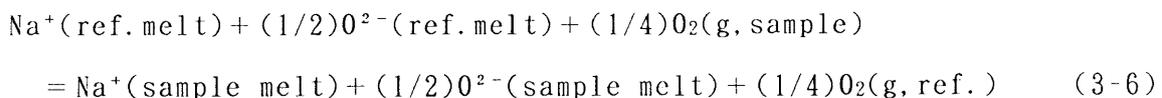
β"-Al₂O₃ - 試料極側の融体界面：



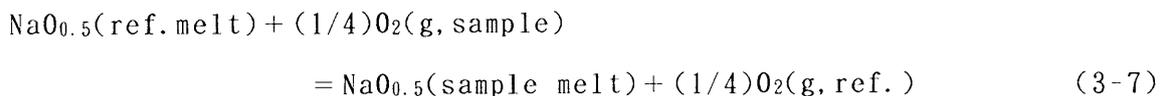
試料極側のガス - 融体界面：



したがって、閉回路電池反応は、



あるいは、



となる。式(3-7)の自由エネルギー変化ΔG₍₃₋₇₎は、

$$\Delta G_{(3-7)} = (\mu_{Na_{0.5}} - \mu_{Na_{0.5}^*}) + (1/4)(\mu_{O_2^*} - \mu_{O_2})$$

$$= R T \ln(a_{\text{NaO}_{0.5}} / a_{\text{NaO}_{0.5}}^*) + (R T / 4) \ln(p_{\text{O}_2}^* / p_{\text{O}_2}) \quad (3-8)$$

で表される。ここで、 $\mu_{\text{NaO}_{0.5}}$ および μ_{O_2} はそれぞれ、 $\text{NaO}_{0.5}(\text{l})$ および $\text{O}_2(\text{g})$ の化学ポテンシャル、 T は絶対温度、 R は気体定数を表す。*印を付した記号は参照極側での、ついていないものは試料極側での値を表す。電池の起電力 E と

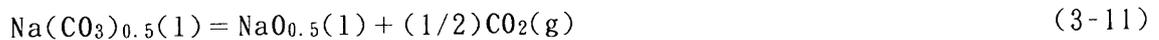
$\Delta G_{(3-7)}$ の間には、 F をファラデー定数とすると、次の関係、

$$E = - \Delta G_{(3-7)} / F \quad (3-9)$$

があるので、試料融体中の $\text{NaO}_{0.5}$ の活量 $a_{\text{NaO}_{0.5}}$ は次式で表される。

$$\ln a_{\text{NaO}_{0.5}} = - F E / (R T) + \ln a_{\text{NaO}_{0.5}}^* + (1/4) \ln(p_{\text{O}_2} / p_{\text{O}_2}^*) \quad (3-10)$$

試料極側では次の平衡、



$$\Delta G^\circ_{(3-11)} / J = 155685 - 63.85 T \quad (3-12)$$

も成立しているので、この関係を式(3-10)に代入すると、

$$\begin{aligned} \ln a_{\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}} = & (\Delta G^\circ_{(3-11)} - F E) / (R T) + \ln a_{\text{NaO}_{0.5}}^* \\ & + (1/4) \ln(p_{\text{O}_2} / p_{\text{O}_2}^*) + (1/2) \ln(p_{\text{CO}_2}) \end{aligned} \quad (3-13)$$

が得られ、これより $\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}$ の活量を求めることができる。

山口ら⁽¹⁷⁾は β -アルミナ固体電解質を用いて、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系融体中の Na_2O の活量を測定するにあたり、参照極側にモル比で $0.395\text{Na}_2\text{O}-0.526\text{SiO}_2-0.079\text{Fe}_2\text{O}_3$ 融体を用い、1673K以上まで正常に作動することを報告している。本研究においても、彼らと同一組成の融体を参照融体として用いた。参照融体中の $a_{\text{NaO}_{0.5}}^*$ は、試料極側に純粋な Na_2CO_3 を用い、 $a_{\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}} = 1$ とすることにより式(3-13)から求めることができる。

3-2-2 試料の調製

(1) 参照融体の調製

443Kで1.21Ms(14d)以上乾燥させた特級試薬の Na_2CO_3 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 をモル分率で $0.395:0.526:0.079$ になるように精密に秤量し、十分に混合した。この混合粉体をPt坩堝に入れて、Ar気流中において、973~1073Kで10.8ks(3h)穏やかに反応を進行させた後、1473Kまで昇温して融解し、7.2ks(2h)保持した。次いでこの融体を取り出して水冷銅鑄型に流し込み急冷、ガラス化させた。これを粉砕し、再度1473~1523K、Ar-20.6% O_2 混合ガス雰囲気下で7.2ks(2h)溶解し、試料

の均一化と気相との平衡を図った後、再び急冷凝固、粉碎して参照融体として測定に供した。

(2) 試料融体の調製

NaO_{0.5}-CO₂-AsO_{2.5}系試料融体の作成には、特級試薬のNa₂CO₃とNa₂HAsO₄・7H₂Oを用いた。Na₂HAsO₄・7H₂Oは $N = 0.667$ に相当するので、Na₂CO₃と混合することにより N が $0.667 \sim 1$ までの種々の組成の試料を得ることが出来る。Na₂HAsO₄・7H₂Oは、約393Kで融解し、約523Kで脱水反応によりNa₄As₂O₇の白色粉末になる性質がある⁽¹⁸⁾。 $N \leq 0.85$ のAs含有量の多いスラグ組成では、多量のNa₂HAsO₄・7H₂Oを必要とするので、激しい脱水反応による突沸の可能性がある。坩堝内での突沸を防ぐために、まずNa₂CO₃とNa₂HAsO₄・7H₂Oを所定量秤りとりてビーカー内で加熱し、約373Kに達したならば、均質な溶液となるように少量の純水を加え、攪はんしながら水分を蒸発させてゲル状にした後、Pt坩堝に移した。As含有量の少ないスラグ組成 ($N > 0.85$) では、このような操作を行なうことなく、Na₂CO₃とNa₂HAsO₄・7H₂Oを所定量秤りとり、混合後、そのままPt坩堝に移した。

試料の入ったPt坩堝を電気炉内にセットし、Arガス雰囲気中で完全に脱水するために473Kで10.8ks(3h)、急激なCO₂の放出による試料のふきこぼれを防ぐため973Kで7.2ks(2h)、さらに1523Kで攪拌後7.2ks(2h)以上保持して予備溶製した試料を用いた。

3-2-3 実験装置および手順

本研究で使用した電池の構造をFig. 3-1に示す。この電池は、 β "-アルミナ固体電解質の内側にいれた参照融体と外側の試料融体とを、異なる雰囲気中に制御することが可能な構造となっている。両極のPtリード線は、その先端をリング状に細工し、そこに融体の膜を張らせることにより、気相との平衡を促進させた。参照融体を入れた β "-アルミナ一端閉管(日本特殊陶業社製： $\phi 16 \times \phi 13 \times 120$ mm)をアルミナ管($\phi 13 \times \phi 9 \times 50$ mm)にアルミナセメントで固定する。この内部に取り付けた細いアルミナ管($\phi 3 \times \phi 1.2 \times 600$ mm)に $\phi 0.5$ mmのPt線を通し、その下端に $\phi 0.8$ mmのPtリングを溶接して、参照極側のPt電極とした。試料極側は、Pt-Pt・13%Rh熱電対の先端に参照極側と同じPtリングを溶接して

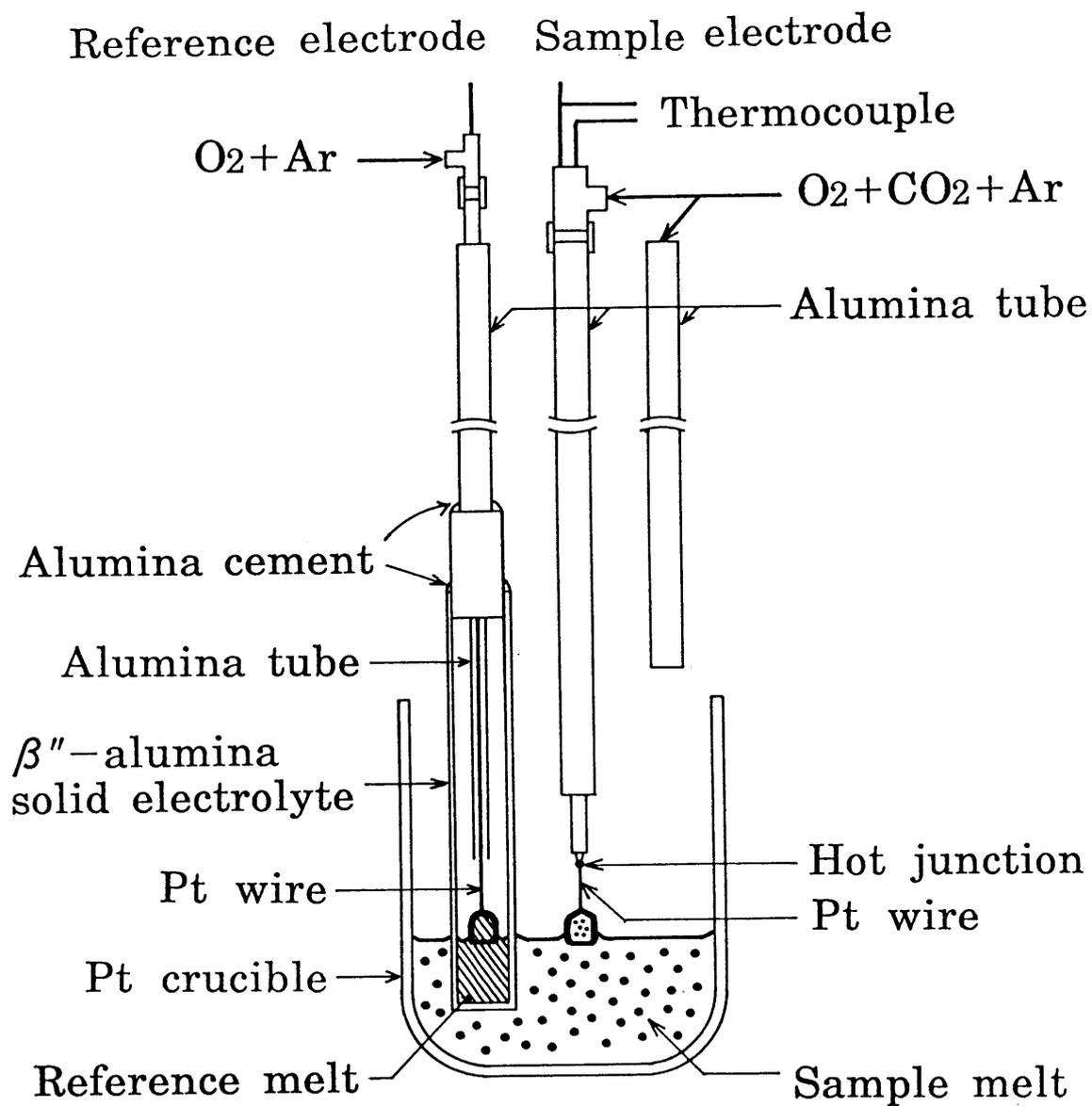


Fig. 3-1 Schematic diagram of the galvanic cell.

電極とし、リード線と熱電対を共用した。

炉には、複らせん型SiC抵抗炉を使用して炉電源からの誘導の影響を防止し、PID自動温度調節器を用いて、炉均熱部を $\pm 0.5\text{K}$ 以内に制御した。試料融体側には $P_{\text{O}_2} = 0.02\text{MPa}$ 一定で種々の CO_2 分圧を有する $\text{O}_2 + \text{CO}_2 + \text{Ar}$ 混合ガスを総量で $5 \times 10^{-6}\text{Nm}^3/\text{s}$ ($300\text{Ncm}^3/\text{min}$)の流量で、参照極側にはAr-20.6% O_2 混合ガスを $5 \times 10^{-7}\text{Nm}^3/\text{s}$ ($30\text{Ncm}^3/\text{min}$)の流量で供給した。

測定は、 $1423 \sim 1523\text{K}$ 、 $P_{\text{O}_2} = 0.02\text{MPa}$ 、 $P_{\text{CO}_2} = 0.08 \sim 0.001\text{MPa}$ の範囲で行った。まず、電池の試料極側の CO_2 分圧を一定に保ち、 1423 、 1473 、 1523K の順に昇温して各温度における起電力を測定し（昇温法）、引き続いて今度は逆に順次降温して同様に起電力を測定して（降温法）、同一の温度で同じ値が得られるかどうかを確認した。さらに、 CO_2 分圧を種々変化させて、同様の手順で測定を繰り返した。起電力はmVメータ（東亜電波、HM-18E、入力インピーダンス： $10^{10}\Omega$ 以上）で測定した。

3-2-4 実験結果および考察

(1) 起電力および温度の経時変化

電池の起電力および温度の経時変化の一例をFig. 3-2に示す。温度は常に 1K の範囲内で安定し、設定温度を変えても、約 3.6ks （ 1h ）で安定になることが分かる。起電力は温度や P_{CO_2} を変えることにより大きく変化するが、その後次第に安定化していく。起電力の値が 3.6ks （ 1h ）以上 1mV 以内で一定であることを確かめて平衡起電力とした。

(2) β'' -アルミナの安定性と蒸発によるスラグ組成の変化

β'' -アルミナは使用した試料融体に対して N が大きい（ $N \geq 0.80$ ）組成ではきわめて安定であり、 1.21Ms （ 14d ）以上にわたり測定が可能であった。このような長時間にわたる測定では、時間の経過にともない、スラグ成分の蒸発による組成変化が起こるおそれがある。そこで、 CO_2 分圧や温度を順次変えて行う一連の測定の終了後、再び最初の温度および CO_2 分圧の条件に戻し起電力を再測定したところ、最初に得られた起電力の値とほとんど同じ値が測定された。また、実験終了後の試料融体を採取し、化学分析により組成を決定したところ、起電

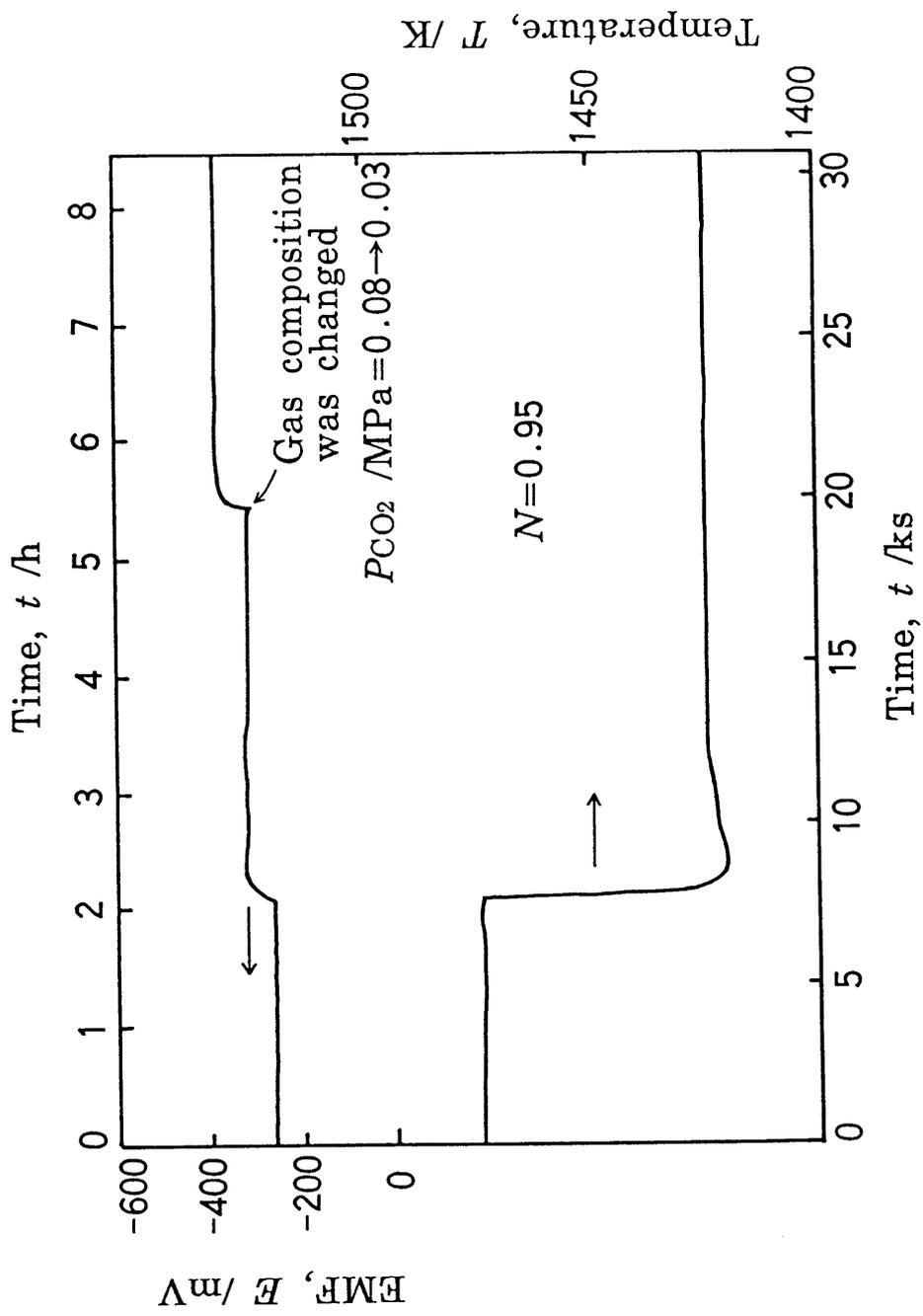


Fig. 3-2 Time dependence of electromotive force and temperature of the cell on changing gas composition and set point of temperature controller.

力測定前後の組成は、 N で比較して高々0.5%の違いしかなかった。以上の結果から、測定中のスラグ組成の変化はきわめて小さく、少なくとも起電力測定にはほとんど影響を及ぼさない程度であったと考えられる。

$N = 0.70$ および 0.73 の測定では、試料融体により β "-アルミナが侵食を受け穴が開き、試料融体と参照融体が混合してしまったため測定を断念した。

(3) 参照融体中の $\text{NaO}_{0.5}(1)$ の活量

参照融体中の $a_{\text{NaO}_{0.5}^*}$ の測定は、試料極側に純粋な Na_2CO_3 融体を用いて行った。温度を 1473K 以上にするると Na_2CO_3 によりPt坩堝が侵されるため、 $1223\sim 1473\text{K}$ の温度範囲で測定した。結果をFig. 3-3に示す。図中の白抜きの記号は昇温法により、黒塗りの記号は降温法により得られた値である。測定条件の違いにも関わらず、得られた結果はすべて同一直線上に乗っている。そこですべてのデータを最小自乗法により直線回帰し、次式を得た。

$$\log a_{\text{NaO}_{0.5}^*} = -(9541.8/T) + 0.1429 \quad (1223\sim 1473\text{K}) \quad (3-14)$$

以後の実験結果の解析に使用する参照融体中の $a_{\text{NaO}_{0.5}^*}$ の値としては式(3-14)から計算される値を利用した。

同図中の一点鎖線は、山口ら⁽¹⁷⁾が同一組成の融体を用いて測定した結果である。彼らの結果は、本研究とくらべ若干低い値となっているが、その差は $\log a_{\text{NaO}_{0.5}^*}$ にして高々0.2程度である。

(4) $\text{NaO}_{0.5}(1)$ の活量

$a_{\text{NaO}_{0.5}}$ とスラグ組成 N との関係をFig. 3-4~3-6に示す。図中、 $N = 1$ における各点だけは実測値ではなく、式(3-11)の平衡関係から $a_{\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}} = 1$ として求めた計算値である。各温度における図に共通して、 $a_{\text{NaO}_{0.5}}$ は CO_2 分圧に依存して大きく変化することがわかる。また、 CO_2 分圧が一定の場合、 N の減少にともない、 $a_{\text{NaO}_{0.5}}$ はなだらかに減少する。

$\text{As}_2\text{O}_5-(\text{Na}_2\text{O})_3\cdot\text{As}_2\text{O}_5$ 系状態図⁽⁹⁾をFig. 3-7に示す。これによると、 $N = 0.75$ の組成は固体の化合物である Na_3AsO_4 ($3\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{As}_2\text{O}_5$, 融点 1533K)に相当する。したがって、本実験温度で、 $N > 0.75$ のある組成範囲には固液共存の領域が存在し、この範囲では CO_2 分圧が一定ならば $a_{\text{NaO}_{0.5}}$ は組成 N に対して一定の値をもつはず

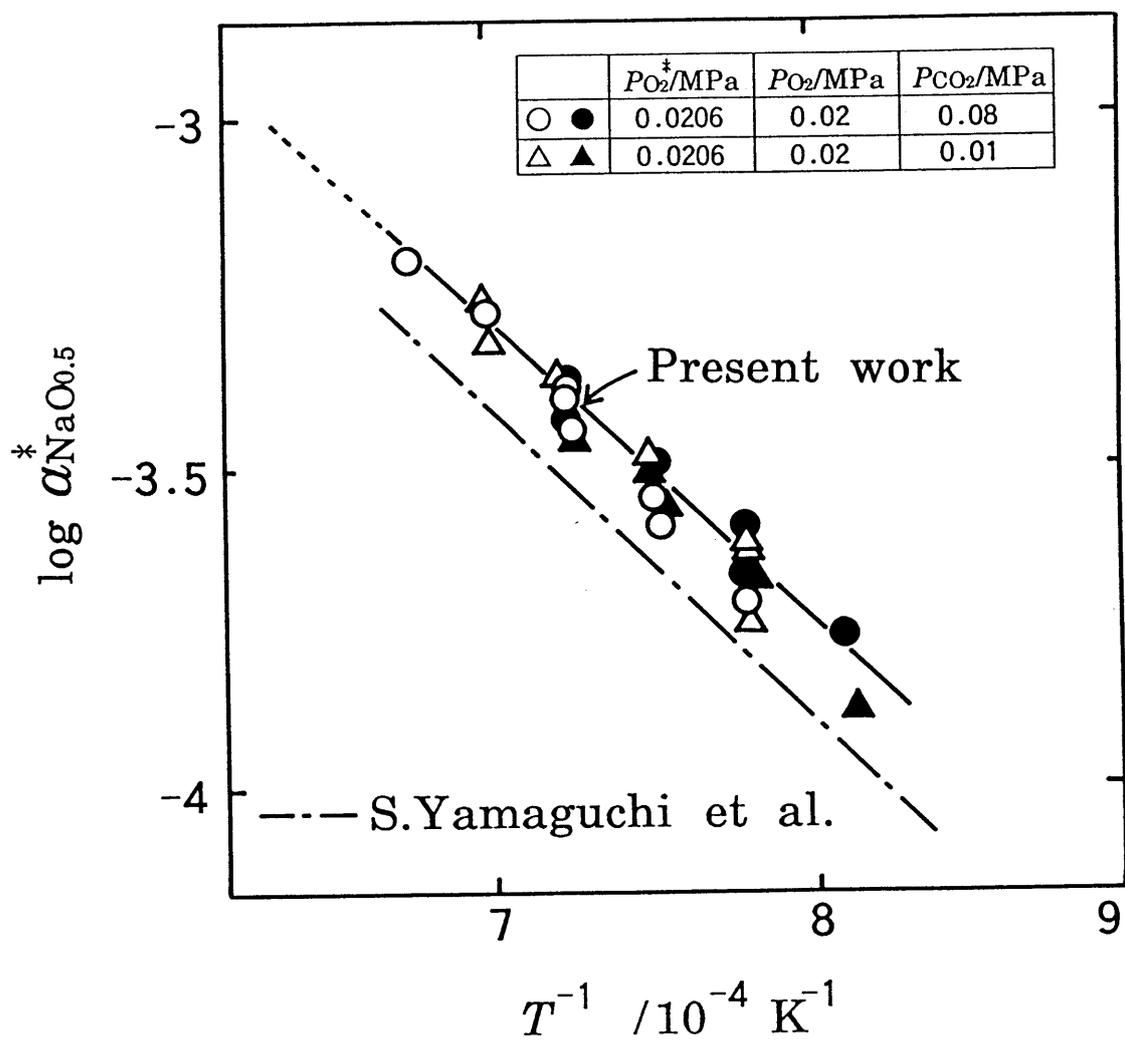


Fig. 3-3 Relation between the activity of $\text{NaO}_{0.5}(\text{l})$ in the reference melt and reciprocal temperature.

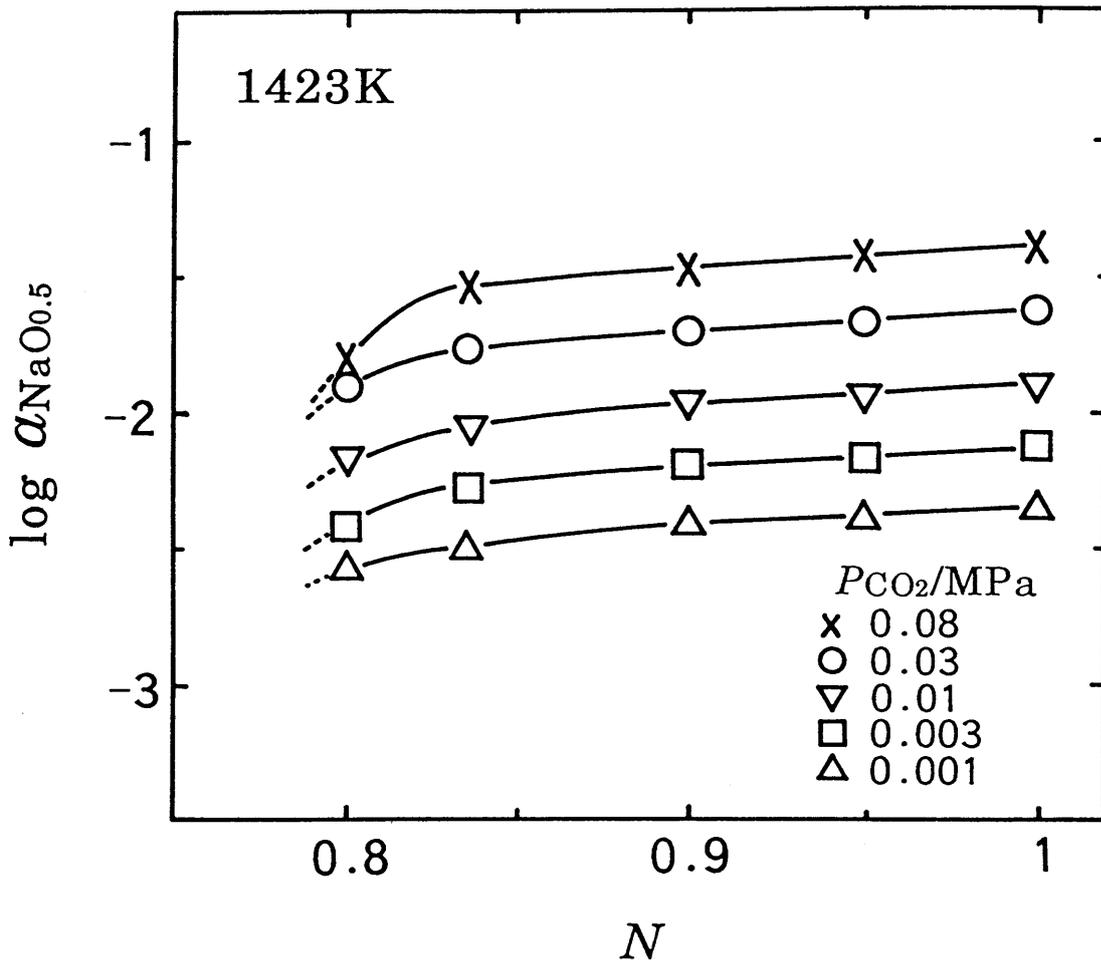


Fig. 3-4 Composition dependence of the activity of $\text{NaO}_{0.5}(\text{l})$ in $\text{NaO}_{0.5}-\text{CO}_2-\text{AsO}_{2.5}$ melts at 1423K.

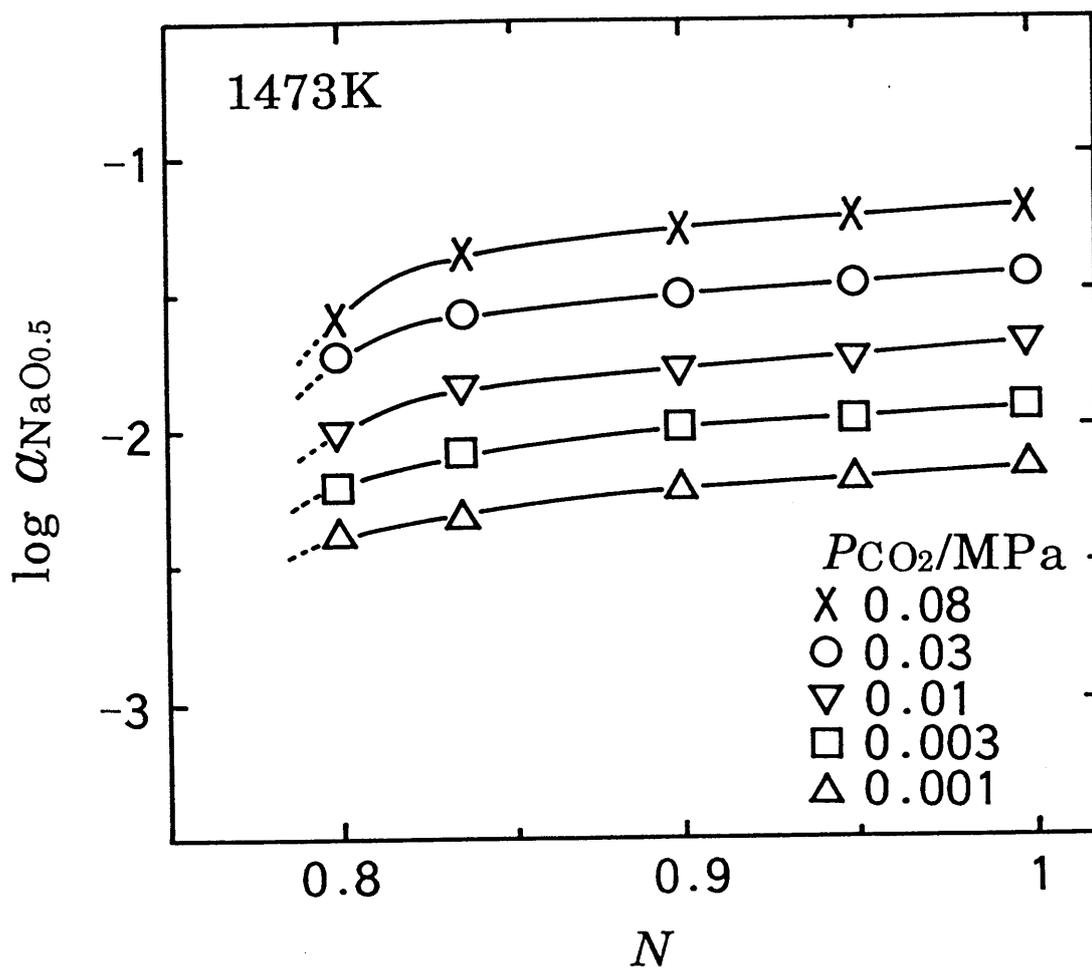


Fig. 3-5 Composition dependence of the activity of $\text{NaO}_{0.5}(\text{l})$ in $\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-AsO}_{2.5}$ melts at 1473K.

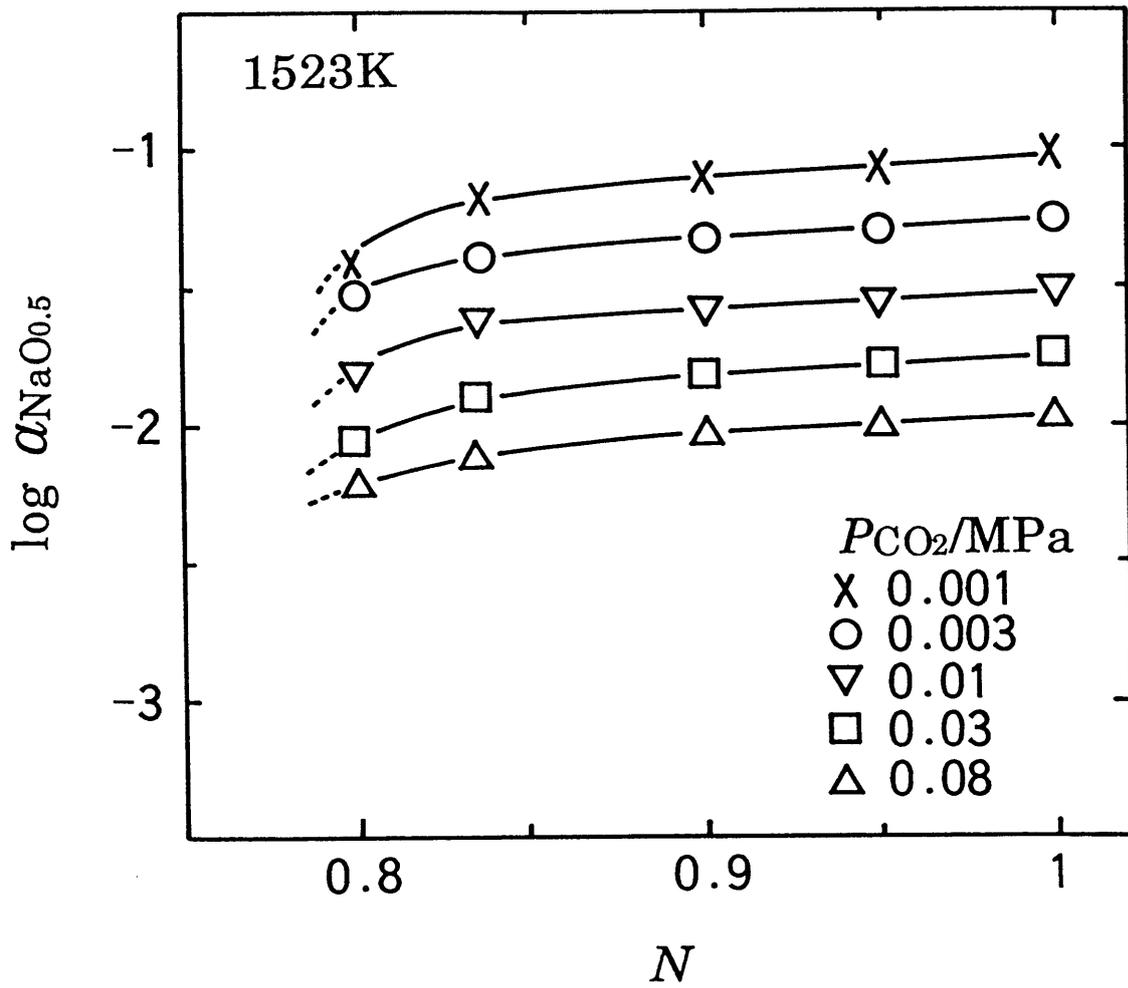


Fig. 3-6 Composition dependence of the activity of $\text{NaO}_{0.5}(\text{l})$ in $\text{NaO}_{0.5}-\text{CO}_2-\text{AsO}_{2.5}$ melts at 1523K.

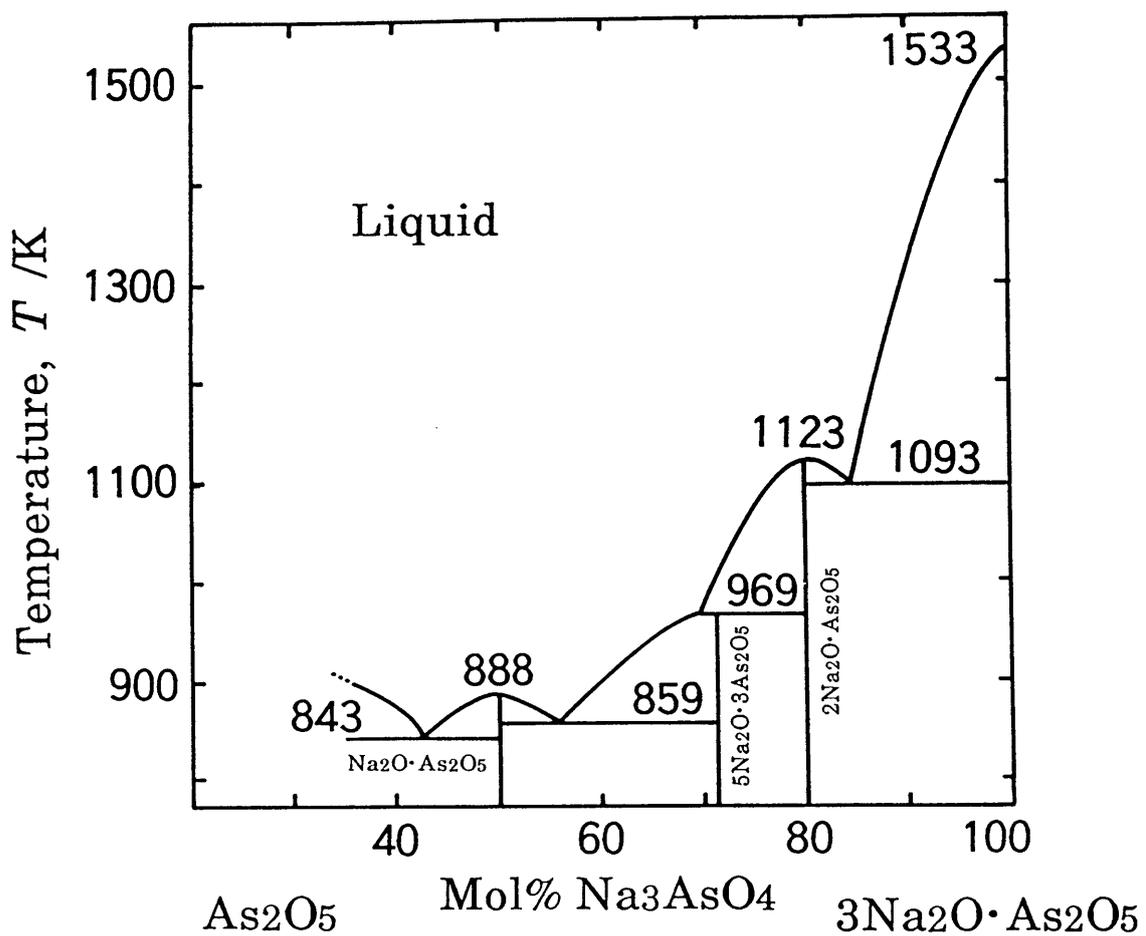
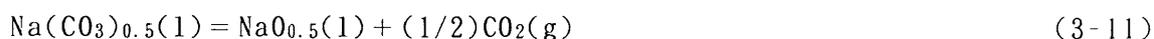


Fig. 3-7 Phase diagram of the As_2O_5 - $3\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{As}_2\text{O}_5$ system⁽³⁾.

である。しかし、 $N \geq 0.8$ の組成範囲では $a_{\text{NaO}_{0.5}}$ は組成 N に対して依存性がある。したがって、固液共存域は1523Kにおいて $0.75 < N < 0.8$ の組成範囲にあると推定されるので、この組成においても起電力測定を試みた。しかし、 β -アルミナの侵食および蒸発による組成変化が認められなかったにもかかわらず、測定時間の経過とともに起電力が低下し、平衡値を得るには至らなかったため、本実験では固液共存の範囲を決定することはできなかった。

Fig. 3-4~3-6に示した結果を、 N をパラメータにして、 CO_2 分圧依存性として示すとFig. 3-8~3-10のようになる。図中の破線は式(3-11)の平衡関係より、 $a_{\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}} = 1$ として計算した $a_{\text{NaO}_{0.5}}$ の値である。 $N = 0.836 \sim 0.95$ では、ほぼその破線に等しい勾配をもっている。これに対して、 $N = 0.80$ の場合には、 CO_2 分圧の低い部分で、 $\log a_{\text{NaO}_{0.5}}$ の直線関係からの下方への逸脱が顕著となる傾向が認められる。これは、 CO_2 分圧が低くなると、



による $\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}$ の熱分解反応が促進され、 $a_{\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}}$ の値が小さくなる (Fig. 3-12~3-14を参照) ためであると考えられる。

次に $a_{\text{NaO}_{0.5}}$ に及ぼす温度の影響を、 $P_{\text{CO}_2} = 0.01\text{MPa}$ の場合を例にとり、Fig. 3-11に示す。いずれの組成においても、温度の上昇と共に $a_{\text{NaO}_{0.5}}$ は増大する。その勾配は純粋な Na_2CO_3 の分解反応、式(3-11)に相当する破線に近い勾配となっている。

(5) $\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{l})$ の活量

$a_{\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}}$ とスラグ組成 N との関係をFig. 3-12~3-14に示す。 N が1から0.836までの組成範囲では $a_{\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}}$ は緩やかな傾きをもって直線的に減少し、 CO_2 分圧および温度の依存性はほとんど認められない。しかし、 $N = 0.80$ の組成では、 CO_2 分圧依存性が現れ、 CO_2 分圧が低くなるほど、 $a_{\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}}$ は小さくなる。

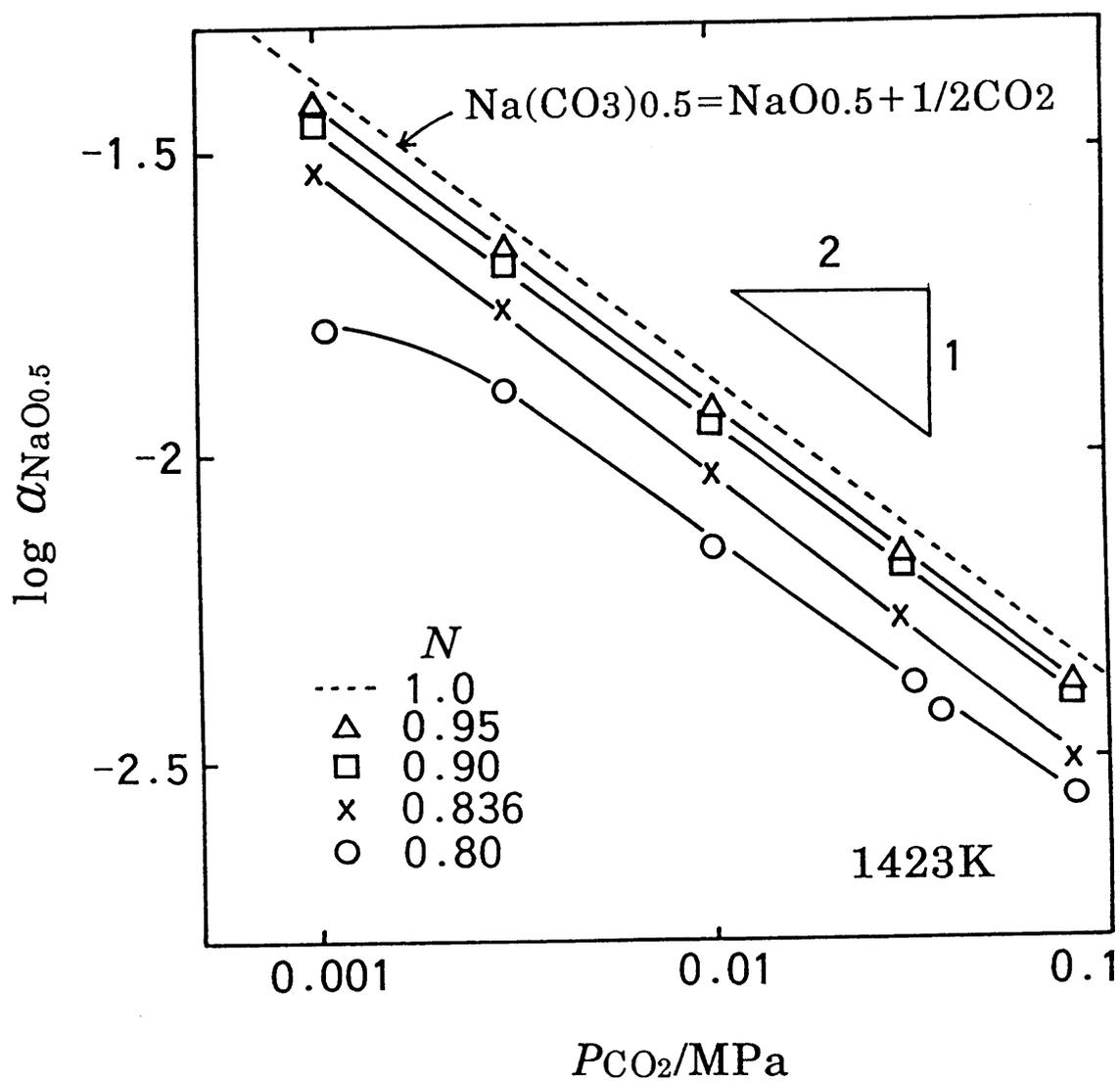


Fig. 3-8 Effect of partial pressure of CO_2 on the activity of $\text{NaO}_{0.5}(\text{l})$ in $\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-AsO}_{2.5}$ melts at 1423K.

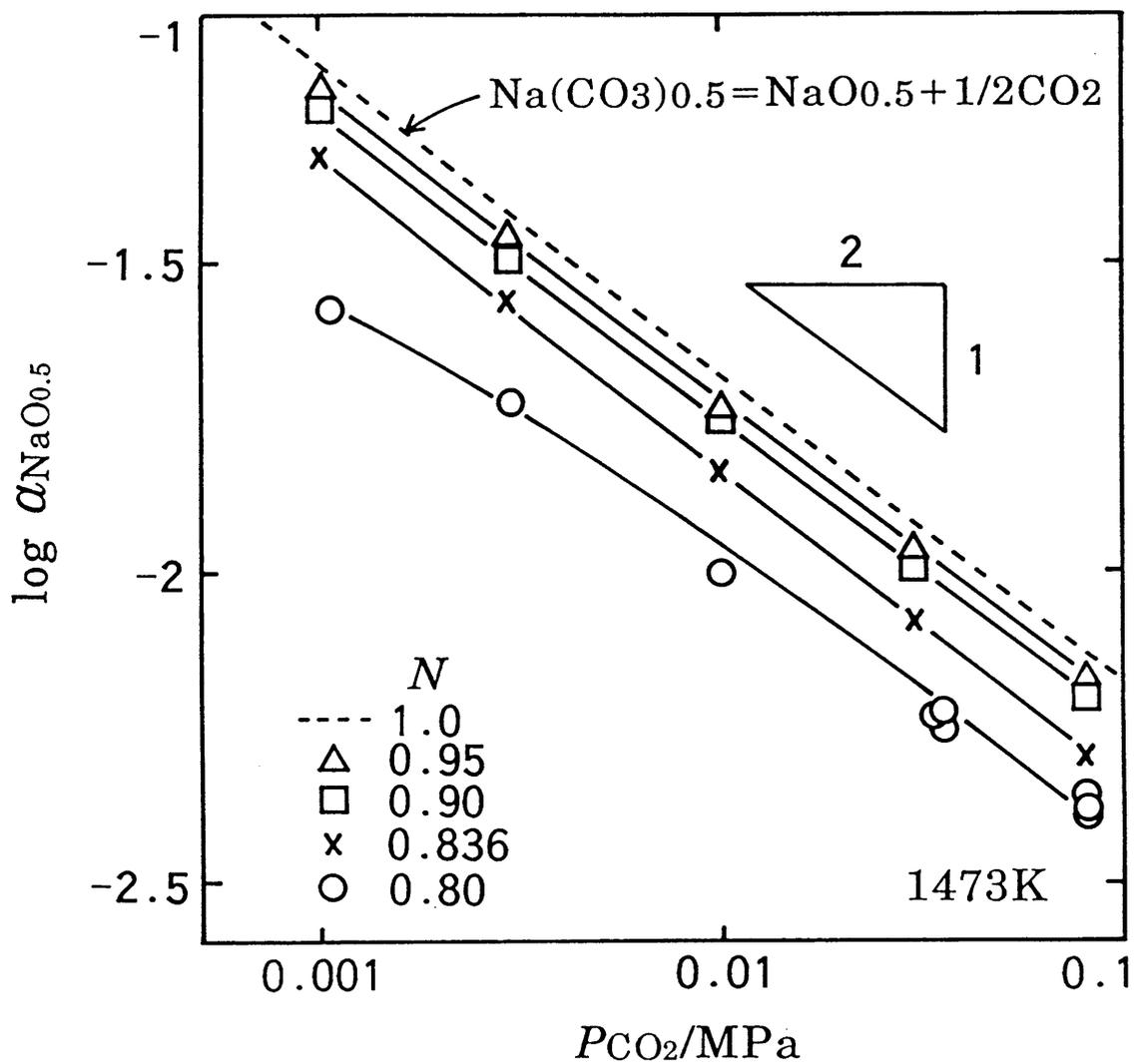


Fig. 3-9 Effect of partial pressure of CO_2 on the activity of $\text{NaO}_{0.5}(\text{l})$ in $\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-AsO}_{2.5}$ melts at 1473K.

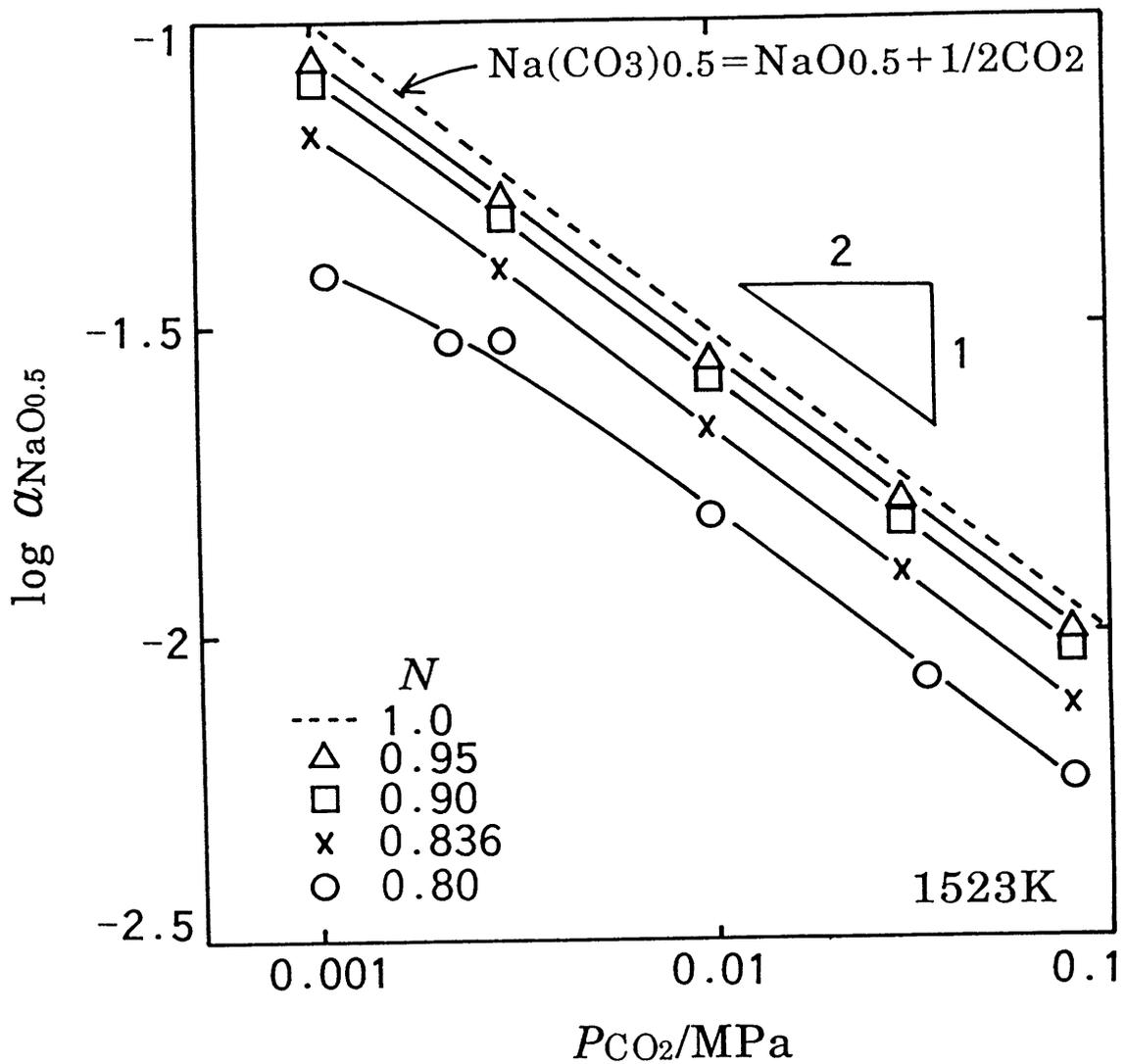


Fig. 3-10 Effect of partial pressure of CO₂ on the activity of NaO_{0.5}(l) in NaO_{0.5}-CO₂-AsO_{2.5} melts at 1523K.

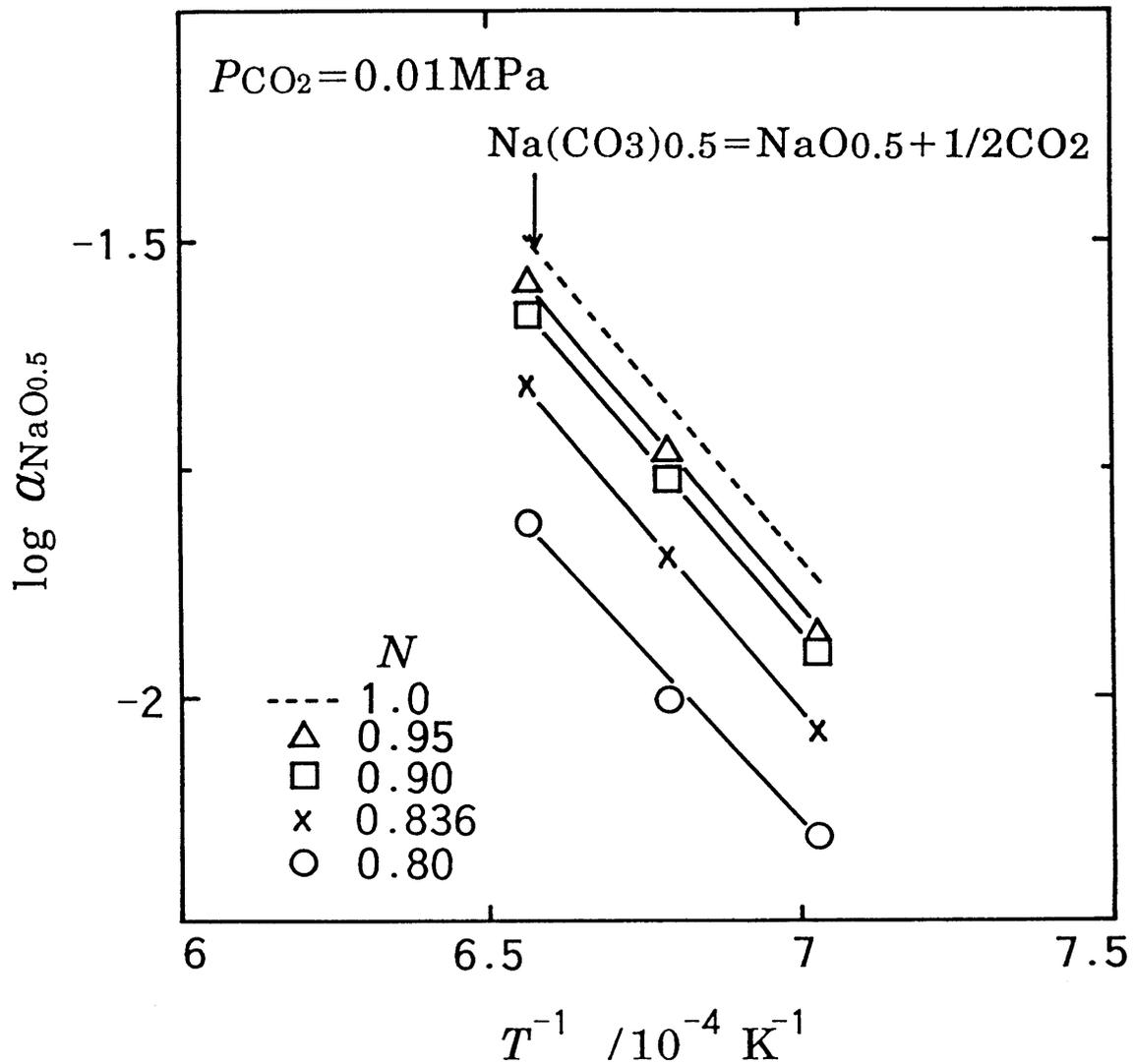


Fig. 3-11 Effect of temperature on the activity of $\text{NaO}_{0.5}(\text{l})$ in $\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-AsO}_{2.5}$ melts at $P_{\text{CO}_2} = 0.01 \text{ MPa}$.

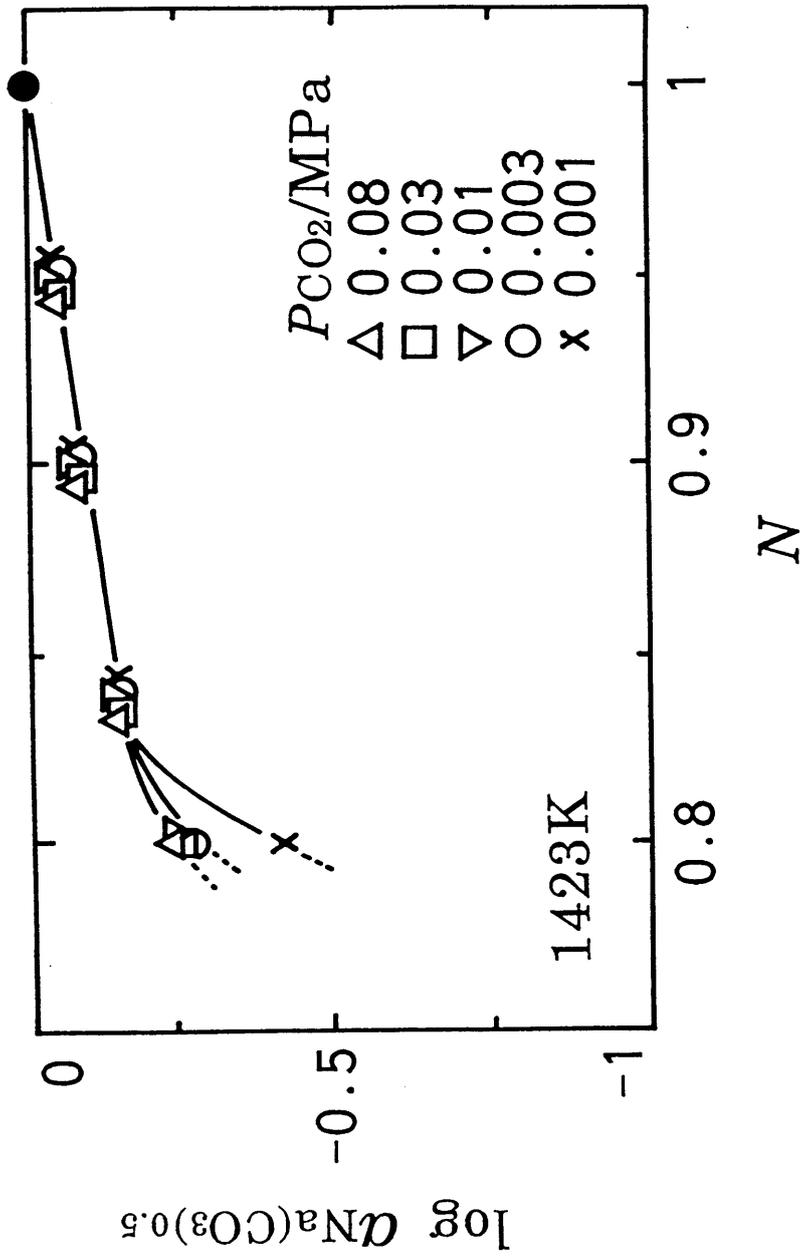


Fig. 3-12 Composition dependence of the activity of $\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{l})$ in $\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-AsO}_{2.5}$ melts at 1423K.

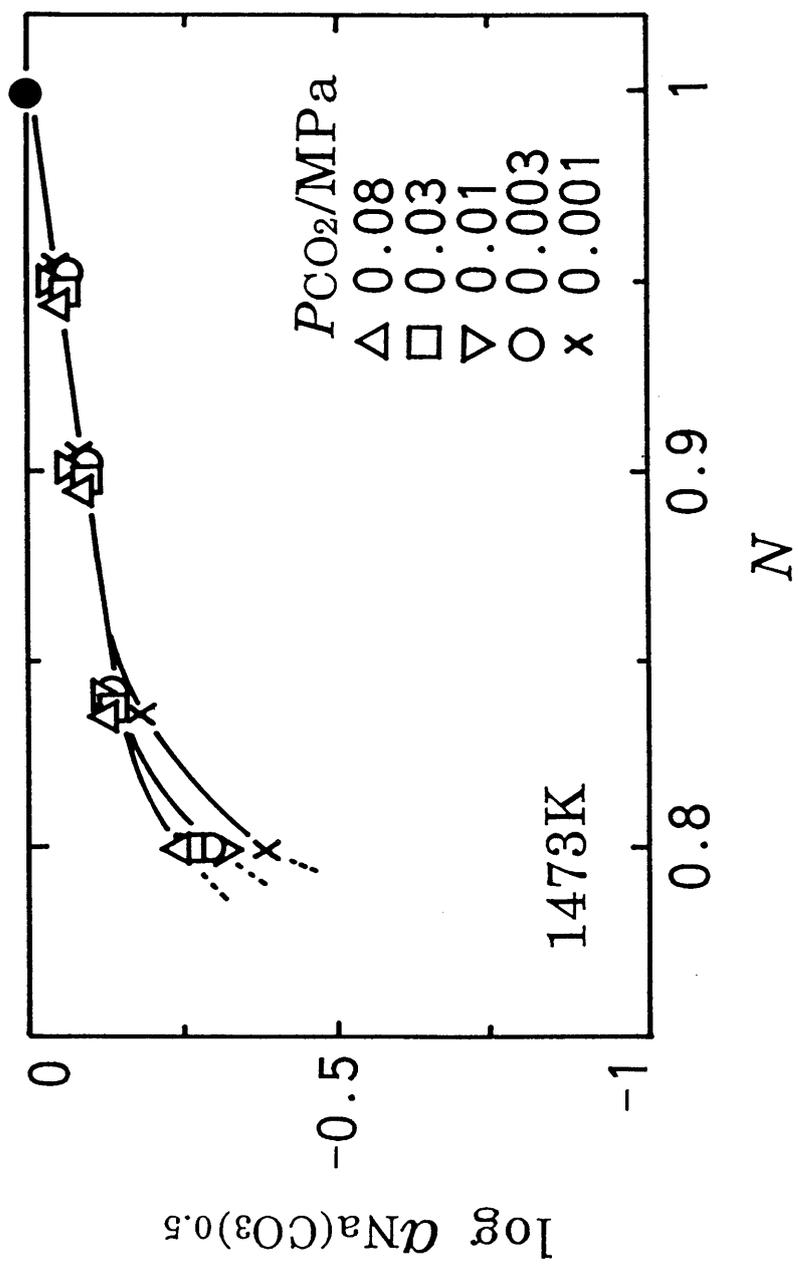


Fig. 3-13 Composition dependence of the activity of $\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{l})$ in $\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-AsO}_{2.5}$ melts at 1473K.

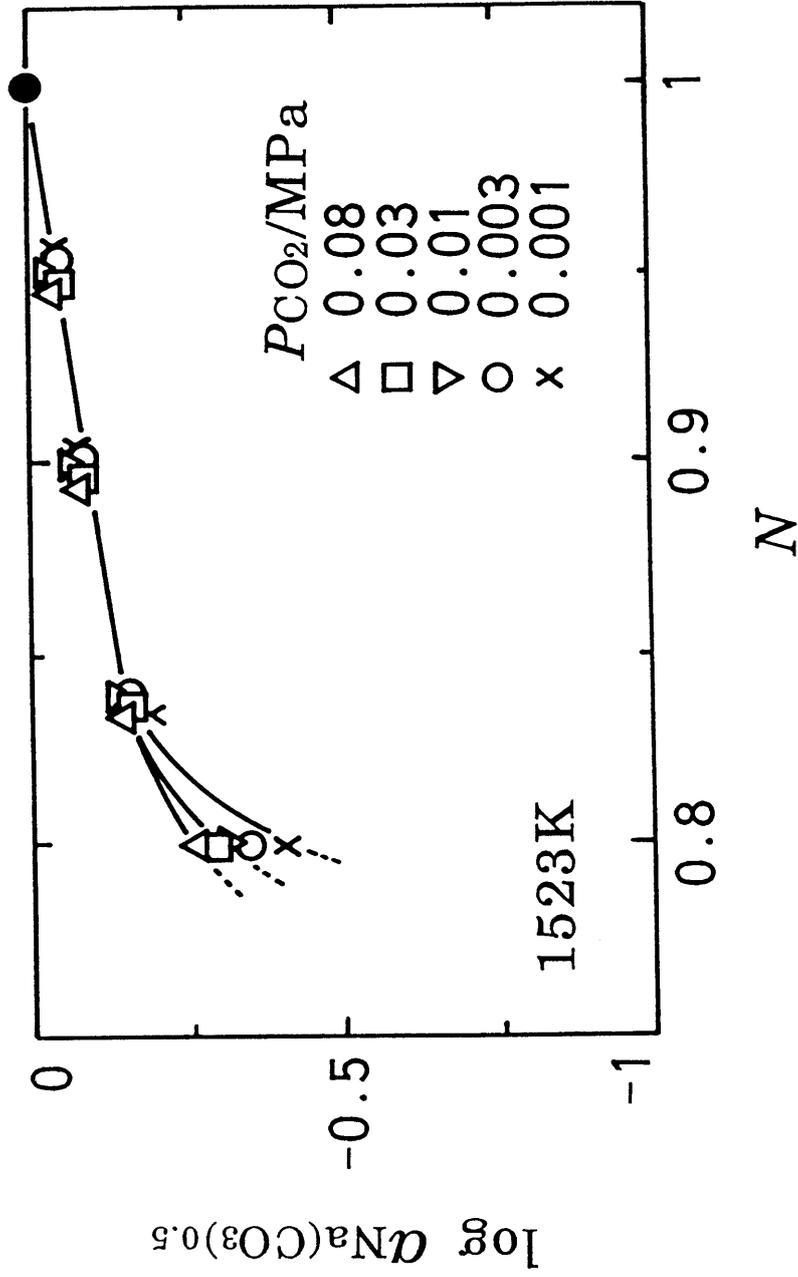


Fig. 3-14 Composition dependence of the activity of $\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{l})$ in $\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-AsO}_{2.5}$ melts at 1523K.

第3-3節 Na_{0.5}-As_{0.5}系スラグのCO₂溶解度とAsの賦存状態

Na_{0.5}-As_{0.5}系スラグのCO₂溶解度を、CO₂分圧、スラグ組成 N 、酸素分圧および温度の関数として求めた。Asは、条件によっては、本系スラグ中で5価以外に3価の状態が存在しうるので、それがCO₂溶解度、すなわち、スラグ組成に影響を及ぼす可能性がある。そのため、CO₂溶解度の測定と同時にAsのRedox比（ $n_{As^{3+}}/n_{As^{5+}}$ ）を測定した。その結果から、CO₂溶解度を支配する反応とスラグ融体中でのAsの賦存状態について考察した。

3-3-1 試料の調製

試料の調製法は、前節で述べた方法と同様であるので省略する。Asの含有量の少ないスラグ組成（ $N > 0.85$ ）ではアルミナ坩堝を使用した。As含有量の多いスラグ組成（ $N \leq 0.85$ ）ではアルミナ坩堝を使用するとスラグとアルミナ坩堝が反応して坩堝の侵食が起こったため、Pt坩堝を使用した。

3-3-2 実験装置および手順

実験装置をFig. 3-15に示す。温度制御にはプログラム式PID調節計を用いた。試料を入れた坩堝をSiC電気抵抗炉中の均熱帯の位置にセットする。急激なCO₂の放出による試料のふきこぼれを防ぐため、またスラグ中の水分を完全に除去するために、一旦973Kで7.2Ks(2h)保持した後、1523Kあるいは1423Kまで昇温し、それぞれの温度に保持した。最初にある程度Ar雰囲気中でCO₂を放出させた後、CO₂、CO、O₂とArを所定のCO₂分圧、酸素分圧となるように適宜混合し、内径4mmのアルミナ管を通して $1.67 \times 10^{-6} \text{Nm}^3/\text{s}$ (100Nml/min)の流量で試料に吹き付け、試料と気相とを平衡させた。一定時間ごとにステンレス棒を坩堝内部に挿入し、急冷付着させることにより試料を採取した。採取した試料については次の3種の分析を行った。

(1) 3価のAsの定量

3価のAsの定量にはKMnO₄酸化滴定法を適用した。試料の酸溶解時にAsのRedox比が変化しないような条件を確立するため、純度99.95%以上のAs₂O₃の試薬を用

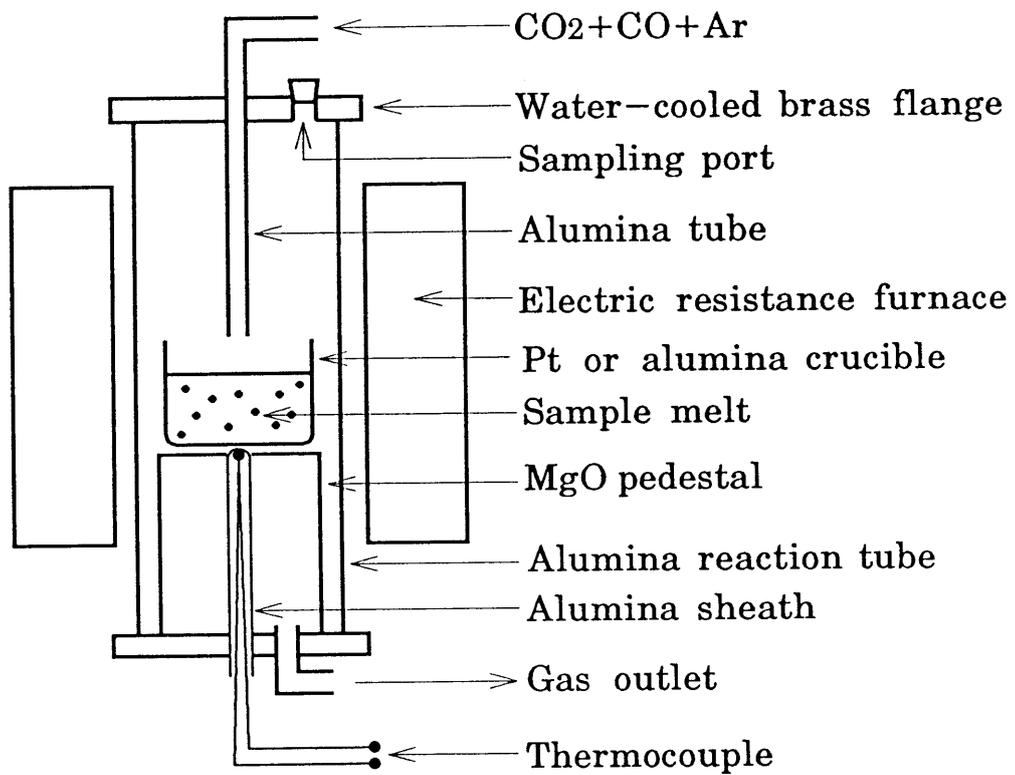


Fig. 3-15 Experimental apparatus for the measurement of CO₂ solubility.

いて定量操作を行った。As₂O₃は酸性溶液では完全には溶解しなかったため、NaOH水溶液を用いて溶解した後、HClを添加して酸性溶液として滴定した。滴定は、大気中、室温にて行なった。この方法で、3価のAsは、相対誤差±3%以内で定量できることを確認した。

(2) CO₂の定量

CO₂の定量は、B₂O₃融解電量滴定法⁽¹⁹⁾により行なった。採取した試料をムライト製のボートに入れ、B₂O₃を加えて、1223Kで熔融した。これにより、試料中に炭酸イオン(CO₃²⁻)の形で吸収されている弱酸のCO₂を気体として追いだし、電量滴定分析装置(クーロマチック C)を用いて定量した。あらかじめ分析精度を確かめるために、純粋なNa₂CO₃を用いて同様の操作を行い、相対誤差±5%以内で定量できることを確認した。

(3) Naと全Asの定量

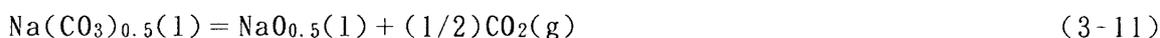
試料を長時間熔融状態で保持している間に、スラグ成分の蒸発損失が起こり、スラグ組成が変動する可能性のあることが予測された。そこで、各採取試料についてNaおよび全Asの原子吸光分析を行い、実験後のスラグ組成を決定した。

3-3-3 実験結果および考察

(1) CO₂溶解量の経時変化

CO₂溶解量、全Asのうちの3価のAsの割合 $\{ n_{As^{3+}} / (n_{As^{3+}} + n_{As^{5+}}) \}$ およびスラグ組成 N の経時変化の一例をFig. 3-16に示す。これは、初期スラグ組成 $N = 0.95$, $P_{CO_2} = 0.01\text{MPa}$, $P_{O_2} = 0.005\text{Pa}$ の条件下で測定したものである。初めから混合ガスを流すとスラグ中のCO₂が放出されにくく、平衡到達までに長時間を要することから、図に示すように、まずArガスのみを流し、CO₂をある程度放出させた後、所定の酸素分圧、CO₂分圧の混合ガスに切り替え、スラグ-気相間の平衡を図った。

実験初期にArガスのみを流している間はCO₂分圧、酸素分圧が共に低いため次のNa₂CO₃の熱分解反応



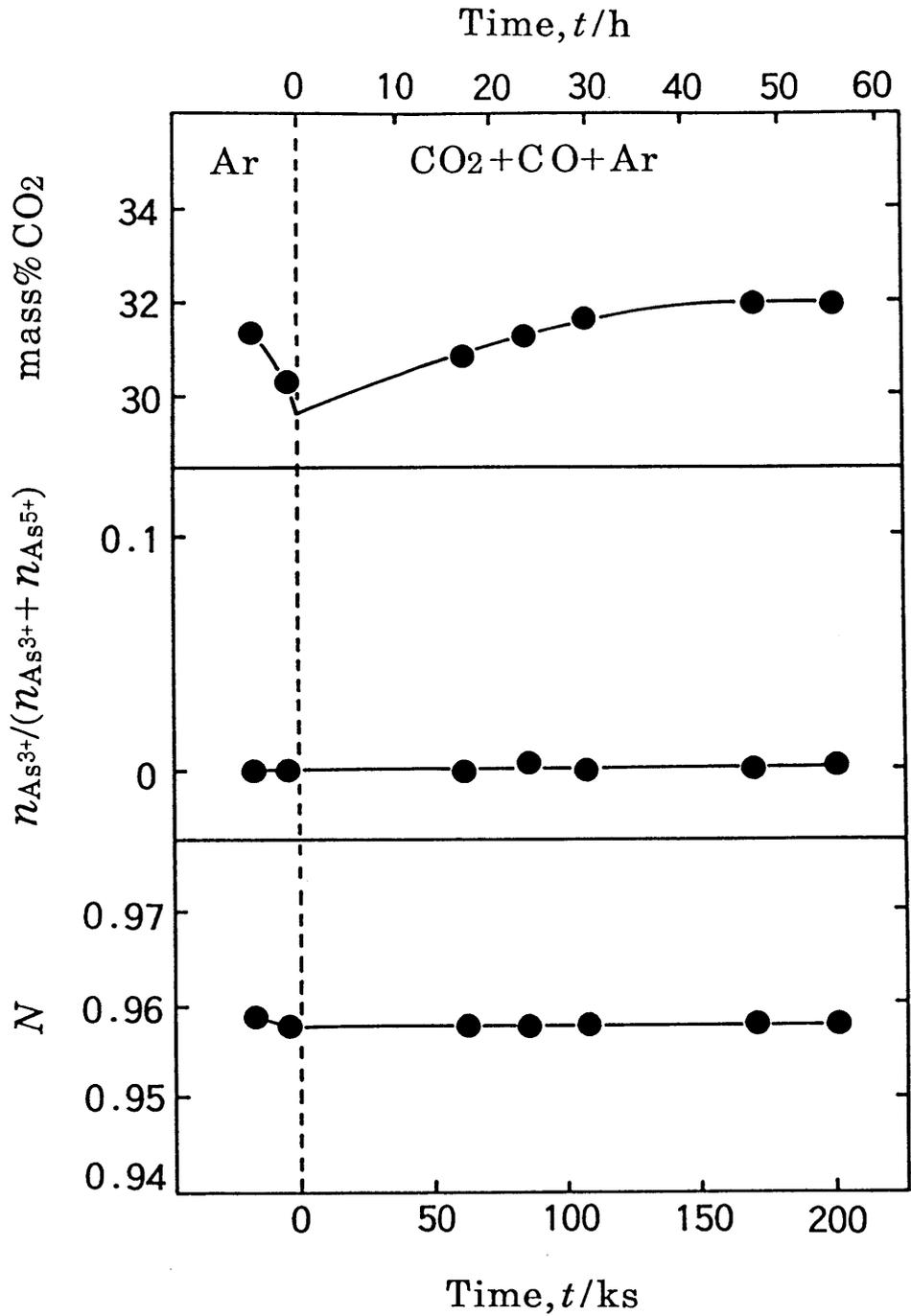
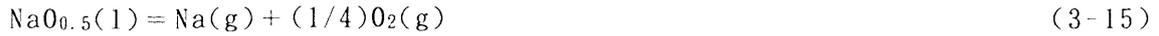


Fig. 3-16 Change with time of CO₂ content, molar ratio of As³⁺ to (As³⁺+As⁵⁺) and the slag composition N in NaO_{0.5}-CO₂- (AsO_{2.5}+AsO_{1.5}) melt at 1523K.

N	P_{CO_2}/MPa	P_{O_2}/Pa
0.95	0.01	0.005



がおこり、スラグ組成 N は初期組成よりやや小さくなる。

所定の混合ガスに切り替えると、図のように CO_2 溶解量が次第に増加し、約 170ks 後に一定値に達した。このときには、 $\{n_{\text{As}^{3+}} / (n_{\text{As}^{3+}} + n_{\text{As}^{5+}})\}$ の値およびスラグ組成 N は既に一定であるとみなすことができるので、170ks 以後のそれぞれの値を平衡値とした。この条件下では、3価の As はほとんど存在しない。Table 3-1 に平衡実験で得られたスラグ試料の化学組成を示す。

(2) Redox比とスラグ組成 N の関係

$\{n_{\text{As}^{3+}} / (n_{\text{As}^{3+}} + n_{\text{As}^{5+}})\}$ とスラグ組成 N の関係を酸素分圧と CO_2 分圧をパラメータにして Fig. 3-17 に示す。ただし、1523K、 $N = 0.80$ 、 $P_{\text{CO}_2} = 0.08\text{MPa}$ 、 $P_{\text{O}_2} = 0.005\text{Pa}$ の条件における測定値は (図中 \triangle)、後で述べるように、 CO_2 溶解量が増え続けるという現象がみられ平衡値ではない。ただし、 ∇ の値は平衡値である。この図から明らかなように、いずれの条件においてもスラグ中の 3 価の As は非常に少なく、As はほとんど 5 価で存在し、5 価の As は非常に安定であると考えられる。

(3) $\text{NaO}_{0.5}\text{-AsO}_{2.5}$ 系スラグの CO_2 溶解度と As の賦存状態

スラグの CO_2 溶解度を $\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-AsO}_{2.5}$ 三成分系状態図に示すと、Fig. 3-18 のようになる。いずれの酸素分圧、 CO_2 分圧についても測定点は Na_2CO_3 と Na_3AsO_4 を結んだ破線の近傍にあることから、As はスラグ中では AsO_4^{3-} の形で存在するものと考えられる。また、 $\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-AsO}_{2.5}$ 系スラグでは、Fig. 3-17 に示したように、本研究で採用したどのような実験条件下においても 3 価の As の割合が非常に小さく、5 価の As の還元反応はほとんど進行しないことから、 CO_2 溶解度は式 (3-16) と (3-17) の反応により決まるものと考えられる。



ただし、1523K、 $N = 0.80$ 、 $P_{\text{CO}_2} = 0.08\text{MPa}$ 、 $P_{\text{O}_2} = 0.005\text{Pa}$ の条件の場合のみ (図中 \triangle)、時間とともに矢印で示すように組成が Na_2CO_3 と Na_3AsO_4 を結んだ破線に沿って Na_2CO_3 の組成の方向に移動して、 CO_2 溶解量の増加が続き、スラグ組成

Table 3-1 Equilibrium composition of $\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-(AsO}_{1.5}\text{+AsO}_{2.5})$ melt.

1523K

$P_{\text{O}_2}/\text{Pa} = 0.005$

P_{CO_2} /MPa	Molar fraction			N	Molar ratio
	$\text{NaO}_{0.5}$	$\text{AsO}_{2.5}\text{+AsO}_{1.5}$	CO_2		$\frac{\text{As}^{3+}}{\text{As}^{3+}\text{+As}^{5+}}$
0.01	0.696	0.031	0.273	0.958	0.000
0.01	0.719	0.124	0.157	0.853	0.001
0.08	0.691	0.032	0.277	0.956	0.037
0.08	0.717	0.132	0.151	0.844	0.023

$P_{\text{O}_2}/\text{Pa} = 0.5$

0.01	0.720	0.195	0.085	0.787	0.001
0.08	0.725	0.185	0.090	0.796	0.000
0.08	0.679	0.041	0.280	0.943	0.000

1423 K

$P_{\text{O}_2}/\text{Pa} = 0.02$

0.01	0.667	0.040	0.293	0.943	0.000
0.01	0.721	0.109	0.170	0.869	0.000

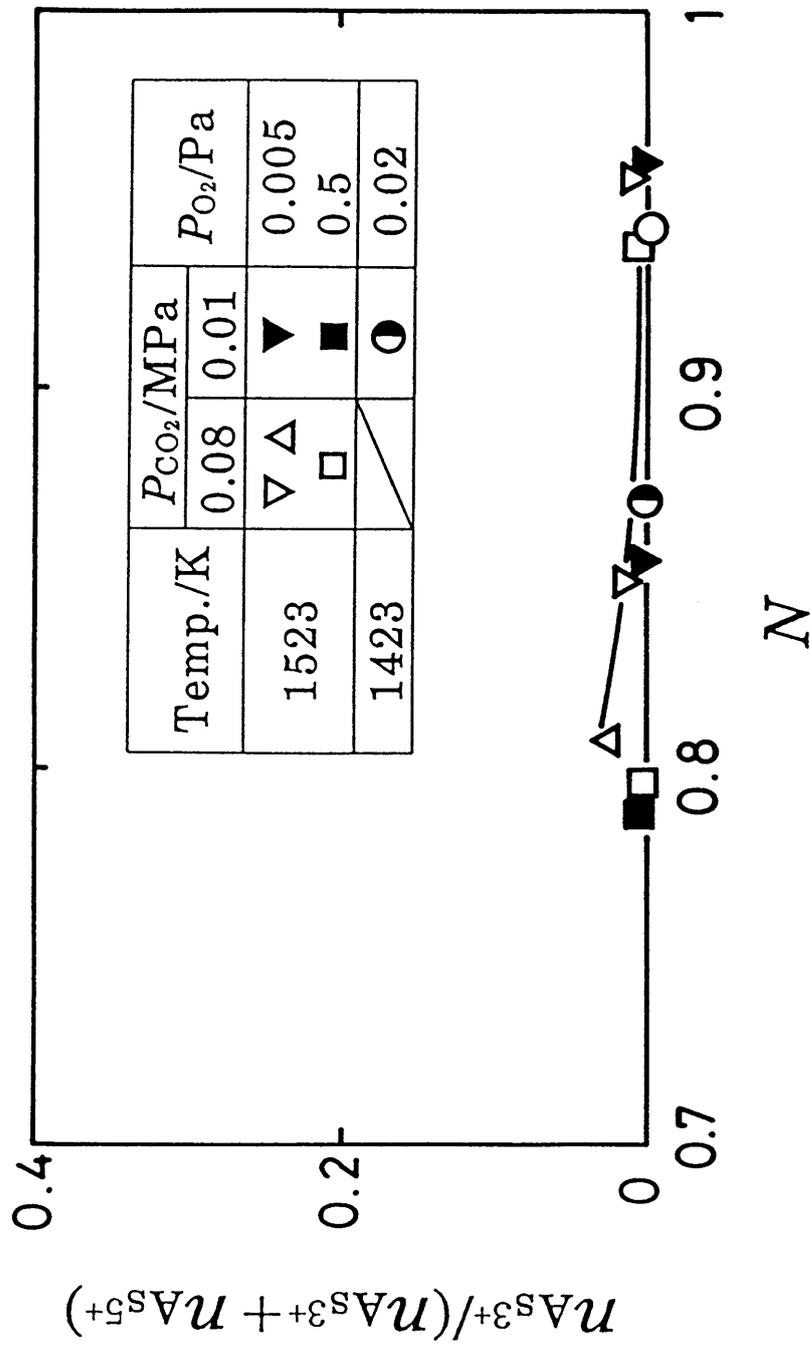


Fig. 3-17 Composition dependence of the molar ratio of As^{3+} to $(As^{3+} + As^{5+})$ in $NaO_{0.5}-CO_2-(AsO_{2.5} + AsO_{1.5})$ melts.

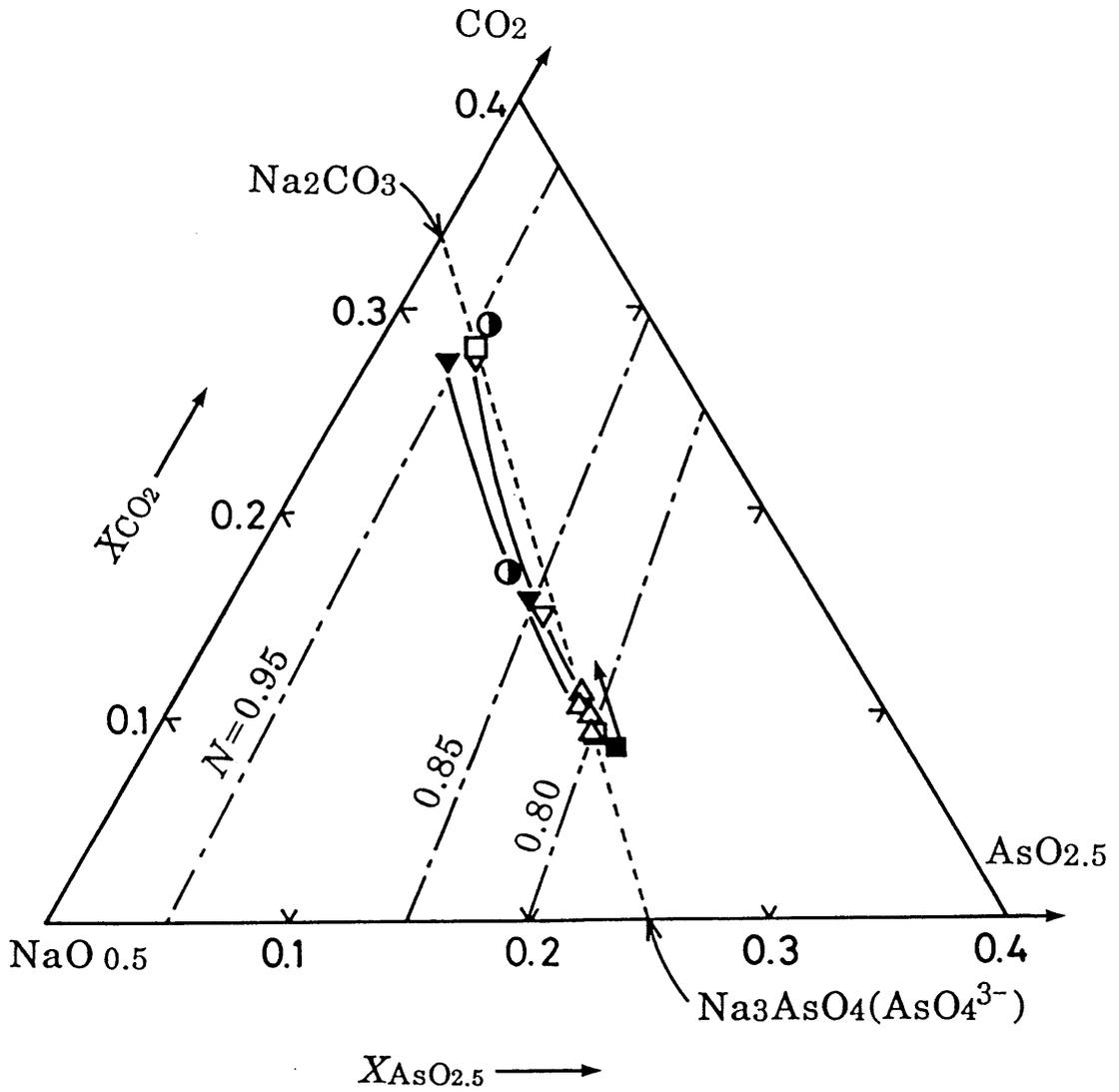
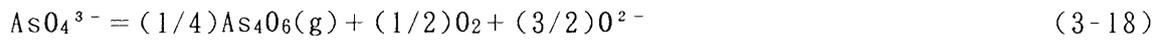


Fig. 3-18 Solubility of CO_2 in $\text{NaO}_{0.5}\text{-AsO}_{2.5}$ melts.

Temp./K	$P_{\text{CO}_2}/\text{MPa}$		P_{O_2}/Pa
	0.08	0.01	
1523	∇ Δ	\blacktriangledown	0.005
	\square	\blacksquare	0.5
1423		\bullet	0.02

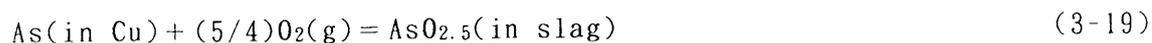
N が次第に大きくなった。この時の炉心管内壁に付着した蒸発物を回収し分析したところ、蒸発物中のAsの割合が初期スラグ組成に比べてかなり大きくなっていた。しかも、3価のAsがかなり検出された。3価のAsの酸化物である As_4O_6 はかなり蒸気圧が高いことが知られているので⁽²⁰⁾、この条件下では、



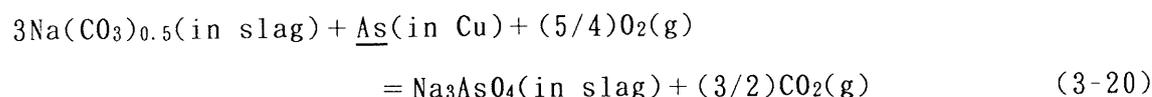
の反応に従い5価のAsが3価に還元され、さらにこれが蒸発したものと考えられる。このように3価のAsが優先的に蒸発することからスラグ組成 N が大きくなり、また、 CO_2 が、この反応で生成する O^{2-} イオンと結びついて式(3-17)の反応の逆反応によりスラグ中に溶解するため、 CO_2 溶解量も増加していくものと考えられる。Fig. 3-17の△印が平衡値でないのはこの理由による。

第3-4節 本系スラグ-溶銅間の分配平衡とAsO_{2.5}(s)の活量

本節では、Gibbs-Duhem積分と分配平衡実験とを組み合わせ、AsO_{2.5}の活量を求めた。前節で述べたように、スラグ中のAsはもっぱら5価で、陰イオン(AsO₄³⁻)の形で存在している。したがって、Asの分配反応は、



あるいはNa₂CO₃を含んだ形で書き表すと、



と表すことができる。

3-4-1 Gibbs-Duhem積分

NaO_{0.5}の活量からGibbs-Duhemの積分により、AsO_{2.5}の活量を算出することができる。NaO_{0.5}-CO₂-AsO_{2.5}系のGibbs-Duhem式は、

$$n_{\text{NaO}_{0.5}} d \ln a_{\text{NaO}_{0.5}} + n_{\text{CO}_2} d \ln a_{\text{CO}_2} + n_{\text{AsO}_{2.5}} d \ln a_{\text{AsO}_{2.5}} = 0 \quad (3-21)$$

で与えられる。CO₂分圧一定の条件下においては、 $d \ln a_{\text{CO}_2} = 0$ であり、式(3-21)は、

$$n_{\text{NaO}_{0.5}} d \ln a_{\text{NaO}_{0.5}} + n_{\text{AsO}_{2.5}} d \ln a_{\text{AsO}_{2.5}} = 0 \quad (3-22)$$

となる。これに $N = n_{\text{Na}} / (n_{\text{Na}} + n_{\text{As}})$ を代入すると、

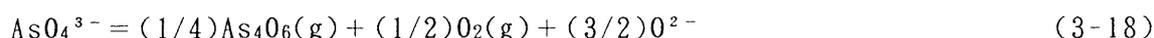
$$N d \ln a_{\text{NaO}_{0.5}} + (1 - N) d \ln a_{\text{AsO}_{2.5}} = 0 \quad (3-23)$$

が得られる。すなわち、CO₂分圧一定の条件下においては、二成分系としての取り扱いが可能であり、しかもCO₂溶解度が不明で各成分濃度が特定できなくとも N を用いることにより、積分を実行することができる。式(3-23)を積分形に直すと、

$$(\ln a_{\text{AsO}_{2.5}})_N = (\ln a_{\text{AsO}_{2.5}})_{N_1} - \int_{N_1}^N \{ N / (1 - N) \} d \ln a_{\text{NaO}_{0.5}} \quad (3-24)$$

となる。この式を用いて、任意のスラグ組成 N における $a_{\text{AsO}_{2.5}}$ を計算するためには、積分開始点 N_1 における $a_{\text{AsO}_{2.5}}$ の値が必要である。積分開始点には、スラグ-溶銅間の分配平衡実験より決定した $a_{\text{AsO}_{2.5}}$ を用いた。積分開始点のスラグ組成 N_1 は下記の考察に基づいて選定した。

Asのようにスラグ中でその価数を変化させる可能性がある場合は、あらかじめスラグ中でのRedox比 ($n_{As^{3+}}/n_{As^{5+}}$) を明らかにしておく必要がある。前節で述べたように、スラグ中のAsはもっぱら5価で陰イオン (AsO_4^{3-}) の形で存在している。ただし、1523Kにおいて $P_{CO_2} = 0.08\text{MPa}$ で P_{O_2} が 0.005Pa と小さく、 $N = 0.8$ のスラグ組成の時に限り、次式の反応、



によって5価のAsは3価に還元され、 As_4O_6 として蒸発していくものと推察される。したがって、この実験条件は積分開始点としては不適切である。

また、スラグと溶銅との平衡実験により $\alpha_{AsO_2.5}$ を決定する場合、スラグへの酸化銅の溶解は避けられない問題となる。溶銅と平衡する場合のスラグへの酸化銅の溶解度および $\alpha_{AsO_2.5}$ に及ぼすその影響等は現在詳細に検討中である。ここでは、酸化銅の溶解量がなるべく小さくなるような実験条件を選択した。

以上のことをふまえ、さらに、Fig.3-4~3-6から $NaO_{0.5}$ の活量のスラグ組成依存性が小さく、スラグの組成変動に起因する実験誤差が少ないと考えられる $N = 0.85$ を積分開始点 N_I に選んだ。具体的な積分方法は、Appendix 1に示す。

3-4-2 実験装置および手順

$N = 0.85$ のスラグは、アルミナ坩堝に特級試薬の Na_2CO_3 と $NaAsO_4 \cdot 7H_2O$ を N が 0.85 になるように混合して入れ、前節と同様の昇温手順で脱水、 CO_2 を放出させた後、1523Kあるいは1423Kまで昇温して7.2ks(2h)保持した後、水冷した銅モールドに入れ急冷凝固させて作成した。

装置の概略をFig.3-19に示す。酸素分圧と CO_2 分圧を同時に制御するため、 CO 、 CO_2 とArガスを適宜混合したガスを用いて雰囲気調整を行った。 CO_2 分圧は0.08、0.03と0.01MPa、酸素分圧は0.008~5Pa、温度は1523Kおよび1423Kで測定を行った。金属銅(99.99質量%以上)20gを入れたアルミナ坩堝(内径18mm)を電気抵抗炉内の所定の位置にセットし、所定の雰囲気下で、1523Kあるいは1423Kまで昇温して溶解した。次にスラグ5gを投入し、アルミナ製のガス導入管を融体中に浸漬させ、所定の混合ガスを一定時間吹き込んで平衡させた。平衡到達は、溶銅中の酸素濃度とAsおよびCuの分配比の経時変化を調べることにより確認した。平衡後、スラグと溶銅の分離をはかるため、ガス導入管を引き上げて静置

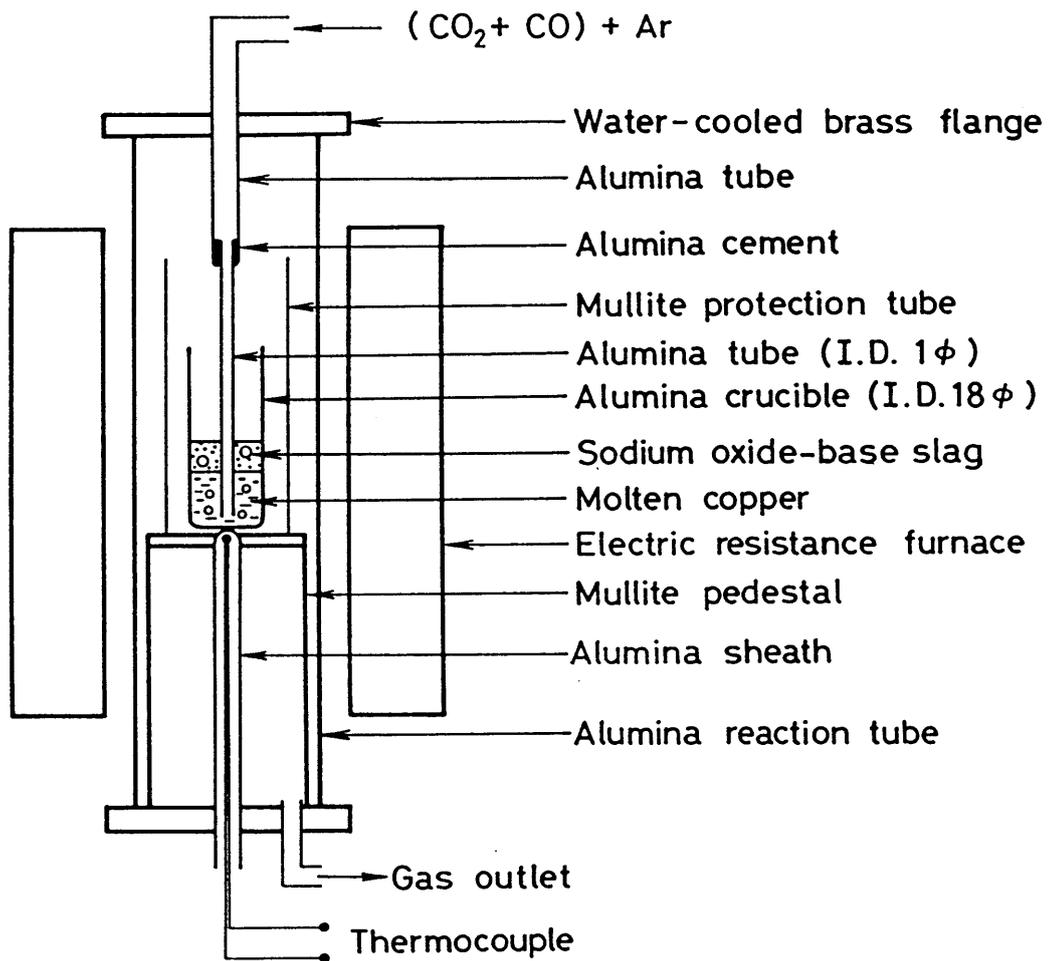


Fig. 3-19 Experimental apparatus for the measurement of distribution equilibrium between NaO_{0.5}-CO₂-AsO_{2.5} slag and molten copper.

し、その後、坩堝ごと炉外へ取り出し、Heガスを吹き付けて急冷凝固させた。

採取した銅試料については、酸素分析を行うと共にppbオーダの分析が可能な水素化物発生・原子吸光法によりAsを分析した。酸素分析には、アルゴン融解自動電量滴定法（クローマチック"0"）あるいは不活性ガス-インパルス加熱融解法により、酸素を一酸化炭素に転化して抽出し、高感度型非分散赤外線検出器で測定する酸素分析装置（堀場製作所，EMGA-650）を用いた。スラグ中のAs，NaおよびCuは原子吸光法により，またCO₂はB₂O₃融解電量滴定法（3-3-2参照）により定量した。

3-4-3 実験結果および考察

(1) 平衡到達の確認

溶銅中の酸素分圧 P_{O_2} ，Asの分配比 L_{As} およびCuの分配比 L_{Cu} の経時変化の一例をFig. 3-20に示す。これは，1523K，スラグ組成 $N=0.85$ において吹き込みガス中の $P_{CO_2}=0.08\text{MPa}$ および $P_{O_2}=0.44\text{Pa}$ （図中破線で示されている）の条件下で測定したものである。溶銅中の P_{O_2} は，銅中の酸素濃度から計算することができる。計算方法は後述する。溶銅中の初期 P_{O_2} は，吹き込みガス中の P_{O_2} より低い，7.2ks(2h)後には吹き込みガス中の P_{O_2} に等しくなる。このとき， L_{As} および L_{Cu} も一定値に達している，これらの値を平衡値とみなした。以降の実験では，安全をみて反応時間を14.4ks(4h)以上とした。

(2) As₂O₅(s)の活量

スラグ-溶銅間のAsの分配反応は次式，



$$\Delta G^\circ_{(3-25)}/\text{J} = -461287.5 + 241.2125 T^{(16)} \quad (3-26)$$

で表され，その平衡関係から， $a_{\text{As}_2\text{O}_5}$ は次式により求められる。

$$a_{\text{As}_2\text{O}_5(\text{s})} = K_{(3-25)} \cdot \gamma_{\text{As}} \cdot X_{\text{As}} \cdot P_{O_2}^{5/4} \quad (3-27)$$

ここで， $K_{(3-25)}$ は式(3-25)の平衡定数を表し，式(3-25)の反応の標準自由エネルギー変化 $\Delta G^\circ_{(3-25)}$ から計算で求められる。 X_{As} と γ_{As} は，それぞれ溶銅中のAsのモル分率およびRaoult基準の活量係数を表す。 $a_{\text{As}_2\text{O}_5}$ を算出する際に用いた熱力学データをTable 3-2に示す。溶銅中の酸素の活量係数 γ_{O_2} は， $P^\circ (=$

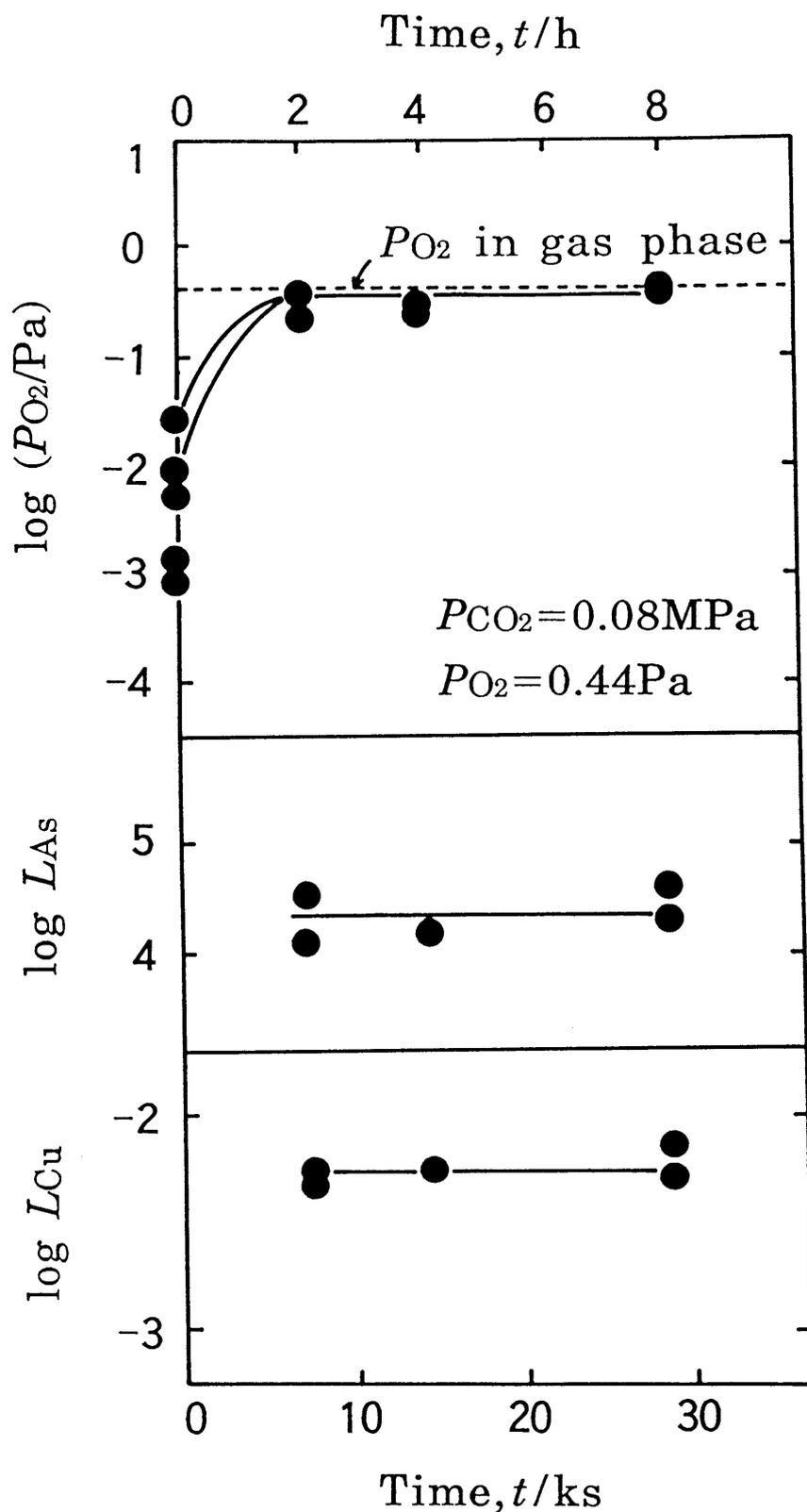


Fig. 3-20 Change with time of P_{O_2} in molten copper, and distribution ratios of As and Cu between $NaO_{0.5}-CO_2-AsO_{2.5}$ slag ($N=0.85$) and molten copper under $P_{CO_2}=0.08\text{MPa}$ and $P_{O_2}=0.44\text{Pa}$ at 1523K .

Table 3-2 Thermodynamic data used in calculations.

Activity coefficients and interaction parameters		
	Temp. range	Ref.
$\log \gamma_{O^{\circ}} = (-3999/T) + 2.03$	1373-1673K	(21)(22)
$\log \gamma_{As(1)^{\circ}} = (-3040/T) - 0.13$	1273-1423K	(23)
$\epsilon_{O^{\circ}} = (-31929/T) + 14.157$	1373-1673K	(21)(22)
$\epsilon_{As^{\circ}} = 10.5$	1423K	(24)
$\epsilon_{As^{\circ}} = 0$	1373-1473K	(25)
Standard free energy change of fusion of As		
$As(s) = As(l)$ $\Delta G^{\circ}_{(As, s \rightarrow l)}/J = 23645 - 21.7 T$	1089K	(26)

101325Pa)を標準状態として次式のように定義した.

$$p_{O_2}^{1/2} = (P_{O_2}/P^\circ)^{1/2} = \gamma_{O_2} \cdot X_{O_2} \quad (3-28)$$

ここで、 X_{O_2} は溶銅中の酸素のモル分率を表す. 式(3-28)より、 P_{O_2} は溶銅中に溶解している酸素濃度からTable 3-2の $\gamma_{O_2}^\circ$ および $\varepsilon_{O_2}^\circ$ を用いて計算することができる. Table 3-2に示すように、溶銅中のAsと酸素の相互作用母係数 ε_{As}° およびAsの自己相互作用母係数 ε_{As}^{As} の値は小さく、 γ_{As} および γ_{O_2} の値にはほとんど影響を与えないので無視した. 分配実験後の溶銅中のAs濃度は、モル分率で $X_{As} < 10^{-4}$ と小さいので無限希薄領域における活量係数 $\gamma_{As(1)}^\circ$ をそのまま1523Kまで外挿して用いた. ただし、Table 3-2に示した $\gamma_{As(1)}^\circ$ の値は純粋液体のAsを基準にしているため、同表の $\Delta G^\circ(As, s \rightarrow l)$ を1523Kまで外挿して次式により純粋固体基準に変換した $\gamma_{As(s)}^\circ$ の値を用いた.

$$R T \ln \gamma_{As(s)} = R T \ln \gamma_{As(1)} + \Delta G^\circ(As, s \rightarrow l) \quad (3-29)$$

分配平衡実験により決定された $\alpha_{AsO_{2.5}}$ とスラグおよび銅合金試料の化学組成をTable 3-3に示す. スラグ中に溶解した $CuO_{0.5}$ の濃度は、ほとんどがモル分率で $X_{CuO_{0.5}} = 0.001 \sim 0.005$ とごく微量であり、その影響を無視し得るものと考えて、式(3-26)より求めた $\alpha_{AsO_{2.5}}$ をそのまま積分の開始点として用いた. 銅の濃度がそれ以上である点についても $\alpha_{AsO_{2.5}}$ に有意差が認められないのでそのまま積分開始点として用いた.

これらの活量の平均値を積分開始点にとり、1523Kと1423Kにおいて式(3-24)により計算した結果をそれぞれFig. 3-21および3-22に示す. 図中の黒塗の点は、Table 3-3に示した積分開始点の活量の値である. N が大きく、 CO_2 分圧が小さいほど $\alpha_{AsO_{2.5}}$ が小さくなることがわかる. 同図中の各プロットはその他の条件における分配平衡実験から決定した値である. 計算値と実測値はよく一致している. また、Fig. 3-22から、1423Kと1523Kでは $\alpha_{AsO_{2.5}}$ には大きな差がないことが分かる.

Table 3-3 Activity of $\text{AsO}_{2.5}(\text{s})$ in $\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-AsO}_{2.5}$ melts.

1523K

$P_{\text{CO}_2}/\text{MPa}$	Molar fraction			N	X_{As} (in Cu)	P_{O_2}/Pa	$\log Q_{\text{AsO}_{2.5}}$
	$\text{NaO}_{0.5}$	$\text{AsO}_{2.5}$	CO_2				
0.08	0.738	0.116	0.143	0.864	1.35×10^{-5}	0.229	-11.14
0.08	0.724	0.118	0.154	0.860	4.97×10^{-6}	0.347	-11.35
0.08	0.733	0.120	0.143	0.859	1.15×10^{-5}	0.269	-11.12
0.08	0.740	0.123	0.133	0.857	7.80×10^{-6}	0.468	-10.99
0.08	0.754	0.130	0.112	0.853	4.33×10^{-6}	0.363	-11.38
0.08	0.708	0.106	0.170	0.870	1.36×10^{-7}	5.010	-11.47
0.03	0.739	0.125	0.133	0.855	1.61×10^{-6}	0.182	-12.20
0.03	0.775	0.132	0.090	0.854	2.88×10^{-6}	0.191	-11.91
0.03	0.691	0.107	0.202	0.866	8.28×10^{-5}	0.010	-12.07
0.03	0.714	0.107	0.178	0.870	1.03×10^{-4}	0.010	-11.94
0.01	0.766	0.123	0.102	0.862	1.02×10^{-7}	0.759	-12.62
0.01	0.745	0.124	0.095	0.857	1.57×10^{-7}	0.871	-12.36
0.01	0.720	0.111	0.167	0.866	1.96×10^{-5}	0.020	-12.30

1423K

$P_{\text{CO}_2}/\text{MPa}$	Molar fraction			N	X_{As} (in Cu)	P_{O_2}/Pa	$\log Q_{\text{AsO}_{2.5}}$
	$\text{NaO}_{0.5}$	$\text{AsO}_{2.5}$	CO_2				
0.01	0.697	0.111	0.189	0.863	3.59×10^{-6}	0.008	-12.50
0.01	0.712	0.106	0.180	0.870	3.67×10^{-6}	0.010	-12.37

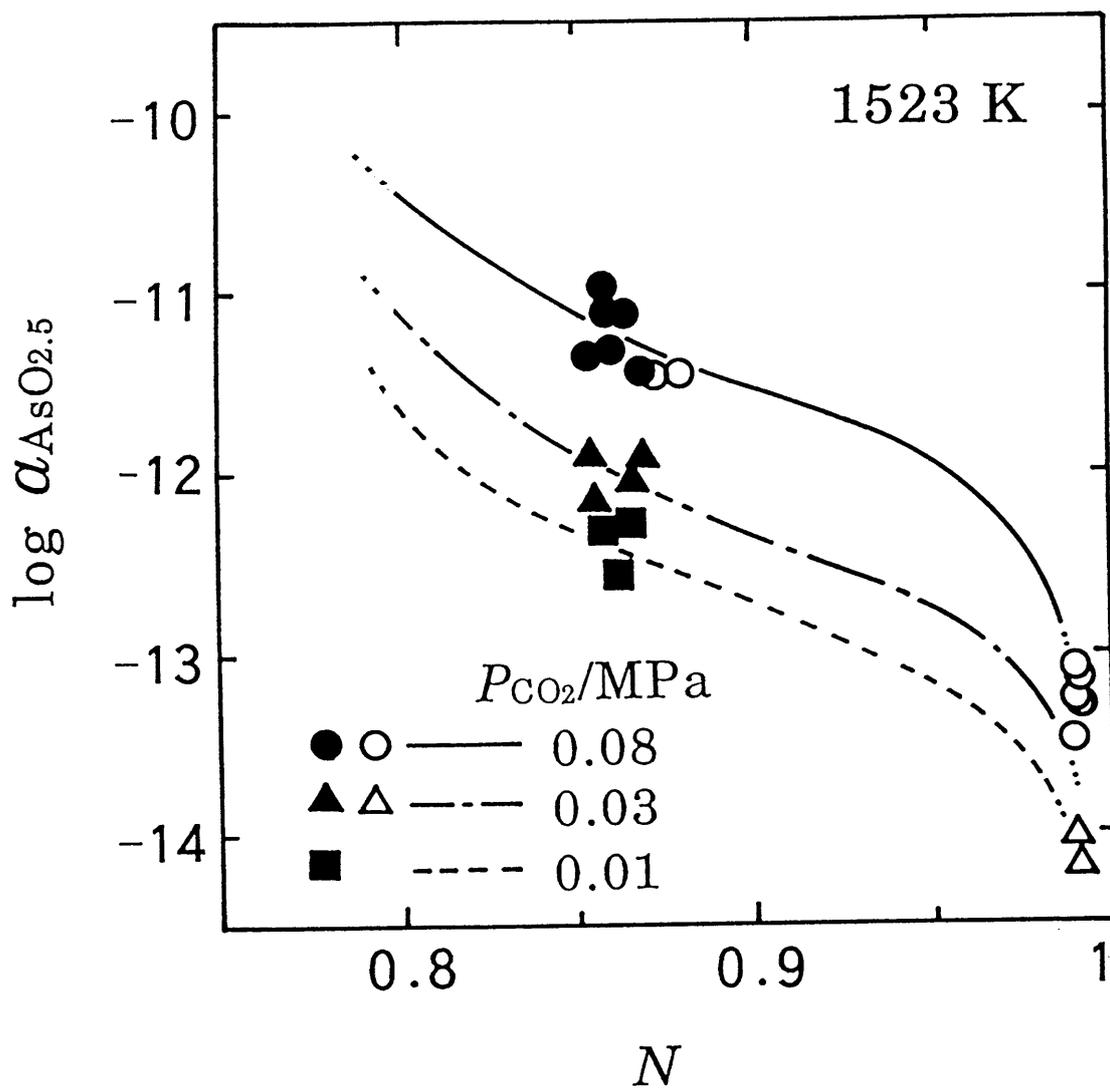


Fig. 3-21 Activity of $\text{AsO}_{2.5}(\text{s})$ in $\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-AsO}_{2.5}$ melts at 1523K.

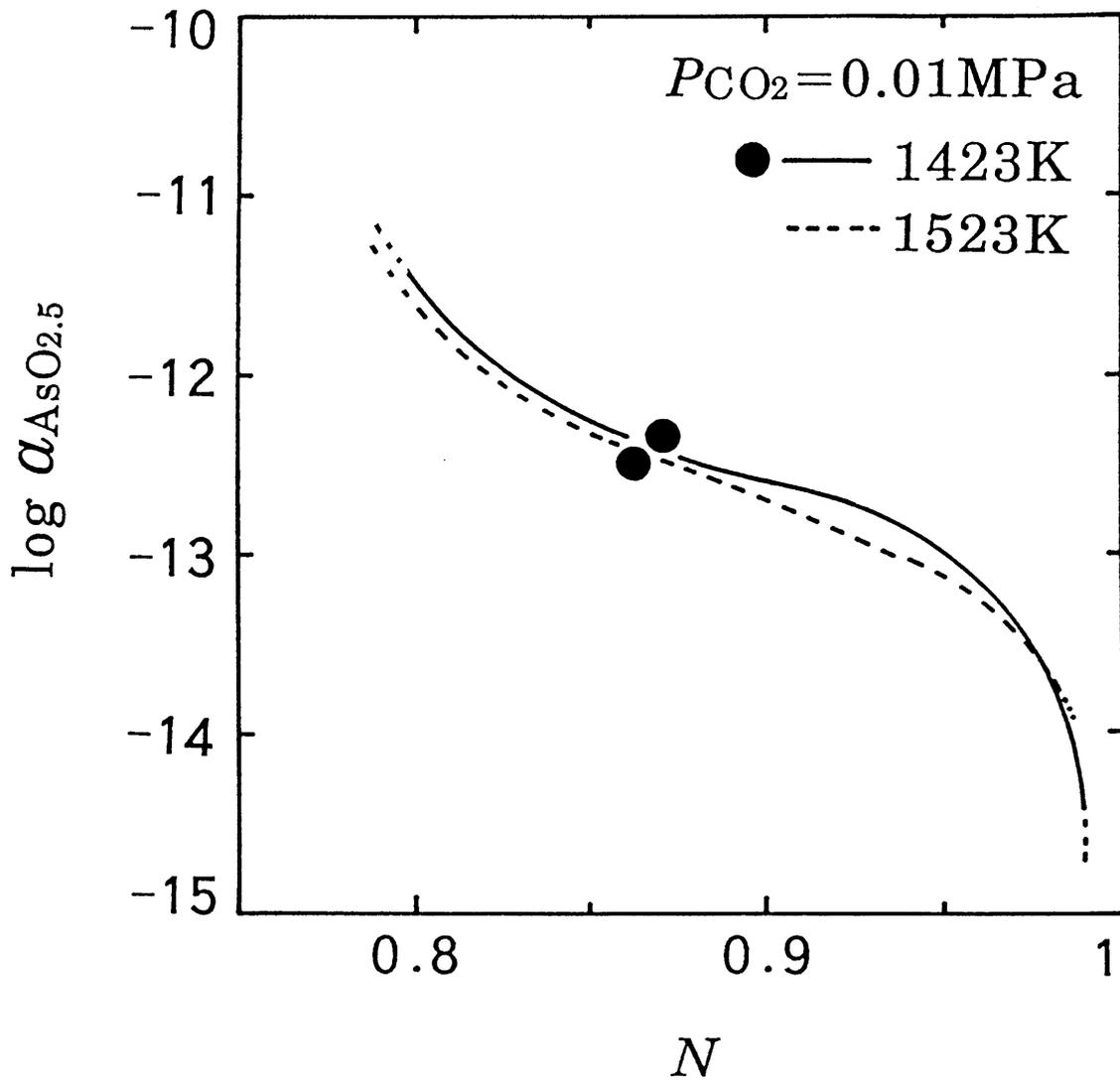


Fig. 3-22 Activity of $\text{AsO}_{2.5}(\text{s})$ in $\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-AsO}_{2.5}$ melts at 1423K with that of $\text{AsO}_{2.5}(\text{s})$ at 1523K for $P_{\text{CO}_2}=0.01\text{MPa}$.

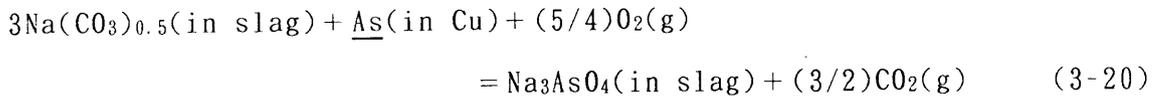
第3-5節 Asの平衡分配比および溶銅中の平衡As濃度

3-5-1 Asの平衡分配比

これで第2章で説明した分配比を計算で求めるための測定がすべて終了したので、計算原理にしたがって平衡分配比 L_{As} を計算することができる。 $P_{CO_2} = 0.08$ と 0.01 MPa の条件において推算した 1523 K における L_{As} をそれぞれ Fig. 3-23 と 3-24 に示す。同図より、 L_{As} は N が大きいほど、また、酸素分圧が大きいほど増大することが分かる。Fig. 3-23 と 3-24 を比較すると CO_2 分圧は L_{As} に大きな影響を及ぼし、 CO_2 分圧が小さいほど L_{As} は増大することが分かる。同図中の各プロットは分配平衡実験による実測値である。 1423 K における同様の結果を $P_{CO_2} = 0.01$ MPa について Fig. 3-25 に示す。 L_{As} の温度依存性については、同一のスラグ組成、 CO_2 分圧、酸素分圧で比較すると 1423 K における分配比の方が 1523 K での値より約1桁大きくなっている。

Kojo⁽¹⁰⁾ は、1気圧 (101325 Pa) の CO_2 ガス雰囲気、 $1473 \sim 1573$ K の温度範囲で Na_2CO_3 スラグ-溶銅間の As の分配実験を行っているが、やはり温度が低いほど L_{As} は増大する結果を示している。このように、As は大きな分配比を持ち、 Na_2CO_3 スラグを用いれば容易に除去できるものと推察される。

L_{As} を分配反応式を用いてその酸素分圧依存性の観点から検討する。スラグ-溶銅間の As の分配反応を、



のように表すと、その平衡関係より、 $\log L_{As}$ は次式で与えられる。

$$\log L_{As} = \log \frac{K_{(3-20)} \cdot (n_T) \cdot \gamma_{As}}{[n_T] \cdot \gamma_{Na_3AsO_4}} + 3 \log a_{Na(CO_3)_{0.5}} + (5/4) \log p_{O_2} - (3/2) \log p_{CO_2} \quad (3-30)$$

温度、スラグ組成 N および P_{CO_2} が一定の条件のもとでは、 $a_{Na(CO_3)_{0.5}}$ は一定であり、また、式(3-30)の右辺第1項は、ほぼ定数とみなすことができるので、

$$\log L_{As} = (5/4) \log p_{O_2} + \text{const.} \quad (3-31)$$

の関係が期待できる。Fig. 3-26 に 1523 K、 $N = 0.85$ における $\log L_{As}$ と $\log P_{O_2}$ の関係を示す。図中の直線は計算値であり、各プロットは分配平衡実験による実

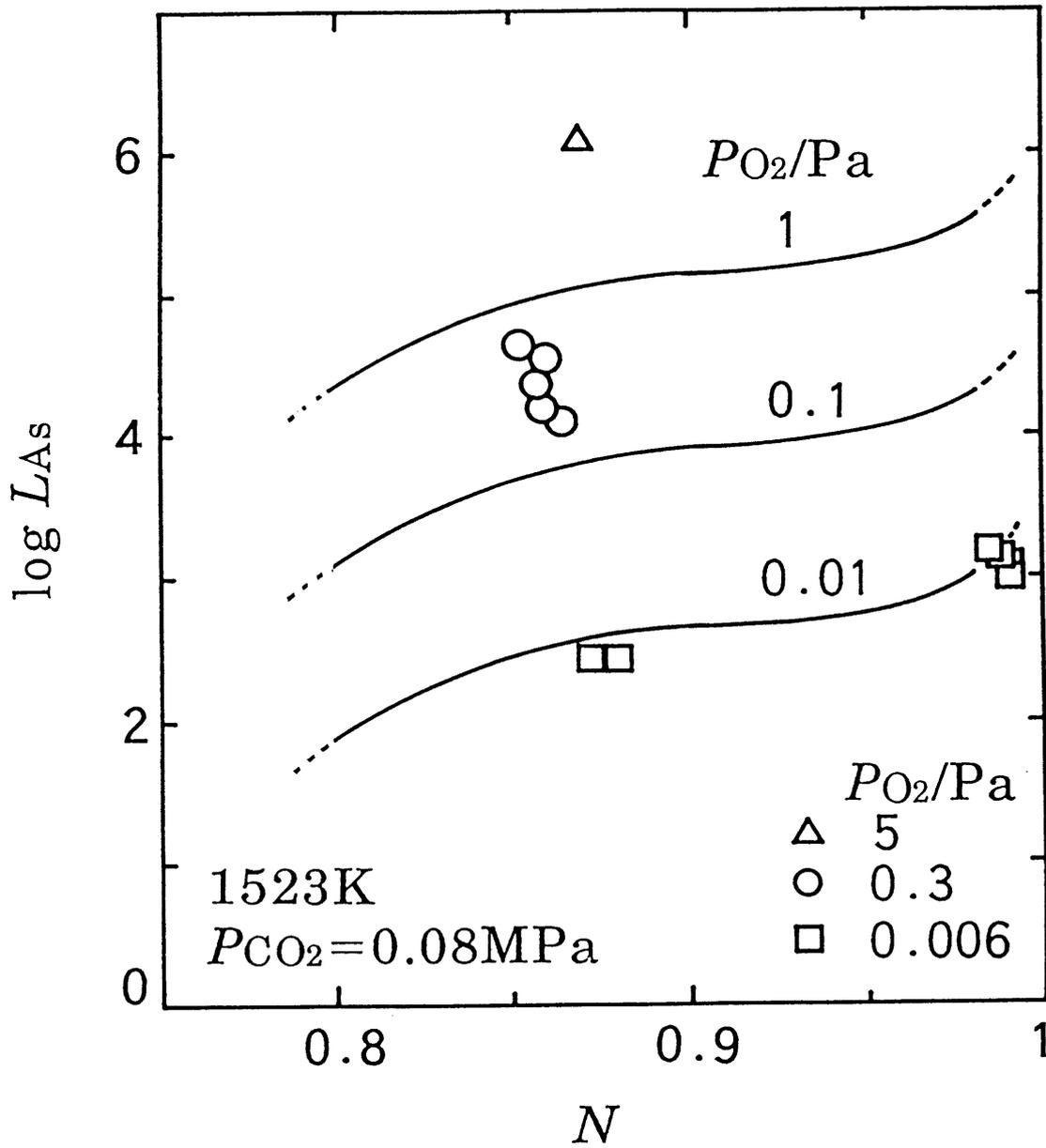


Fig. 3-23 Estimated distribution ratio of As between $NaO_{0.5}-CO_2-AsO_{2.5}$ slag and molten copper for $P_{CO_2}=0.08\text{MPa}$ at 1523K.

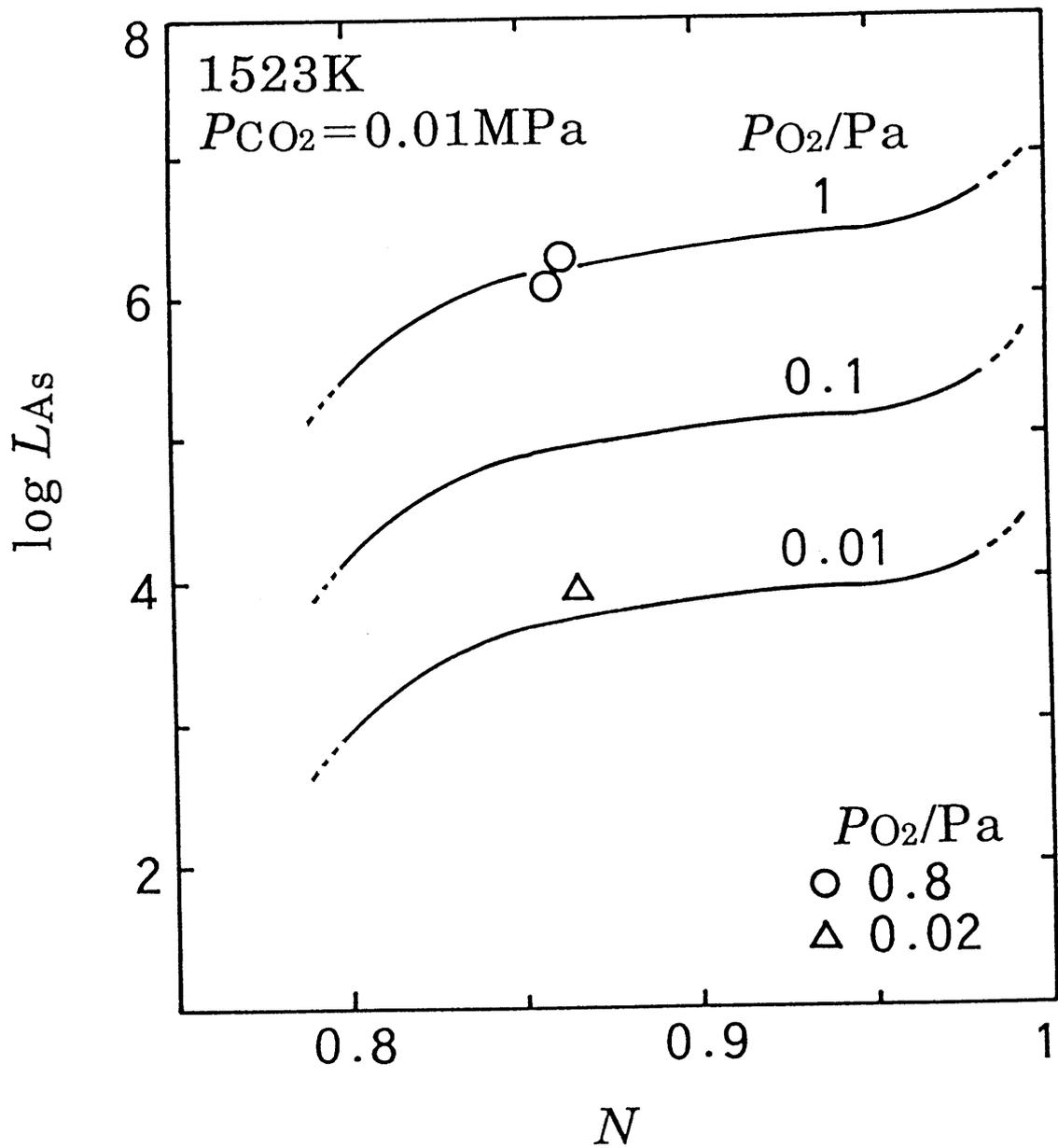


Fig. 3-24 Estimated distribution ratio of As between $\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-AsO}_{2.5}$ slag and molten copper for $P_{CO_2} = 0.01 \text{ MPa}$ at 1523K.

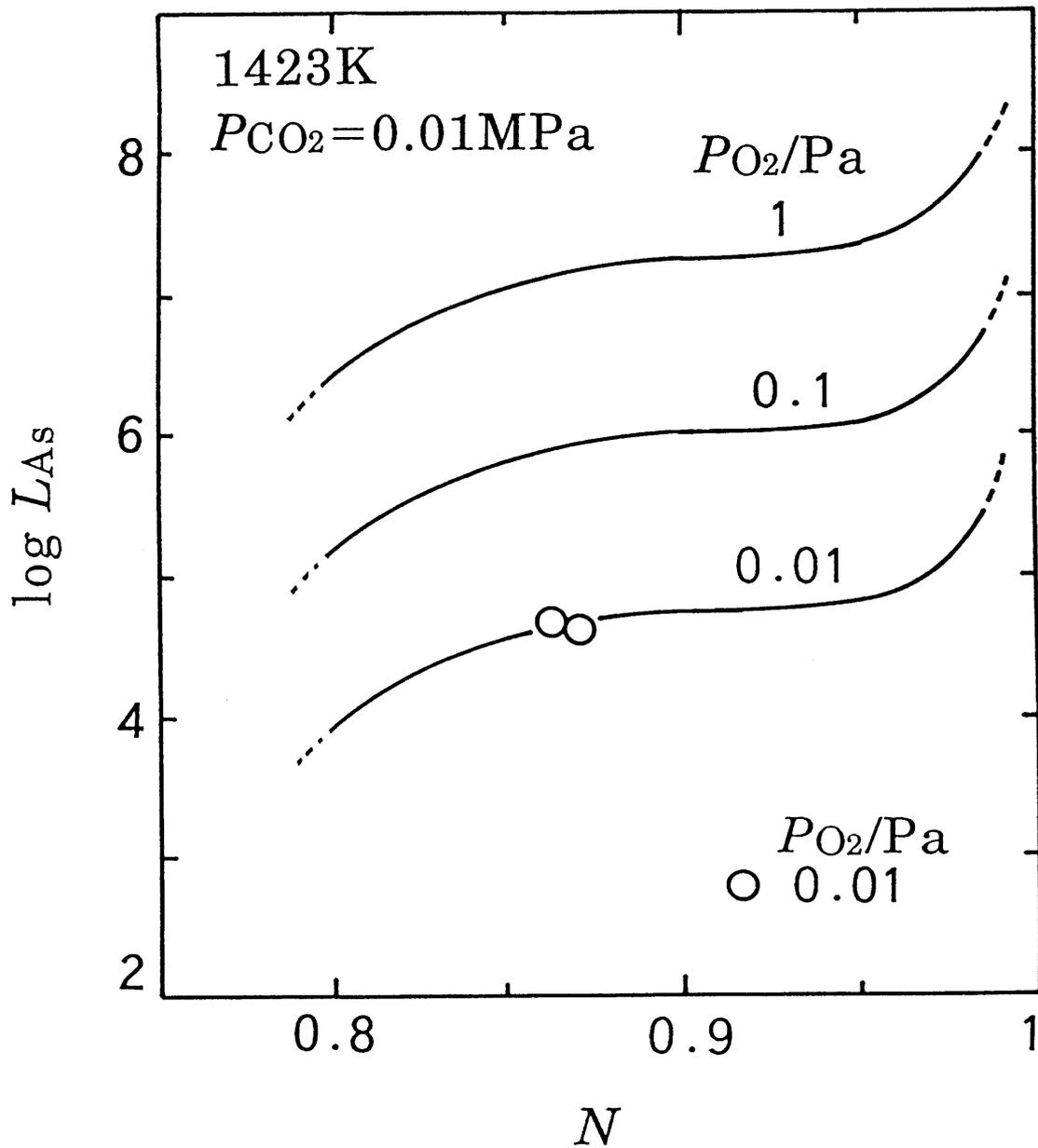


Fig. 3-25 Estimated distribution ratio of As between $\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-AsO}_{2.5}$ slag and molten copper for $P_{CO_2}=0.01\text{MPa}$ at 1423K.

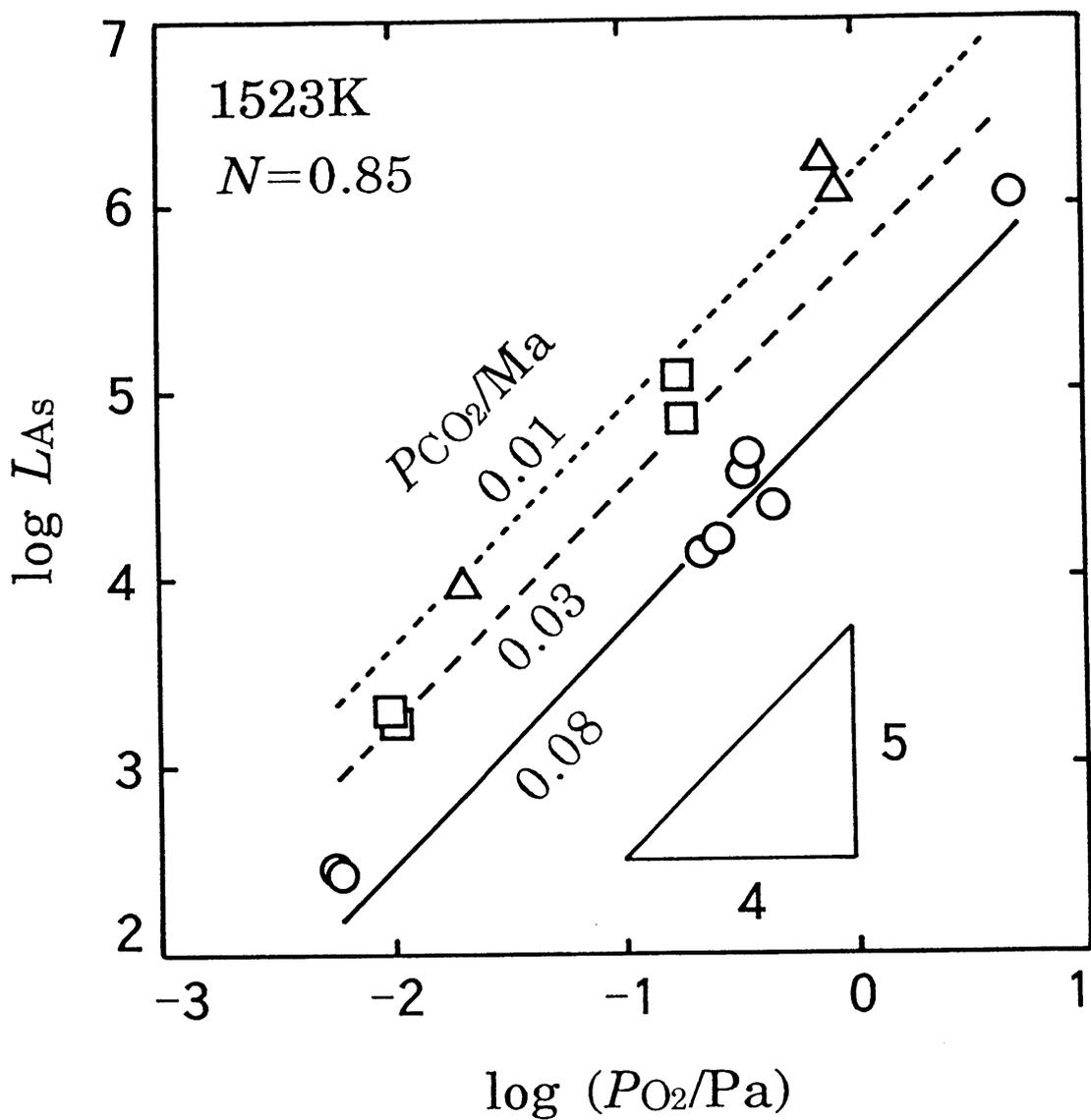


Fig. 3-26 Effect of oxygen partial pressure on the distribution ratio of As between $\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-AsO}_{2.5}$ slag ($N=0.85$) and molten copper at 1523K.

測値である。各プロットは、 $5/4$ の勾配を示しており、このことは分配反応が式(3-20)で表される、すなわち、スラグ中のAsは5価で存在しているという第3-3節の結果を支持するものである。

3-5-2 溶銅中の平衡As濃度

Fig. 3-21とFig. 3-22に示された $AsO_{2.5}$ の活量の結果より、式(3-25)の平衡関係およびTable 3-2の熱力学的データを用いると、溶銅中の平衡As濃度のスラグ組成 N 依存性を温度、 CO_2 分圧、酸素分圧をパラメータとして計算することができる。結果をFig. 3-27~Fig. 3-29に示す。図中に示した各プロットは分配平衡実験より求めた実測点である。この結果より温度、 CO_2 分圧は低く、酸素分圧は高い方が溶銅中の平衡As濃度を低くできることが分かる。 Na_2CO_3 スラグを用いれば、溶銅中のAsを容易に0.1ppm以下にすることができるものと推察される。

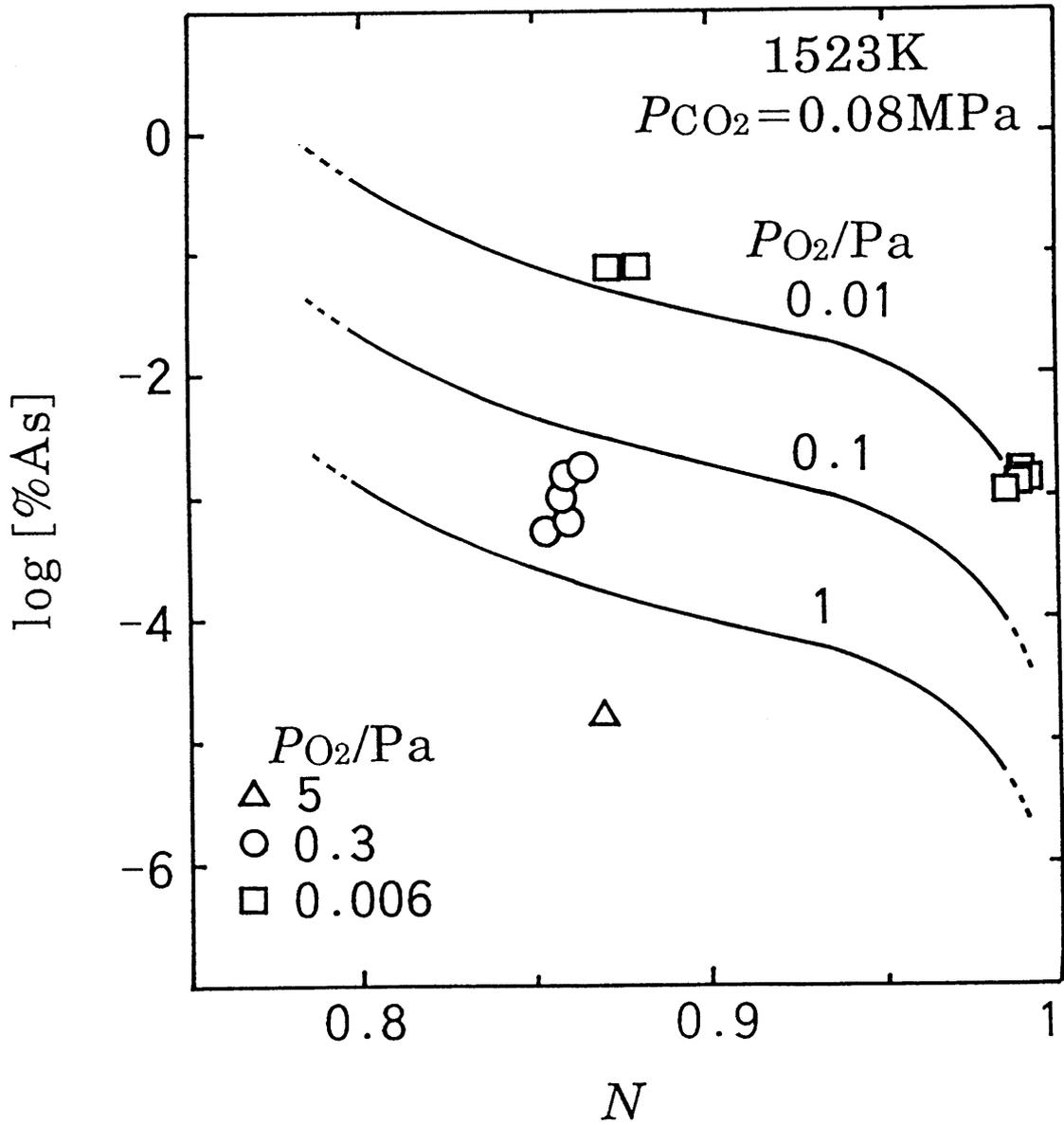


Fig. 3-27 Estimated As content in molten copper equilibrated with the $\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-AsO}_{2.5}$ slag for $P_{CO_2}=0.08\text{MPa}$ at 1523K.

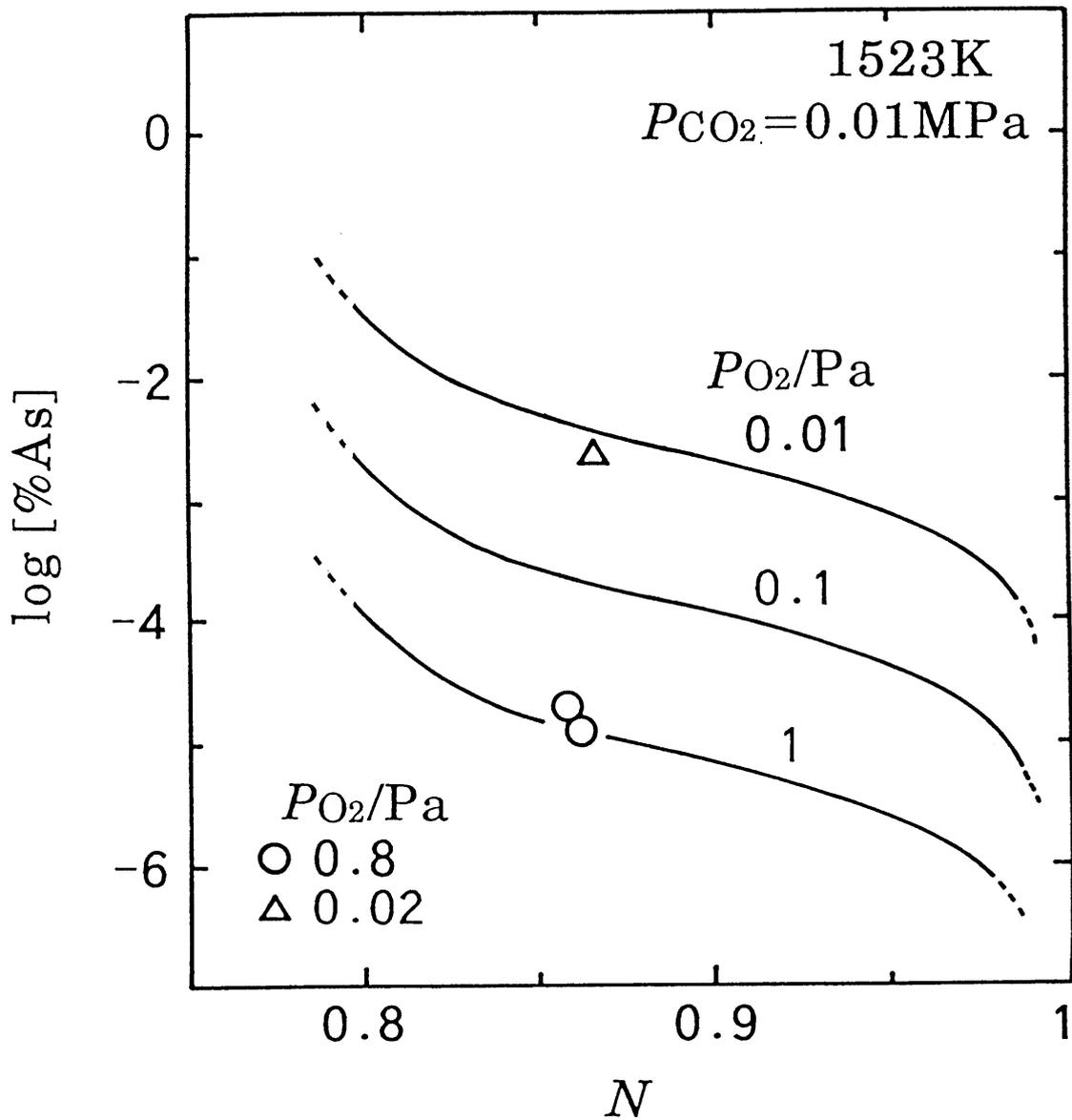


Fig. 3-28 Estimated As content in molten copper equilibrated with the $NaO_{0.5}-CO_2-AsO_{2.5}$ slag for $P_{CO_2}=0.01\text{MPa}$ at 1523K.

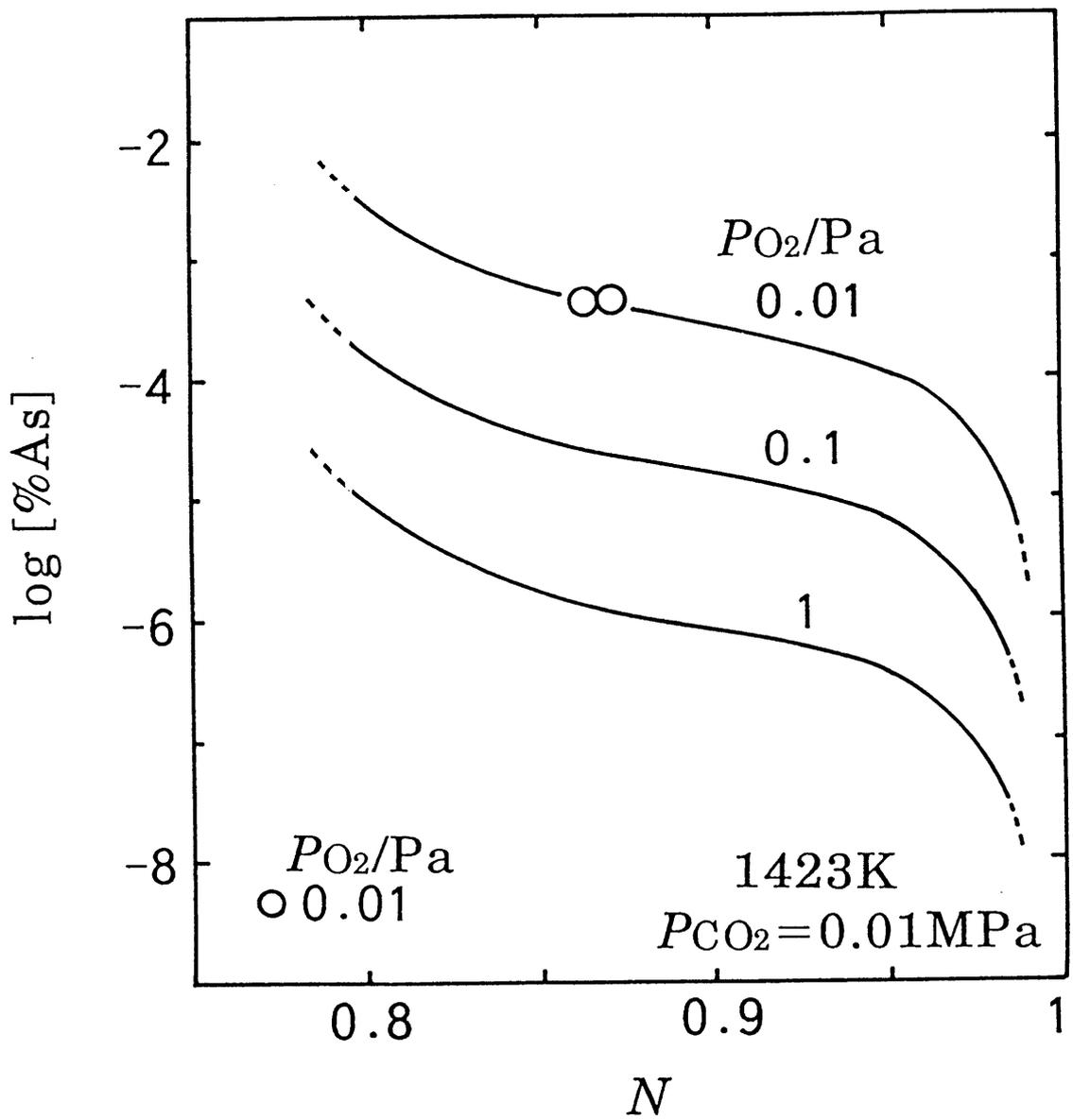


Fig. 3-29 Estimated As content in molten copper equilibrated with the $NaO_{0.5}-CO_2-AsO_{2.5}$ slag for $P_{CO_2}=0.01MPa$ at 1423K.

第3-6節 結 言

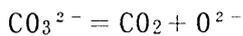
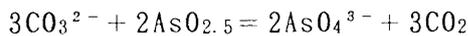
NaO_{0.5}-CO₂-AsO_{2.5}系スラグと溶銅間のAsの平衡分配比 $\{ = (\text{スラグ中Asの質量\%}) / [\text{溶銅中Asの質量\%}] \}$ を広いスラグ組成 $N \{ = n_{\text{Na}} / (n_{\text{Na}} + n_{\text{As}}), n: \text{モル数} \}$ にわたってCO₂分圧と酸素分圧の関数として計算で求めるため、本系スラグについて以下の測定を行なった。

(1) NaO_{0.5}の活量測定 (EMF法)

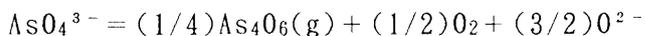
β "-アルミナ固体電解質を用いた電気化学的方法により、スラグ中のNaO_{0.5}およびNa(CO₃)_{0.5}の活量を、組成 $1 > N \geq 0.8$ 、温度1423K~1523K、 $P_{\text{CO}_2} = 0.001 \sim 0.08 \text{MPa}$ の範囲で測定した。

(2) CO₂溶解度とAsのRedox比の測定 (ガス/スラグ平衡法)

スラグのCO₂溶解度とAsのRedox比 ($n_{\text{As}^{3+}} / n_{\text{As}^{5+}}$) を、組成 $1 > N \geq 0.8$ 、温度1423Kと1523K、 $P_{\text{CO}_2} = 0.01$ と0.08MPa、 $P_{\text{O}_2} = 0.005 \sim 0.5 \text{Pa}$ の下で測定した。スラグ中のAsは5価が非常に安定で、ほとんどのAsは陰イオン (AsO₄³⁻) の形で存在しており、スラグのCO₂溶解度は次の2つの反応により支配される。

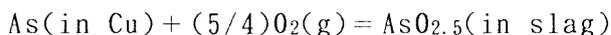


ただし、As酸化物の濃度が高くなってくると、Asが3価の形で蒸発する次の反応が無視できなくなる。

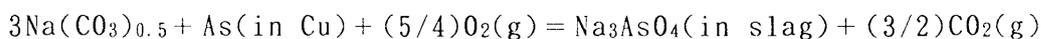


(3) AsO_{2.5}の活量測定 (スラグ/メタル平衡法)

スラグ-溶銅間のAsの分配反応は、



あるいはNa₂CO₃を含んだ形で書き表すと、



となる。AsO_{2.5}の活量は、NaO_{0.5}の活量からGibbs-Duhem積分により計算することができる。積分開始点におけるAsO_{2.5}の活量をスラグ-溶銅間の分配平衡実験により決定し、Gibbs-Duhem積分を行い、AsO_{2.5}の活量を組成 $1 > N \geq 0.8$ 、温度1423Kおよび1523K、 $P_{\text{CO}_2} = 0.01 \sim 0.08 \text{MPa}$ の範囲で決定した。

(1)~(3)の実験結果を組み合わせ、Asの分配比のスラグ組成 N 依存性を温

度、CO₂分圧および酸素分圧の関数として決定した。その結果、本系スラグはAsの除去にきわめて有効であり、温度、CO₂分圧が低いほど、酸素分圧が高いほど分配比は大きくなることが分かった。

Appendix 1

式(3-23)および式(3-24)において、表記を簡単にするため、 $Na_{0.5} \rightarrow 1$,
 $As_{0.5} \rightarrow 2$ と置き換える。

$$N d \ln \alpha_1 + (1 - N) d \ln \alpha_2 = 0 \quad (3-23')$$

$$(\ln \alpha_2)_N = (\ln \alpha_2)_{N_1} - \int_{N_1}^N \{ N / (1 - N) \} d \ln \alpha_1 \quad (3-24')$$

式(3-24')の右辺の $\{ N / (1 - N) \}$ は、 $N \rightarrow 1$ のとき無限大に発散する。このため、 $N = 1$ の近傍において精度の高い積分を実行するのは困難である。したがって、次に述べるように活量を規格化し、 α 関数を導入して、積分精度を上げる試みを行った。

新しい活量として A_1 および A_2 を、

$$A_1 \equiv \alpha_1 / \alpha_1^* \quad (\alpha_1^* : N = 1 \text{における } \alpha_1 \text{の値}) \quad (a1)$$

$$A_2 \equiv \alpha_2 / \alpha_2^{N_1} \quad (\alpha_2^{N_1} : N = N_1 \text{における } \alpha_2 \text{の値}) \quad (a2)$$

のように定義し、これらを式(3-23')に代入すると、

$$N d \ln A_1 + (1 - N) d \ln A_2 = 0 \quad (a3)$$

となる。成分1および2の活量係数を、

$$\gamma_1 \equiv A_1 / N \quad (a4)$$

$$\gamma_2 \equiv A_2 / (1 - N) \quad (a5)$$

のように定義し、これらを微分し、式(a3)に代入すると次式を得る。

$$N d \ln \gamma_1 + (1 - N) d \ln \gamma_2 = 0 \quad (a6)$$

ここで、次のように定義する α 関数、

$$\alpha_1 \equiv \ln \gamma_1 / (1 - N)^2 \quad (a7)$$

を導入し、これを微分すると次式が得られる。

$$d \ln \gamma_1 = -2 \alpha_1 (1 - N) d N + (1 - N)^2 d \alpha_1 \quad (a8)$$

式(a6)を積分形にし、上式を代入すると、

$$\int_{N_1}^N d \ln \gamma_2 = 2 \int_{N_1}^N N \alpha_1 d N - \int_{N_1}^N N (1 - N) d \ln \alpha_1 \quad (a9)$$

となり、右辺第2項を部分積分して整理すると、

$$\int_{N_1}^N d \ln \gamma_2 = - [N(1-N) \alpha_1]_{N_1}^N + \int_{N_1}^N \alpha_1 dN \quad (\text{a10})$$

を得る。ここで、式(a10)の左辺は次のように変形できる。

$$\begin{aligned} \int_{N_1}^N d \ln \gamma_2 &= [\ln \gamma_2]_{N_1}^N = (\ln \gamma_2)_{N-} - (\ln \gamma_2)_{N_1} \\ &= (\ln \alpha_2)_{N-} - (\ln \alpha_2)_{N_1} - \ln(1-N) + \ln(1-N_1) \end{aligned} \quad (\text{a11})$$

したがって、式(a10)および式(a11)より次式を得る。

$$\begin{aligned} (\ln \alpha_2)_{N-} - (\ln \alpha_2)_{N_1} &= \ln(1-N) - \ln(1-N_1) \\ &\quad - [N(1-N) \alpha_1]_{N_1}^N + \int_{N_1}^N \alpha_1 dN \end{aligned} \quad (\text{a12})$$

この場合、 α 関数は、

$$\alpha_1 = \{ 1/(1-N)^2 \} \ln \{ (\alpha_1/\alpha_1^*)/N \} \quad (\text{a13})$$

となり、 $N \rightarrow 1$ の時収束する可能性がある。したがって、 $N=1$ の近傍まで積分精度を上げることができるものと考えられる。

第3章の参考文献

- (1) 川崎靖人, 佐々木康勝 : 日本学術振興会, 素材プロセッシング第69委員会, 合同研究会資料, (1992), 36.
- (2) 金属データブック (日本金属学会編), 丸善(1974), p.152.
- (3) M. Amadori : Attirealeist. Veneto sci., 73[II], 1672, (1914).
- (4) P. Taskinen : Scand. J. Metall., 11(1982), 150.
- (5) A. Yazawa : Proceedings of the Second International Symposium on Metallurgical Slags and Fluxes, Lake Tahoe, Nevada, U.S.A., (1984), TMS-AIME, p. 701.
- (6) 武田要一, 矢澤 彬 : 日本鋳業会誌, 102[1179](1986), 311.
- (7) G. Riveros, 朴 龍鎮, 武田要一, 矢澤 彬 : 日本鋳業会誌, 102[1181](1986), 415.
- (8) 酒井哲郎, 中村 崇, 野口文男, 植田安昭 : 日本鋳業会誌, 103[1193](1987), 455.
- (9) I. V. Kojo, P. Taskinen and K. Lilius : Erzmetall, 37(1984), 21.
- (10) I. V. Kojo : Acta Polytechnica Scandinavica, Chemical Technology and Metallurgy Series No.161, Helsinki University of Technology, (1985), p. 1.
- (11) I. V. Kojo, P. A. Taskinen and K. R. Lilius : Proceedings of the Second International Symposium on Metallurgical Slags and Fluxes, Lake Tahoe, Nevada, U.S.A., (1984), TMS-AIME, p. 723.
- (12) S. Sato, T. Yokokawa, H. Kita and K. Niwa : J. Electrochem. Soc., 119(1972), 1524.
- (13) S. Sato and T. Yokokawa : Trans. JIM, 16(1975), 441.
- (14) K. Gunzi, S. Kohsaka and T. Yokokawa : J. Chem. Thermodynamics, 8(1976), 339.
- (15) S. Kohsaka, S. Sato and T. Yokokawa : J. Chem. Thermodynamics, 10(1978), 117.

- (16) 講座・現代の金属学, 製錬編2, "非鉄金属製錬", 日本金属学会,
(1980), 315-321.
- (17) 山口周, 今井淳夫, 後藤和弘: 日本金属学会誌, 47(1983), 736.
- (18) 石黒三郎, "新実験化学講座8(II)", p. 230, 507.
- (19) 香山滉一郎, 橋本雍彦: 日本金属学会誌, 51(1987), 678.
- (20) O. Kubaschewski and C. B. Alcock: Metallurgical
Thermochemistry, 5th Edition, Pergamon Press, (1979), p. 359.
- (21) 大石敏雄, 小野勝敏: 日本金属学会報, 25(1986), 291.
- (22) S. H. Sadat-Darbandi: Dissertation, T. U. Berlin, (1977).
- (23) D. C. Lynch: Arsenic Metall Fundam Appl (USA), (1988), 3.
- (24) M. Hino and J. M. Toguri: Metall. Trans. B, 17B(1986), 755.
- (25) H. Walqui, S. Seetharaman and L. -I. Staffanson: Metall.
Trans. B, 16B(1985), 339.
- (26) K. Itagaki and T. Nishimura: Metallurgical Review of MMIJ,
3(2)(1986), 29.

第 4 章 S b の分配比

第 4 - 1 節 緒 言

SbはAsとならんで、現行銅製錬プロセスにおける $\text{FeO}_x\text{-SiO}_2$ 系のスラグでは除去することが困難な元素であり、アノード銅中まで銅と挙動を共にする。近年、銅鉱石の品位の低下に伴い、アノード銅中のSb濃度が上昇傾向にある⁽¹⁾。Sbを主体とする浮遊スライムによる電気銅の汚染に加えて、Asと同様に、Sbは微量でもCuの導電性に悪影響を及ぼすため⁽²⁾、できるだけ電解工程に入る前に除去しておかなければならない元素の一つである。

ところで、 $\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-(SbO}_{2.5}\text{+SbO}_{1.5})$ 系スラグに関する熱力学的な性質は、著者の知る限りでは、ほとんど明らかにされていないのが現状である。また、 Na_2CO_3 スラグ-溶銅間のSbの分配比 $L_{\text{Sb}} \{ = (\text{スラグ中のSbの質量}\%) / [\text{溶銅中のSbの質量}\%] \}$ に関する最近の研究としては、Taskinen⁽³⁾が N_2 ガス雰囲気中で、Yazawaら⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾と酒井ら⁽⁷⁾が Ar ガス雰囲気中で、Kojōら⁽⁸⁾⁻⁽¹⁰⁾が CO_2 ガス雰囲気中で測定を行っているのみで、Sbの分配反応や分配比の CO_2 分圧依存性およびスラグ組成依存性等は明らかにされていない。

溶銅中のSbと酸素に関する熱力学的性質はすでに報告されているため、本研究では、第2章で述べた分配比推算の原理に従って、 $\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-(SbO}_{2.5}\text{+SbO}_{1.5})$ 系スラグについて、

第4-2節では、 $\text{NaO}_{0.5}$ の活量測定、

第4-3節では、 CO_2 溶解度およびSbのRedox平衡の測定、

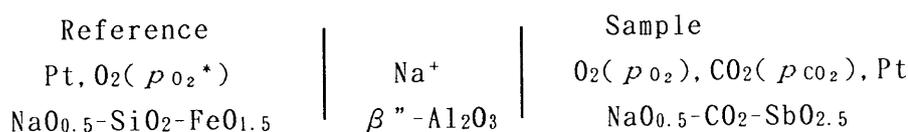
第4-4節では、Gibbs-Duhem積分の開始点における $\text{SbO}_{2.5}$ の活量測定、

を行い、広いスラグ組成 $N \{ = n_{\text{Na}} / (n_{\text{Na}} + n_{\text{Sb}}), n : \text{モル数} \}$ にわたって推算したSbの分配比について述べる。

第 4 - 2 節 Na_{0.5}(1)の活量

4 - 2 - 1 測定原理

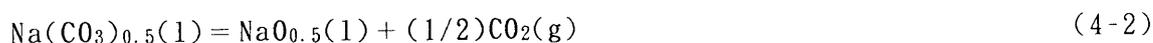
本実験で用いた方法は、第 3 - 2 節で Na_{0.5}-CO₂-AsO_{2.5}系スラグ中の Na_{0.5}の活量を測定したのと同様であるので、測定原理や方法についてはごく簡単に説明するにとどめる。Na_{0.5}-CO₂-(SbO_{2.5}+SbO_{1.5})系スラグ中の Sb は、実験条件によって、その Redox 比 ($n_{\text{Sb}^{3+}}/n_{\text{Sb}^{5+}}$) を変化させる。ただし、本実験で用いたように、酸素分圧が高い ($P_{\text{O}_2} = 0.02\text{MPa}$) 場合には、本系スラグを Na_{0.5}-CO₂-SbO_{2.5}三成分系として扱うことができる(後述、第 4 - 2 節参照)。β"-アルミナ(日本特殊陶業社製)を隔膜として使い、次に示すような電池を構成し、起電力法によってスラグ中の Na_{0.5}の活量を測定した。



この電池の起電力を E 、絶対温度を T で表すと試料融体中の Na_{0.5}の活量 $a_{\text{Na}_{0.5}}$ は次式で表される。

$$\ln a_{\text{Na}_{0.5}} = -FE/(RT) + \ln a_{\text{Na}_{0.5}}^* + (1/4)\ln(p_{\text{O}_2}/p_{\text{O}_2}^*) \quad (4-1)$$

ここで F はファラデー定数、 R は気体定数を表し、*印を付した記号は参照極側での、ついていないものは試料極側での値を表す。試料極側では次の平衡、



$$\Delta G^{\circ(4-2)}/J = 155685 - 63.85 T^{(11)} \quad (4-3)$$

も成立しているので、この関係を式(4-1)に代入すると、

$$\begin{aligned} \ln a_{\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}} = & (\Delta G^{\circ(4-2)} - FE)/(RT) + \ln a_{\text{Na}_{0.5}}^* \\ & + (1/4)\ln(p_{\text{O}_2}/p_{\text{O}_2}^*) + (1/2)\ln(p_{\text{CO}_2}) \end{aligned} \quad (4-4)$$

が得られ、これより Na(CO₃)_{0.5}の活量を求めることができる。

参照融体中の $a_{\text{Na}_{0.5}}^*$ は、試料極側に純粋な Na₂CO₃を用い、 $a_{\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}} = 1$ とすることにより式(4-4)から求めることができる。 $a_{\text{Na}_{0.5}}^*$ の値としては、第 3 - 2 節で得た次式を用いた。

$$\log a_{\text{Na}_{0.5}}^* = -(9541.8/T) + 0.1429 \quad (1223 \sim 1473\text{K}) \quad (4-5)$$

4-2-2 試料の調製

参照融体は第3-2節で用いたのと同じであるので、その調製法については省略する。

試料融体は、443Kで1.21Ms(14d)以上乾燥させた特級試薬の Na_2CO_3 と Sb_2O_5 を所定量精密に秤量し、充分混合した後、Pt坩堝に入れ、 CO_2 -20% O_2 雰囲気下、673Kで3.6ks(1h)、973~1073Kで7.2ks(2h)保持して充分反応させ、ついで測定温度に昇温し、7.2ks(2h)保持してそのまま測定に供した。

4-2-3 実験装置および手順

本研究で使用した電池の構造および実験手順は第3-2節と同様であるので省略する。ただし、本研究では、参照極側の酸素分圧を制御するのに O_2 -28.6% CO_2 混合ガスを用い、 $5 \times 10^{-7} \text{Nm}^3/\text{s}$ (30 Ncm^3/min)の流量で供給した。測定は、 $T = 1423 \sim 1523\text{K}$ 、 $P_{\text{O}_2} = 0.02\text{MPa}$ 、 $P_{\text{CO}_2} = 0.08 \sim 0.001\text{MPa}$ の範囲で行った。

起電力の値が3.6ks(1h)以上1mV以内で一定であることを確かめて平衡起電力とした。

4-2-4 実験結果および考察

(1) β -アルミナの安定性と蒸発によるスラグ組成の変化

β -アルミナは使用した試料融体に対してきわめて安定で、侵食はほとんど認められず、0.864Ms(10d)以上にわたり起電力の測定が可能であった。

このような長時間にわたる測定では、時間の経過にともない、スラグ成分の蒸発による組成変化が起こるおそれがある。そこで、 CO_2 分圧や温度を順次変えて行う一連の測定の終了後、再び最初の温度および CO_2 分圧の条件に戻し起電力を再測定したところ、最初に得られた起電力の値とほとんど同じ起電力が測定された。この結果から、測定中のスラグ組成の変化は、少なくとも起電力測定にはほとんど影響を及ぼさない程度であったと考えられる。

(2) $\text{NaO}_{0.5}(1)$ および $\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}(1)$ の活量

$a_{\text{NaO}_{0.5}}$ とスラグ組成 N との関係をFig. 4-1~4-3に示す。図中、 $N=1$ における各点だけは実測値ではなく、式(4-2)の平衡関係から $a_{\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}}=1$ として求

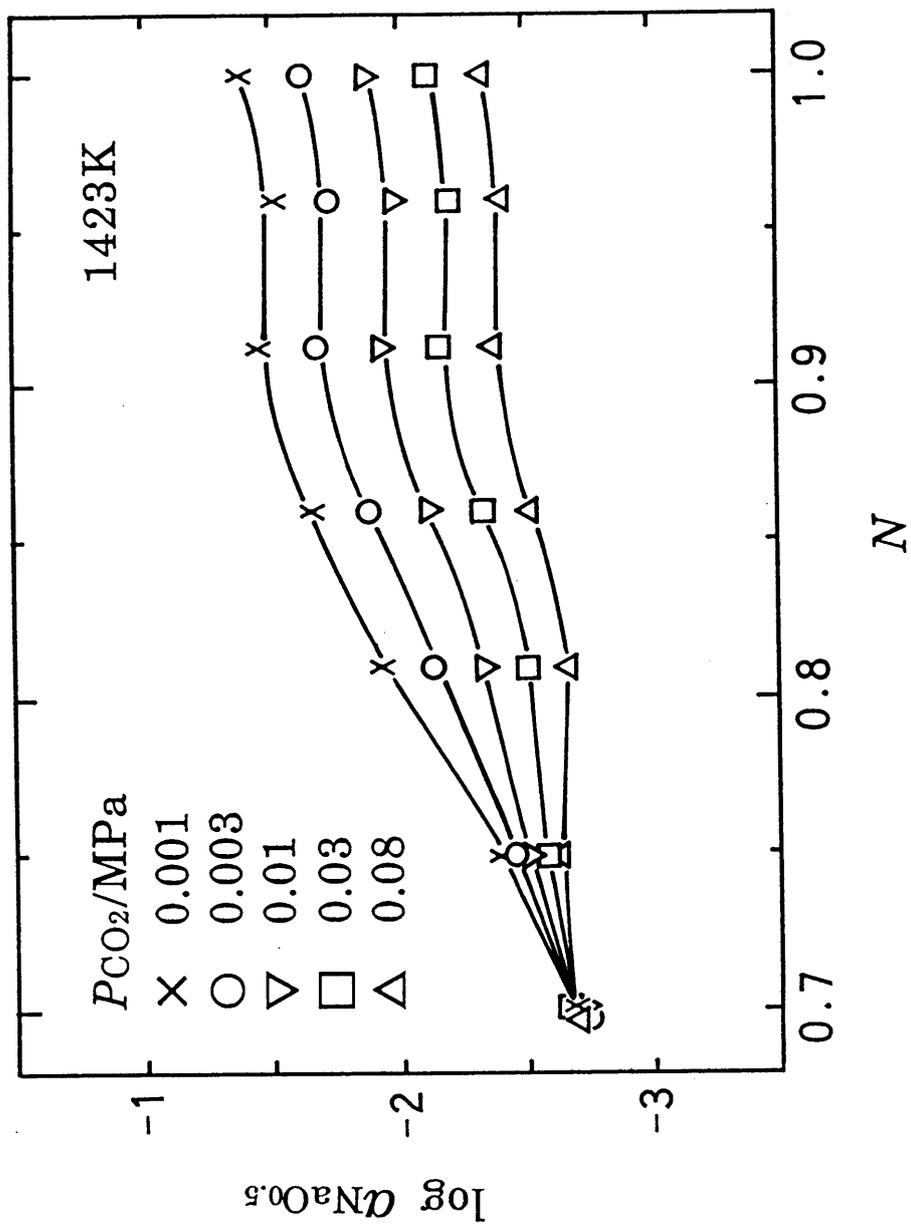


Fig. 4-1 Composition dependence of the activity of $\text{NaO}_{0.5}(\text{l})$ in $\text{NaO}_{0.5}-\text{CO}_2-\text{SbO}_{2.5}$ melts at 1423K.

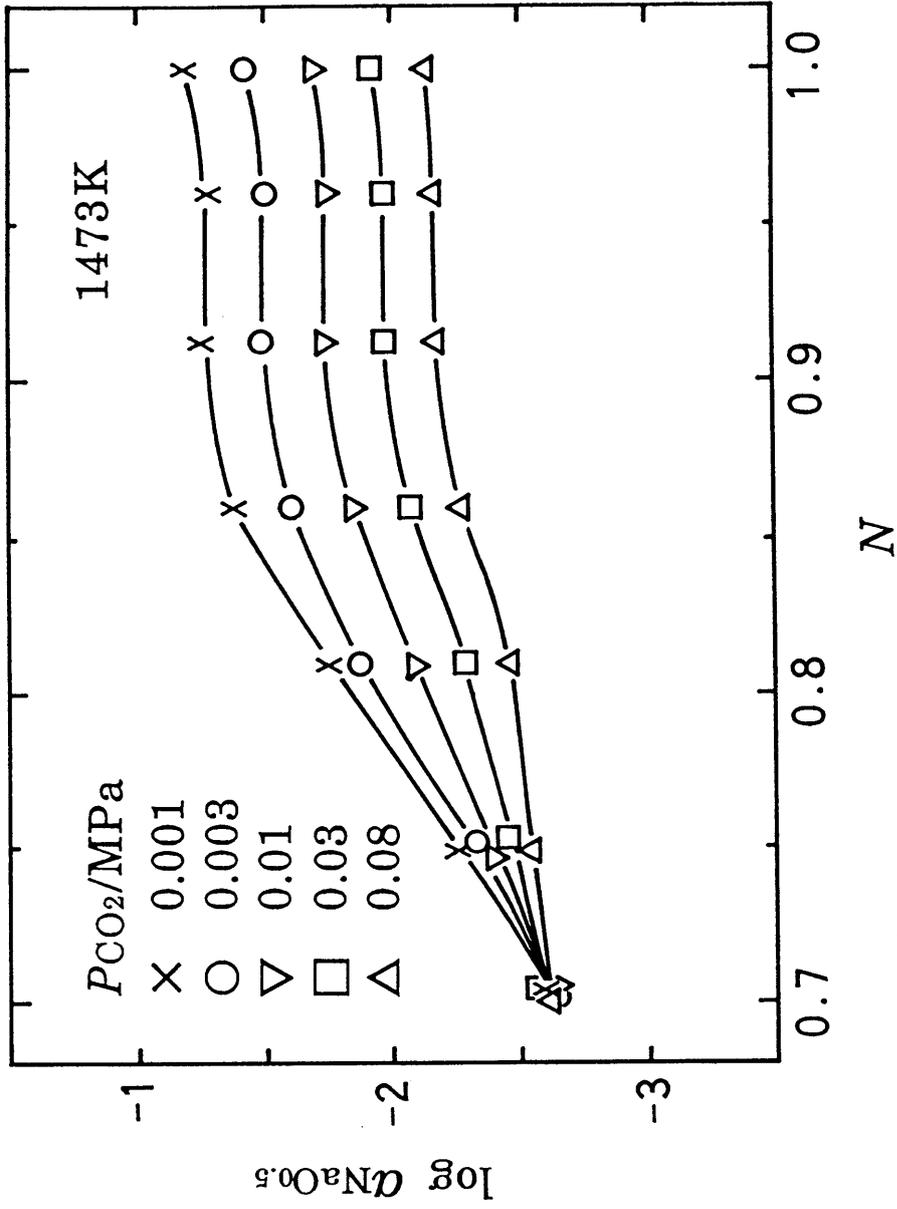


Fig. 4-2 Composition dependence of the activity of $NaO_{0.5}(l)$ in $NaO_{0.5}-CO_2-SbO_{2.5}$ melts at 1473K.

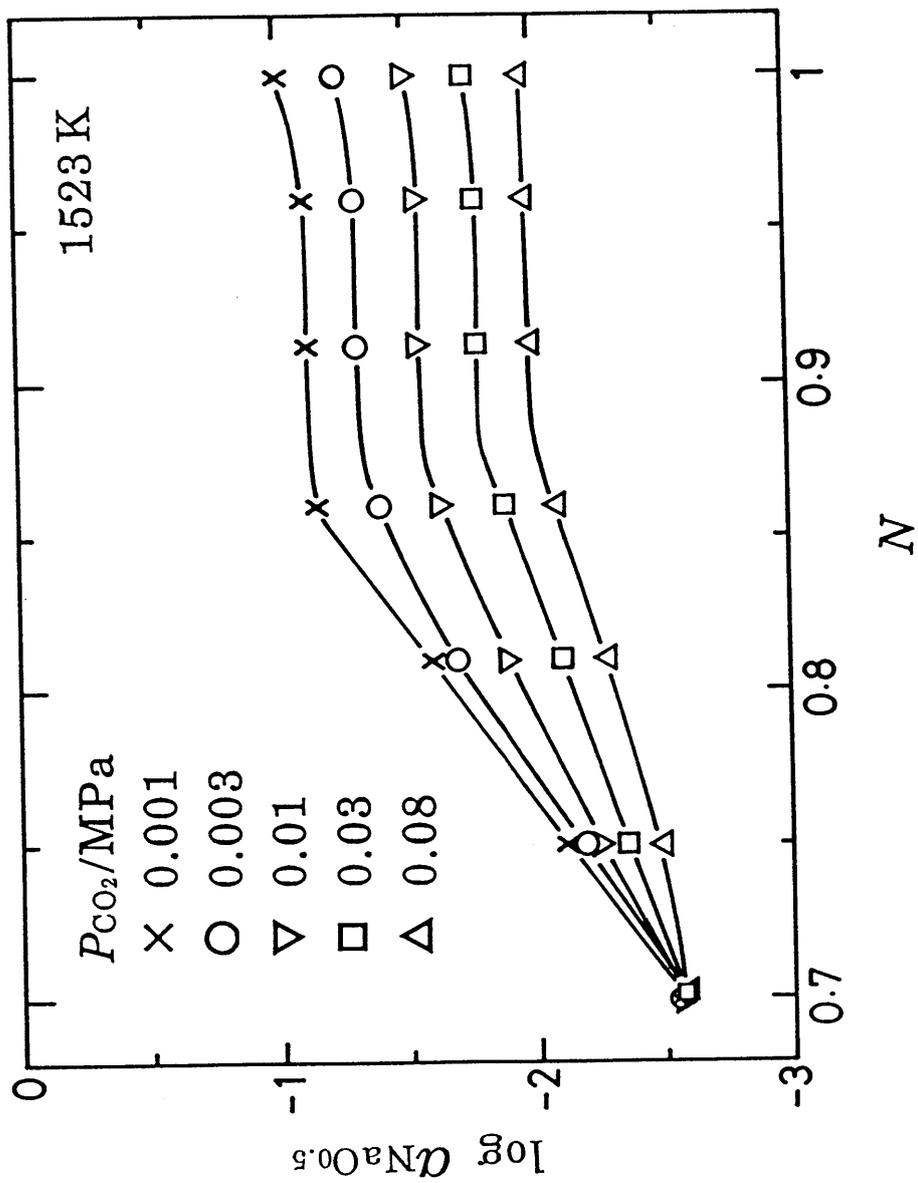


Fig. 4-3 Composition dependence of the activity of $\text{NaO}_{0.5}(\text{l})$ in $\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-SbO}_{2.5}$ melts at 1523K.

めた計算値である。各温度とも、 $N=1\sim 0.81$ の範囲では $a_{\text{NaO}_{0.5}}$ は CO_2 分圧に依存して大きく変化するが、その後 N が小さくなるに従い CO_2 分圧依存性は小さくなり、 $N=0.70$ ではまったく認められなくなる。また、 CO_2 分圧一定の場合には、 N が1から0.86まで変化しても $a_{\text{NaO}_{0.5}}$ の値はほとんど一定に保たれ、 N がそれ以下になると次第に減少していく。

$a_{\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}}$ とスラグ組成 N との関係をFig. 4-4~4-6に示す。 N が1から0.86まで変化しても $a_{\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}}$ は1に近い値でほとんど変化せず、しかも CO_2 分圧に対する依存性も小さくほぼ一定に保たれる。これは、この組成領域で2液相分離の傾向があり、純粋に近い Na_2CO_3 が安定に存在していることを示唆する。山口⁽¹²⁾は $\text{Na}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{SiO}_2$ 系で同様の傾向が存在することを報告しており、また $\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系においては2液相分離が認められている⁽¹³⁾。

$a_{\text{NaO}_{0.5}}$ の CO_2 分圧依存性を N をパラメータにして示すとFig. 4-7~4-9のようになる。図中の破線は式(4-2)の平衡関係より、 $a_{\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}}=1$ として計算した $a_{\text{NaO}_{0.5}}$ の値である。 $N=0.81\sim 0.96$ では、破線に近い勾配となっている。 $N=0.70$ では、このスラグは $\text{NaO}_{0.5}-\text{SbO}_{2.5}$ 二成分系とみなせるほど、 CO_2 溶解度は小さく、また P_{CO_2} の変化にともなう CO_2 の出入りもわずかであるため、 $a_{\text{NaO}_{0.5}}$ は P_{CO_2} に依存しないと考えられる(CO_2 溶解度については第4-3節で述べる)。

$N=0.81$ では、高温で、 CO_2 分圧の低い部分では $\log a_{\text{NaO}_{0.5}}$ の直線関係から下方へ逸脱する傾向が認められ、 $N=0.75$ では、全 P_{CO_2} にわたって、緩やかな勾配となっている。これは、 CO_2 分圧が低くなると、



による $\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}$ の熱分解反応が促進され、 $a_{\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}}$ の値が小さくなる(Fig. 4-4~4-6を参照)ためであると考えられる。この傾向は特に、 CO_2 溶解度が小さい組成で顕著である。

次に、 $a_{\text{NaO}_{0.5}}$ に及ぼす温度の影響を、 $P_{\text{CO}_2}=0.03\text{MPa}$ の場合を例にとり、Fig. 4-10に示す。図の破線は、純粋な Na_2CO_3 の分解反応に相当する $a_{\text{NaO}_{0.5}}$ を表し、式(4-2)で表される反応の平衡関係から得られる次式、

$$\begin{aligned} \log a_{\text{NaO}_{0.5}} = & -\Delta H^\circ_{(4-2)}/(2.303RT) + \Delta S^\circ_{(4-2)}/(2.303R) \\ & + \log a_{\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}} - (1/2)\log p_{\text{CO}_2} \end{aligned} \quad (4-2')$$

に、 $P_{\text{CO}_2}=0.3$ 、 $a_{\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}}=1$ を代入して得られる。ここで、 $\Delta H^\circ_{(4-2)}$ と

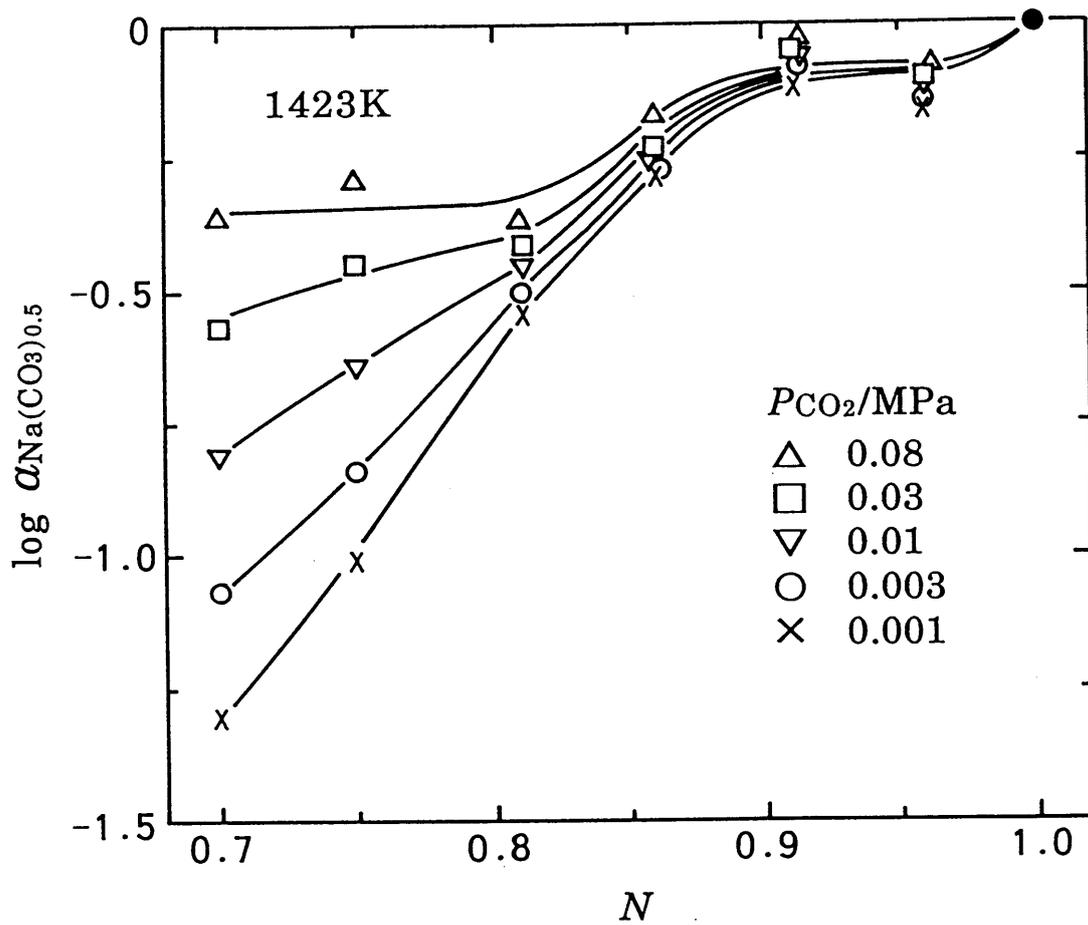


Fig. 4-4 Composition dependence of the activity of $\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{l})$ in $\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-SbO}_{2.5}$ melts at 1423K.

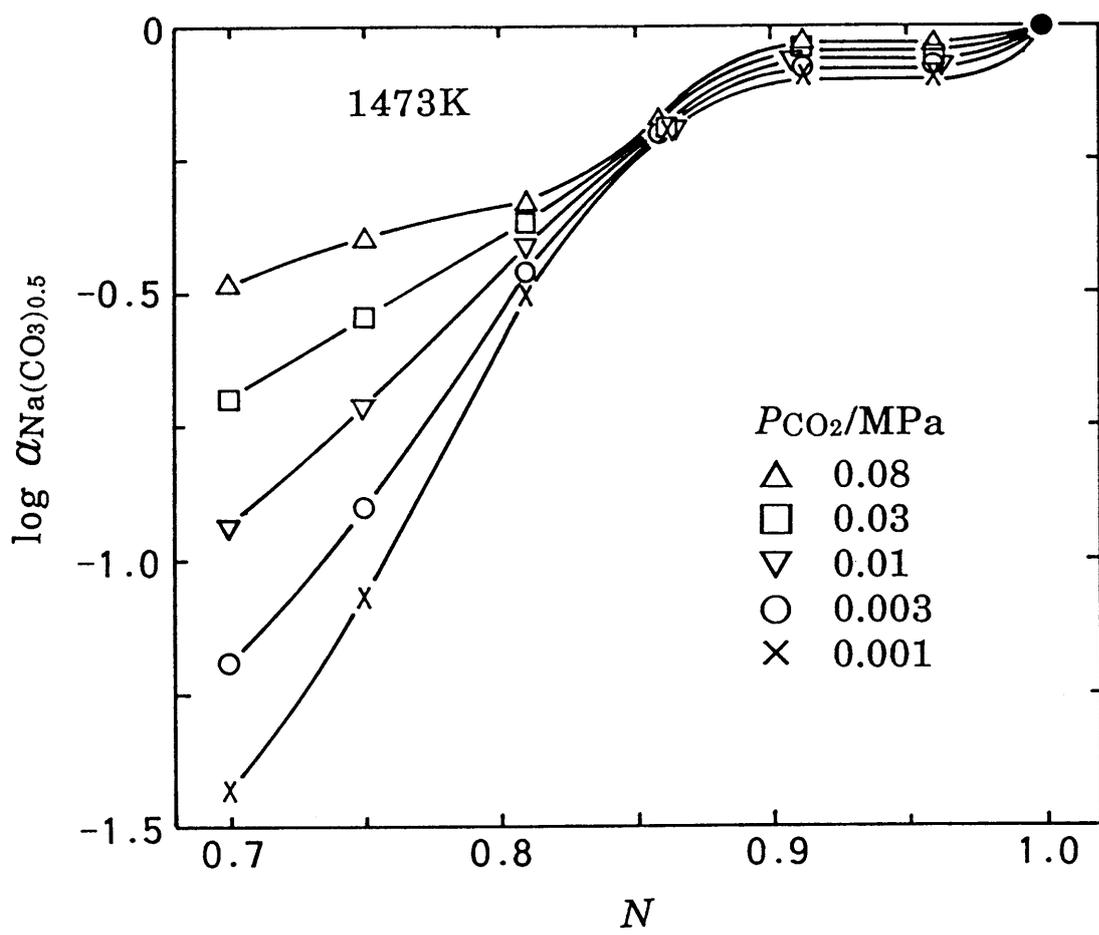


Fig. 4-5 Composition dependence of the activity of $\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{l})$ in $\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-SbO}_{2.5}$ melts at 1473K.

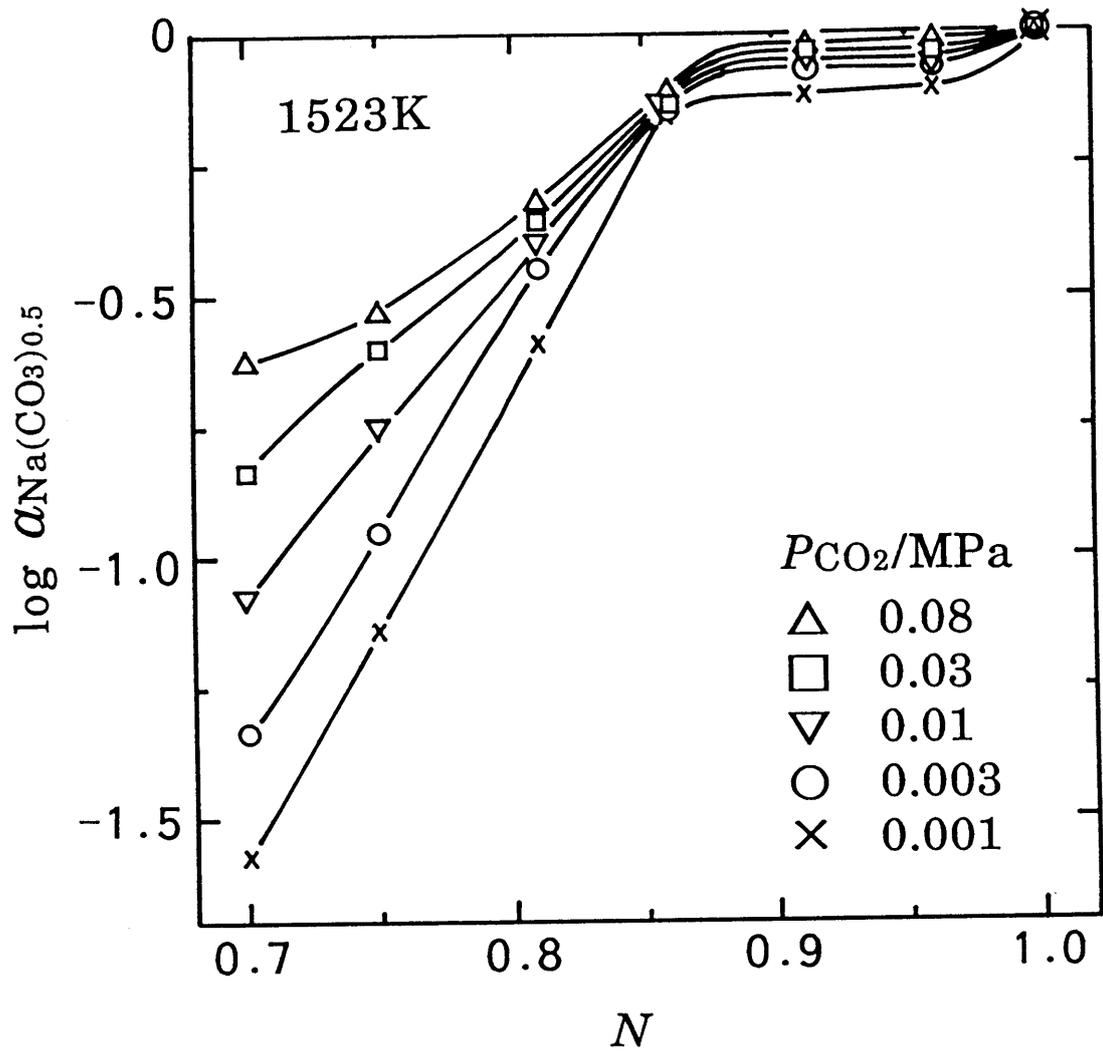


Fig. 4-6 Composition dependence of the activity of $\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{l})$ in $\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-SbO}_{2.5}$ melts at 1523K.

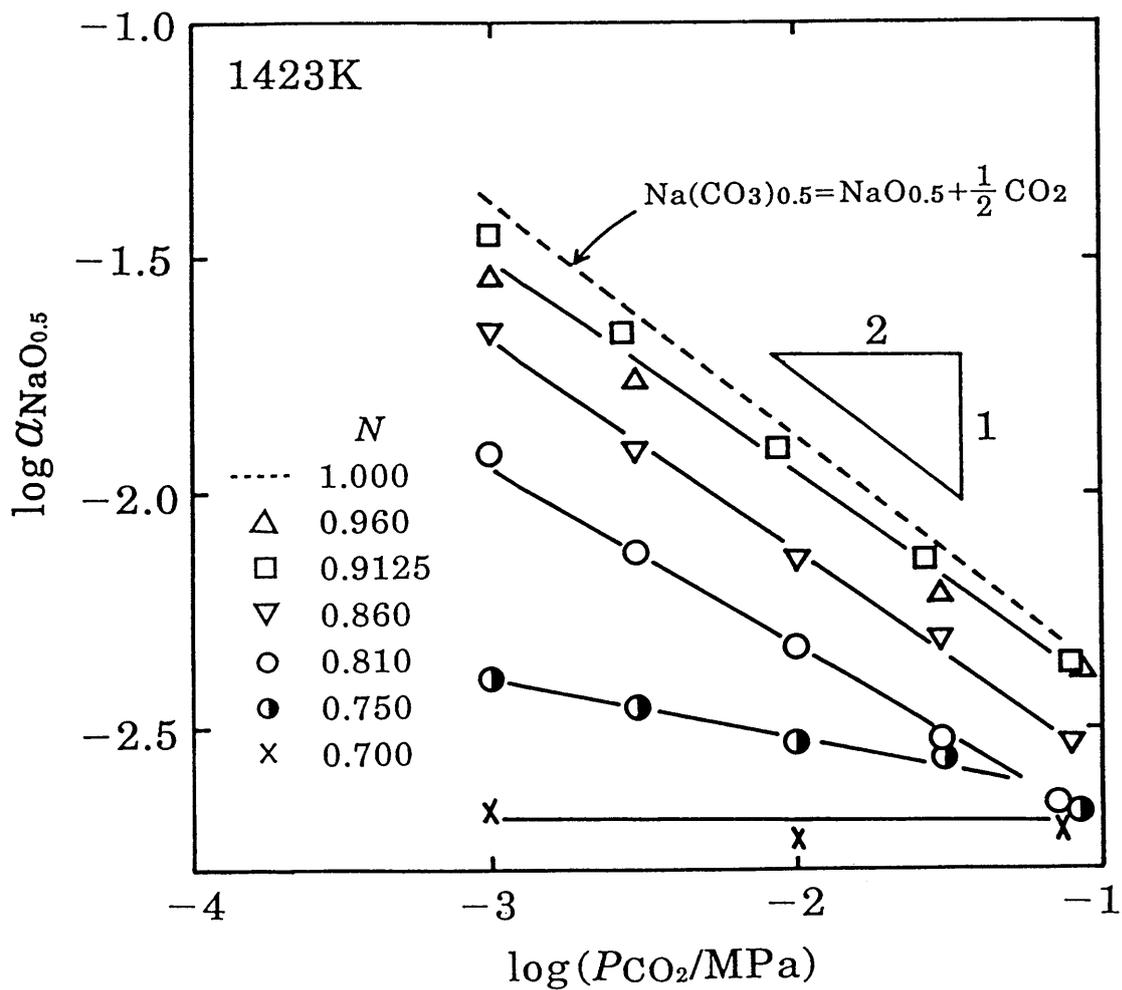


Fig. 4-7 Effect of partial pressure of CO_2 on the activity of $\text{NaO}_{0.5}(\text{l})$ in $\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-SbO}_{2.5}$ melts at 1423K.

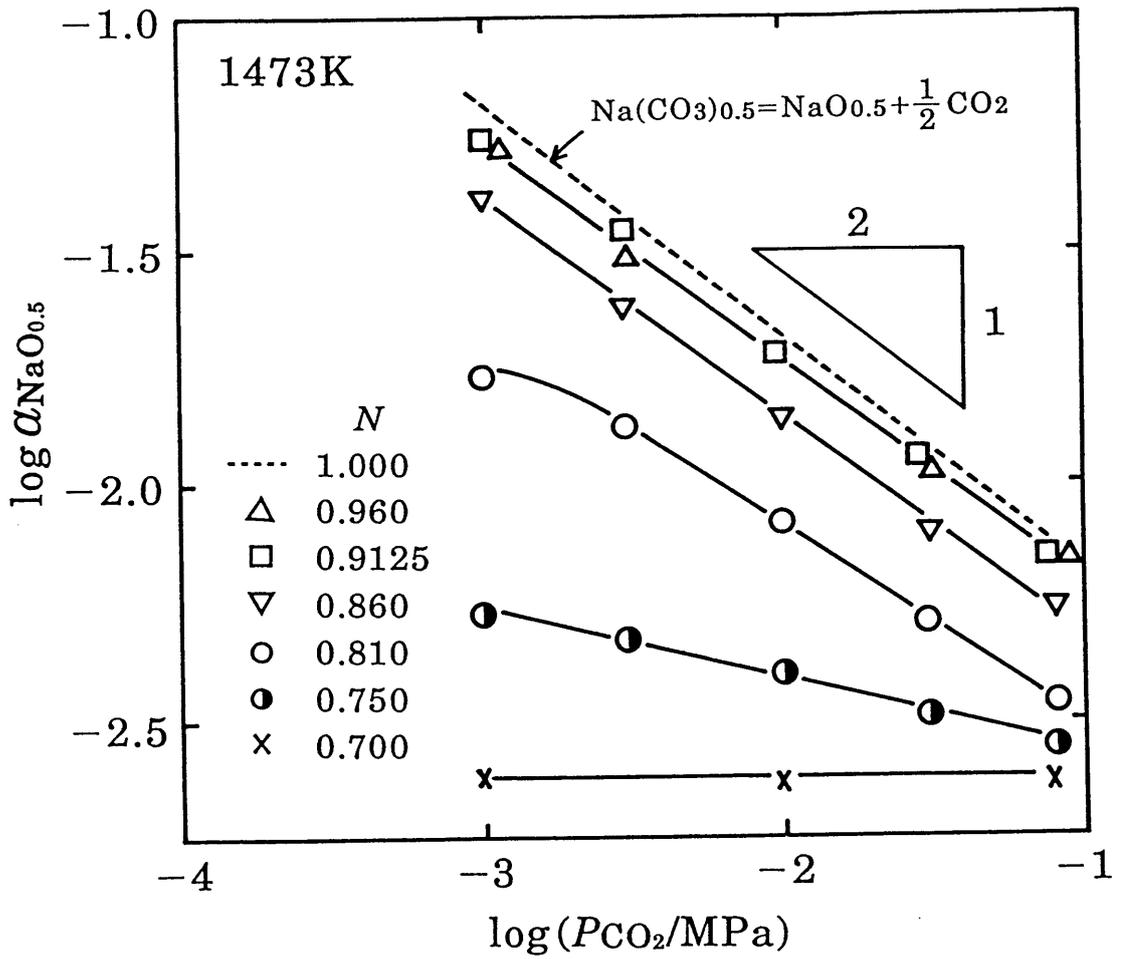


Fig. 4-8 Effect of partial pressure of CO_2 on the activity of $\text{NaO}_{0.5}(\text{l})$ in $\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-SbO}_{2.5}$ melts at 1473K.

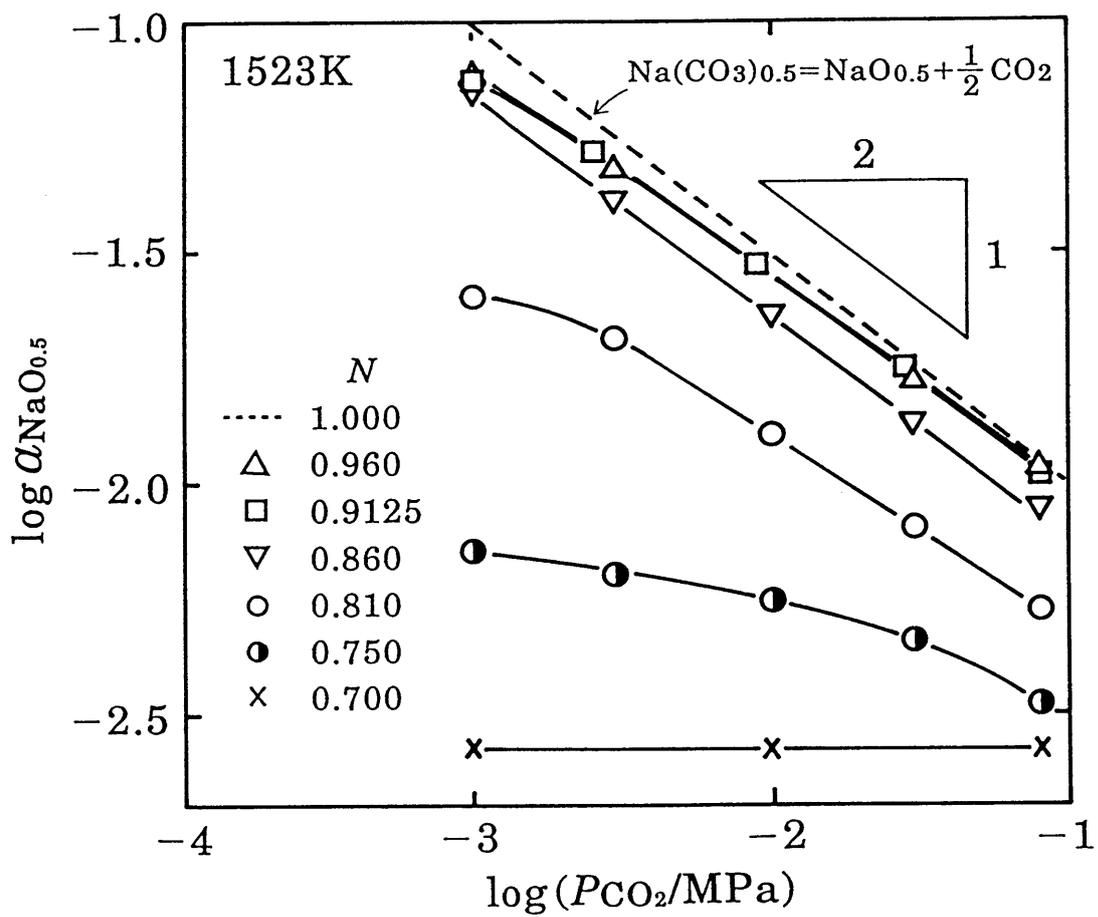


Fig. 4-9 Effect of partial pressure of CO_2 on the activity of $\text{NaO}_{0.5}(\text{l})$ in $\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-SbO}_{2.5}$ melts at 1523K.

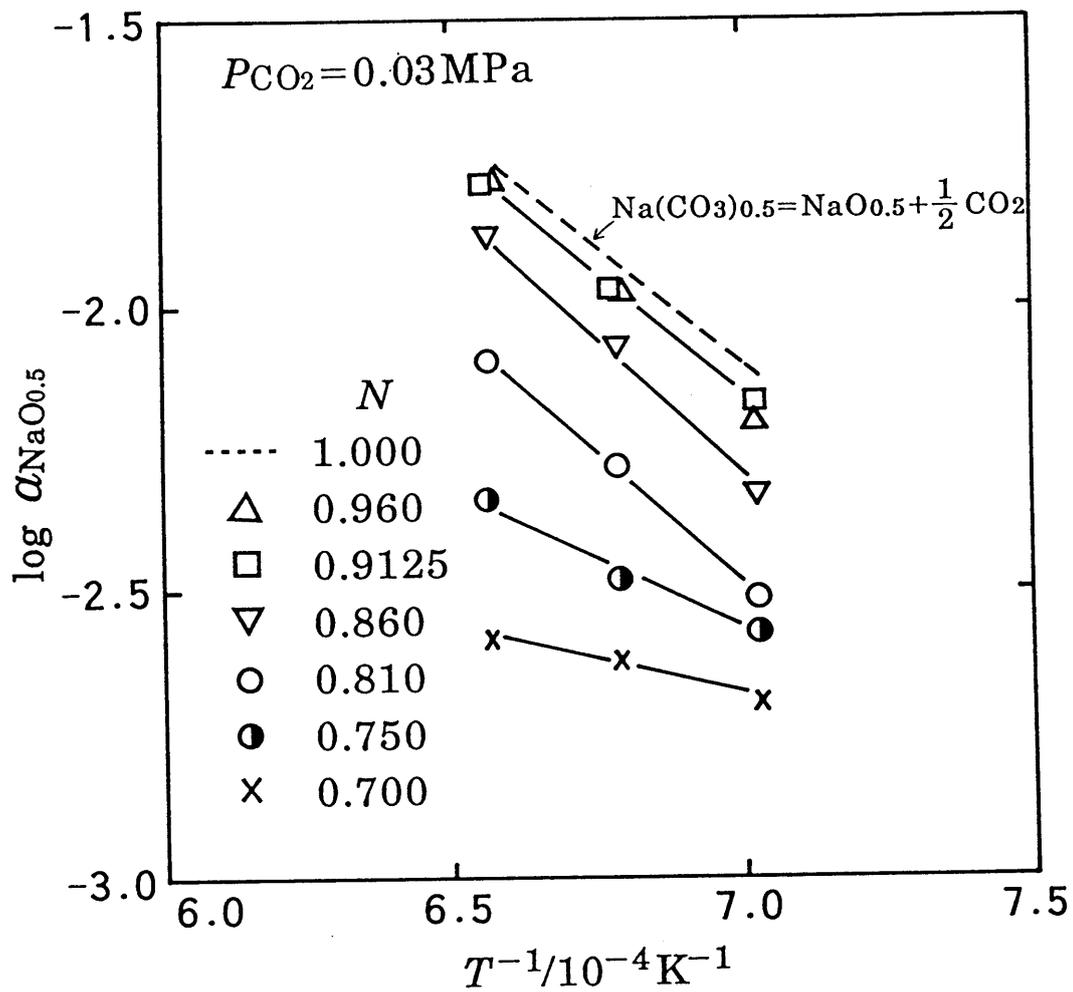


Fig. 4-10 Effect of temperature on the activity of $\text{NaO}_{0.5}(\text{l})$ in $\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-SbO}_{2.5}$ melts at $P_{\text{CO}_2} = 0.03 \text{ MPa}$.

$\Delta S^\circ_{(4-2)}$ は、式(4-2)の反応の標準エンタルピー変化および標準エントロピー変化を表す。いずれの組成においても、温度の上昇と共に $\log a_{\text{NaO}_{0.5}}$ は直線的に増大する。その勾配は $N \geq 0.81$ では、破線に近い勾配となっているが、 $N = 0.70$ では勾配は急激に小さくなっている。勾配が式(4-2')から予測されるものに近いという事実は、図の温度範囲では、 $a_{\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}}$ の温度依存性がなく、勾配が、 $\Delta H^\circ_{(4-2)}/(2.303R)$ に等しいことを示している。

この図の関係は、 P_{CO_2} 一定におけるものであり、組成、つまり、 CO_2 溶解度が一定におけるものではない。したがって、その勾配から $\text{NaO}_{0.5}$ の部分モルエンタルピーを求めることはできない。 $N = 0.70$ における勾配がその他の組成と異なっているのは、この組成においては CO_2 溶解度がごくわずかであるため、組成一定の条件をほぼ満足し、 $\text{NaO}_{0.5}$ - $\text{SbO}_{2.5}$ 二成分系における $\text{NaO}_{0.5}$ の部分モルエンタルピーに相当する勾配に近づいたためと推察される。

第 4 - 3 節 Na_{0.5}-(Sb_{0.5}+Sb_{0.5})系スラグのCO₂溶解度とSbの賦存状態

Na_{0.5}-(Sb_{0.5}+Sb_{0.5})系スラグ中のCO₂溶解度を、CO₂分圧、スラグ組成 *N*、酸素分圧、温度の関数として求めた。Sbは、条件によっては、本系スラグ中で5価以外に3価の状態が存在するので、それがCO₂溶解度、すなわち、スラグ組成に影響を及ぼす可能性がある。そのため、CO₂溶解度の測定と同時にSbのRedox比 ($n_{\text{Sb}^{3+}}/n_{\text{Sb}^{5+}}$) を測定した。その結果から、CO₂溶解度を支配する反応とスラグ融体中でのSbの賦存状態について考察した。

4 - 3 - 1 試料の調製

443Kで1.2Ms(14d)以上乾燥させた特級試薬のNa₂CO₃とSb₂O₅を *N*が0.75~0.95となるように混合し、アルミナ坩堝に移した。

4 - 3 - 2 実験装置および手順

実験装置は、第 3 - 3 節でNa_{0.5}-As_{0.5}系スラグのCO₂溶解度を測定した際に用いたものと同様 (Fig. 3-15) であるので参照されたい。温度制御にはプログラム式PID調節計を用いた。試料を入れた坩堝をSiC電気抵抗炉中の均熱帯の位置にセットする。急激なCO₂の放出による試料のふきこぼれを防ぐため、一旦973Kで7.2Ks(2h)保持した後、1523Kあるいは1423Kまで昇温し、それぞれの温度に保持した。最初にある程度Ar雰囲気中でCO₂を放出させた後、CO₂、CO、O₂とArを所定のCO₂分圧、酸素分圧となるように適宜混合し、内径4mmのアルミナ管を通して $1.67 \times 10^{-6} \text{Nm}^3/\text{s}$ (100Nml/min) の流量で試料に吹き付け、試料と気相とを平衡させた。一定時間ごとにステンレス棒を坩堝内部に挿入し、急冷付着させることにより試料を採取した。採取した試料については次の3種の分析を行った。

(1) 3価のSbの定量

3価のSbの定量にはKMnO₄酸化滴定法を適用した。試料の酸溶解時にSbのRedox比が変化しないような条件を確立するため、純度98%以上のSb₂O₃の試薬を用いて定量操作を行った。Sb₂O₃の溶解には3価のSbの酸化が起こらないように還元性の酸であるHClを用い、Zimmermann-Reinhardt溶液⁽¹⁴⁾を添加した後、滴定した。

滴定は、大気中、室温にて行なった。この結果3価のSbは、相対誤差±3%以内で定量できることを確認した。

(2) CO₂, Naおよび全Sbの定量

CO₂の定量は、B₂O₃融解電量滴定法により行なった(第3-3節参照)。

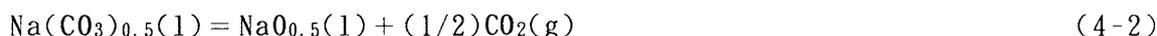
試料を長時間溶融状態で保持している間に、スラグ成分の蒸発損失が起こり、スラグ組成が変動する可能性のあることが予測された。そこで、各採取試料についてNaおよび全Sbの原子吸光分析を行い、実験後のスラグ組成を決定した。

4-3-3 実験結果および考察

(1) CO₂溶解量の経時変化

CO₂溶解量、全Sbのうちの3価のSbの割合 $\{ n_{Sb^{3+}} / (n_{Sb^{3+}} + n_{Sb^{5+}}) \}$ およびスラグ組成 N の経時変化の一例をFig. 4-11に示す。これは、初期スラグ組成 $N = 0.95$, $P_{CO_2} = 0.01\text{MPa}$, $P_{O_2} = 0.5\text{Pa}$ の条件下で測定したものである。初めから混合ガスを流すとスラグ中のCO₂が放出されにくく、平衡到達までに長時間を要することから、図に示すように、まずArガスのみを流し、CO₂をある程度放出させた後、所定の酸素分圧、CO₂分圧の混合ガスに切り替え、スラグ-気相間の平衡を図った。

実験初期にArガスのみを流している間はCO₂分圧、酸素分圧が共に低いため次のNa₂CO₃の熱分解反応



がおこり、スラグ組成 N は初期組成よりやや小さくなる。また、Ar雰囲気下では、Sb⁵⁺はSb³⁺へと還元され、 $\{ n_{Sb^{3+}} / (n_{Sb^{3+}} + n_{Sb^{5+}}) \}$ の値は若干大きくなる。

所定の混合ガスに切り替えると、図のようにCO₂溶解量が次第に増加し、約110ks後に一定値に達した。同時に、 $\{ n_{Sb^{3+}} / (n_{Sb^{3+}} + n_{Sb^{5+}}) \}$ の値およびスラグ組成 N もほぼ一定となった。これらがすべて一定となった時点での値をその条件におけるそれぞれの平衡値とした。Table 4-1に平衡実験で得られたスラグ試料の化学組成を示す。

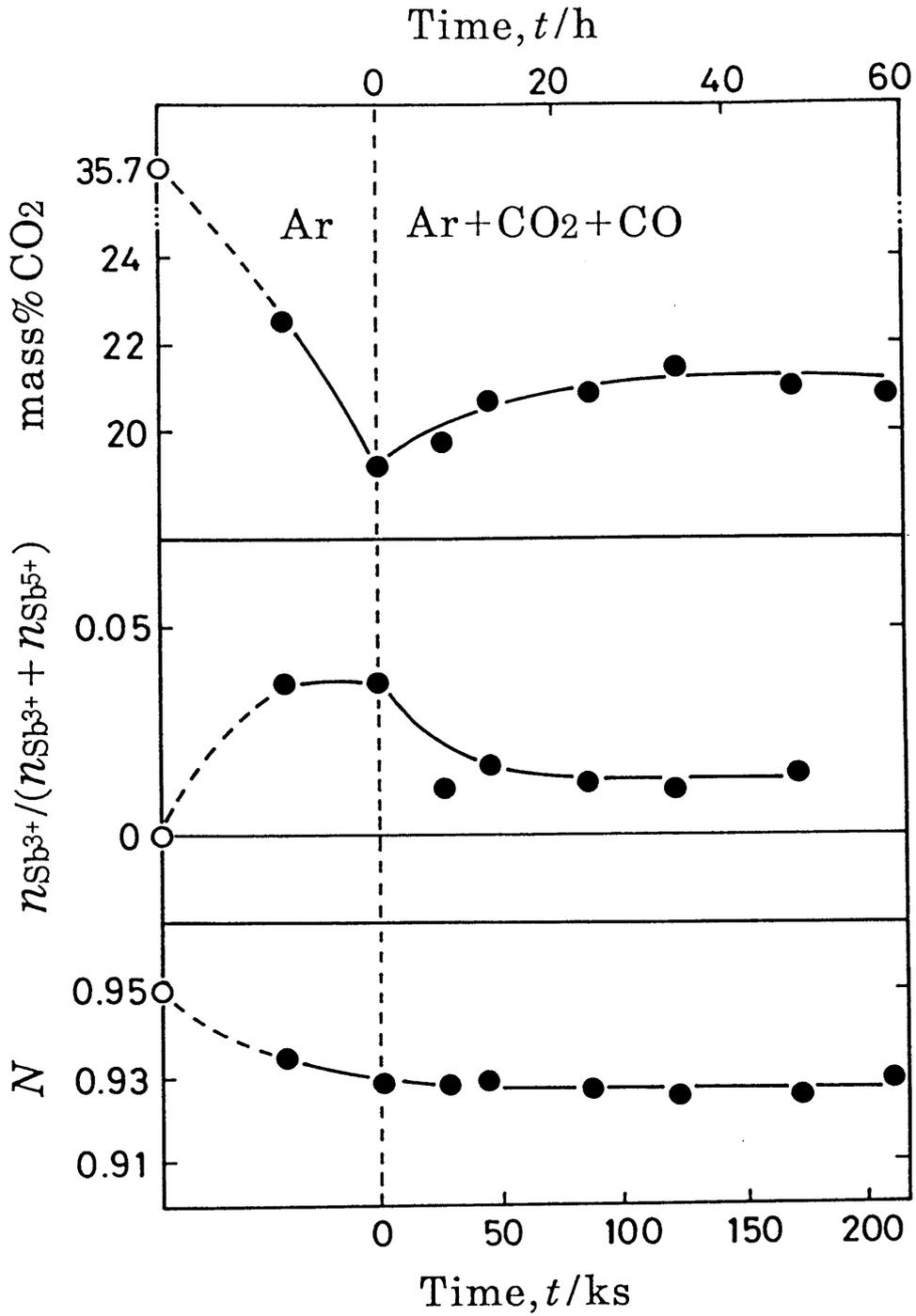


Fig. 4-11 Change with time of CO₂ content, molar ratio of Sb³⁺ to (Sb³⁺+Sb⁵⁺), and the slag composition N in NaO_{0.5}-CO₂- (SbO_{2.5}+SbO_{1.5}) melt at 1523K.

N	P _{CO₂} /MPa	P _{O₂} /Pa
0.95	0.01	0.5

Table 4-1 Equilibrium composition of $\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-(SbO}_{2.5}\text{+SbO}_{1.5})$ melt.

1523K
 $P_{\text{O}_2}/\text{Pa} = 0.005$

P_{CO_2} /MPa	Molar fraction			N	Molar ratio		Cation fraction	
	$\text{NaO}_{0.5}$	$\text{SbO}_{2.5}\text{+SbO}_{1.5}$	CO_2		$\frac{\text{Sb}^{3+}}{\text{Sb}^{3+}\text{+Sb}^{5+}}$	$\frac{\text{Sb}^{4+}}{\text{Sb}^{4+}\text{+Sb}^{5+}}$	N_{Na^+} (Sb^{3+})	N_{Na^+} (Sb^{4+})
0.01	0.675	0.039	0.286	0.946	0.216	0.432	0.99	0.98
0.01	0.705	0.260	0.035	0.731	0.303	0.606	0.90	0.82
0.1	0.687	0.039	0.274	0.946	0.791	1.582	0.96	*
0.1	0.677	0.118	0.204	0.851	0.872	1.744	0.87	*
0.1	0.653	0.228	0.119	0.741	0.946	1.892	0.75	*

* : $\text{Sb}^{4+} / (\text{Sb}^{4+} + \text{Sb}^{5+}) > 1$

$P_{\text{O}_2}/\text{Pa} = 0.5$

0.01	0.723	0.252	0.025	0.741	0.160	0.320	0.95	0.90
0.01	0.725	0.247	0.028	0.746	0.198	0.396	0.94	0.88
0.01	0.735	0.203	0.062	0.784	0.102	0.204	0.97	0.95
0.01	0.723	0.170	0.106	0.809	0.044	0.088	0.99	0.98
0.01	0.732	0.104	0.164	0.876	0.041	0.082	0.99	0.99
0.01	0.710	0.056	0.235	0.927	0.012	0.024	1.00	1.00
0.01	0.728	0.042	0.230	0.946	0.010	0.020	1.00	1.00
0.1	0.711	0.241	0.048	0.747	0.227	0.454	0.93	0.87
0.1	0.709	0.200	0.090	0.780	0.145	0.290	0.96	0.92
0.1	0.706	0.146	0.148	0.829	0.100	0.200	0.98	0.96
0.1	0.712	0.135	0.153	0.841	0.100	0.200	0.98	0.96
0.1	0.706	0.098	0.196	0.878	0.102	0.204	0.99	0.97
0.1	0.679	0.042	0.279	0.941				
0.1	0.677	0.041	0.282	0.943	0.095	0.190	0.99	0.99

$P_{\text{O}_2}/\text{Pa} = 5$

0.01	0.734	0.243	0.022	0.751	0.164	0.328	0.95	0.90
0.01	0.698	0.150	0.153	0.823	0.056	0.112	0.99	0.98
0.1	0.703	0.137	0.160	0.837				
0.1	0.686	0.040	0.275	0.946	0.101	0.202	0.99	0.99

$P_{\text{O}_2}/\text{Pa} = 1000$

0.01	0.727	0.265	0.007	0.733	0.049	0.098	0.98	0.97
0.1	0.709	0.256	0.035	0.735	0.062	0.124	0.98	0.96
0.1	0.696	0.149	0.155	0.824	0.019	0.038	1.00	0.99
0.1	0.679	0.036	0.285	0.950	0.015	0.030	1.00	1.00

1423 K
 $P_{\text{O}_2}/\text{Pa} = 0.02$

0.01	0.737	0.224	0.039	0.766	0.046	0.092	0.99	0.97
0.01	0.714	0.115	0.172	0.861	0.027	0.054	1.00	0.99

$\text{Sb}^{3+} / (\text{Sb}^{3+} + \text{Sb}^{6+})$, $\text{Sb}^{4+} / (\text{Sb}^{4+} + \text{Sb}^{5+})$: calculated from the analytical results assuming that Sb exists as Sb^{3+} and Sb^{6+} , or Sb^{4+} and Sb^{5+} , respectively.

(2) Redox比とスラグ組成 N の関係

$\{ n_{\text{Sb}^{3+}} / (n_{\text{Sb}^{3+}} + n_{\text{Sb}^{5+}}) \}$ とスラグ組成 N の関係を酸素分圧と CO_2 分圧をパラメータにして Fig. 4-12 に示す. $P_{\text{CO}_2} = 0.1 \text{ MPa}$, $P_{\text{O}_2} = 0.005 \text{ Pa}$ の場合を除くと, いずれの酸素分圧, CO_2 分圧においても, $\{ n_{\text{Sb}^{3+}} / (n_{\text{Sb}^{3+}} + n_{\text{Sb}^{5+}}) \}$ の値は $N > 0.85$ の領域では, N によらずほぼ一定値を示すが, N が 0.85 よりも小さくなると次第に増大する. また, 同じスラグ組成では, 酸素分圧が小さくなるほど, CO_2 分圧が大きくなるほど $\{ n_{\text{Sb}^{3+}} / (n_{\text{Sb}^{3+}} + n_{\text{Sb}^{5+}}) \}$ の値は増加する.

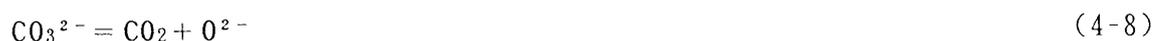
また, 図には, 1423 K における測定点も併せて示したが, 温度が低いほど 5 価の Sb が安定になることが分かる.

(3) $\text{Na}_{0.5}(\text{Sb}_{0.5}\text{O}_2 + \text{Sb}_{0.5}\text{O}_3)$ 系スラグの CO_2 溶解度と Sb の賦存状態

CO_2 溶解度を $\text{Na}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-(Sb}_{0.5}\text{O}_2 + \text{Sb}_{0.5}\text{O}_3)$ 擬三成分系状態図に示すと Fig. 4-13 のようになる. いずれの温度, スラグ組成 N , CO_2 分圧においても実験点が Na_2CO_3 と Na_3SbO_4 を結んだ破線の近傍にあることがわかる. これは Na_2CO_3 スラグに Sb_2O_5 を添加すると, SbO_4^{3-} が生成し, CO_2 ガスが放出される次式の反応に従って Na_2CO_3 が分解することを意味する.



すなわち, スラグ組成は, $(\text{Sb}_{0.5}\text{O}_2 + \text{Sb}_{0.5}\text{O}_3)$ と Na_2CO_3 を結んだ直線上にあった初期配合組成 (小さい黒丸) から, 昇温により式 (4-7) の反応が進行し, CO_2 ガスが放出されるにつれて N が一定の一点鎖線に沿って Na_2CO_3 と Na_3SbO_4 を結んだ破線の方へ移動する. Sb_2O_5 の酸性度が充分強ければ, 式 (4-7) の反応は大きく右に偏り, 各点は Na_2CO_3 と Na_3SbO_4 を結んだ破線に向かって接近するが, この反応のみではスラグ組成が破線より左の領域にくることはありえない. しかし, 実際には, N の大きなスラグでは CO_2 分圧が小さくなると実験点が破線の左側にまできていることから, 式 (4-7) の反応に加えて次式,



の反応が同時に進行しており, これによりさらに CO_2 が放出されたものと考えられる.

ところで, $N = 0.75$ のスラグにおける CO_2 溶解度を示す実験点は Na_3SbO_4 の組成

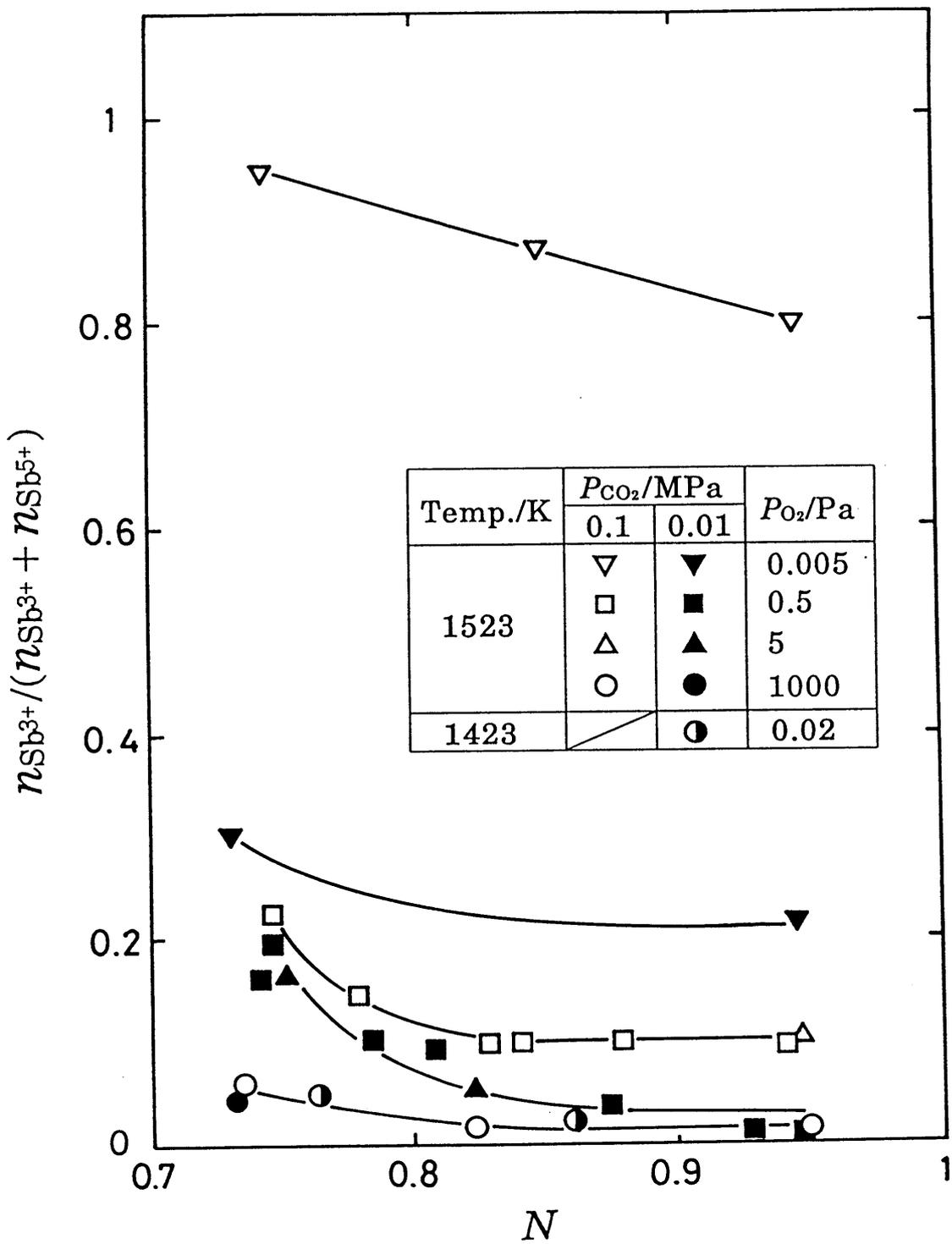


Fig. 4-12 Composition dependence of the molar ratio of Sb^{3+} to $(Sb^{3+}+Sb^{5+})$ in $NaO_{0.5}-CO_2-(SbO_{2.5}+SbO_{1.5})$ melts.

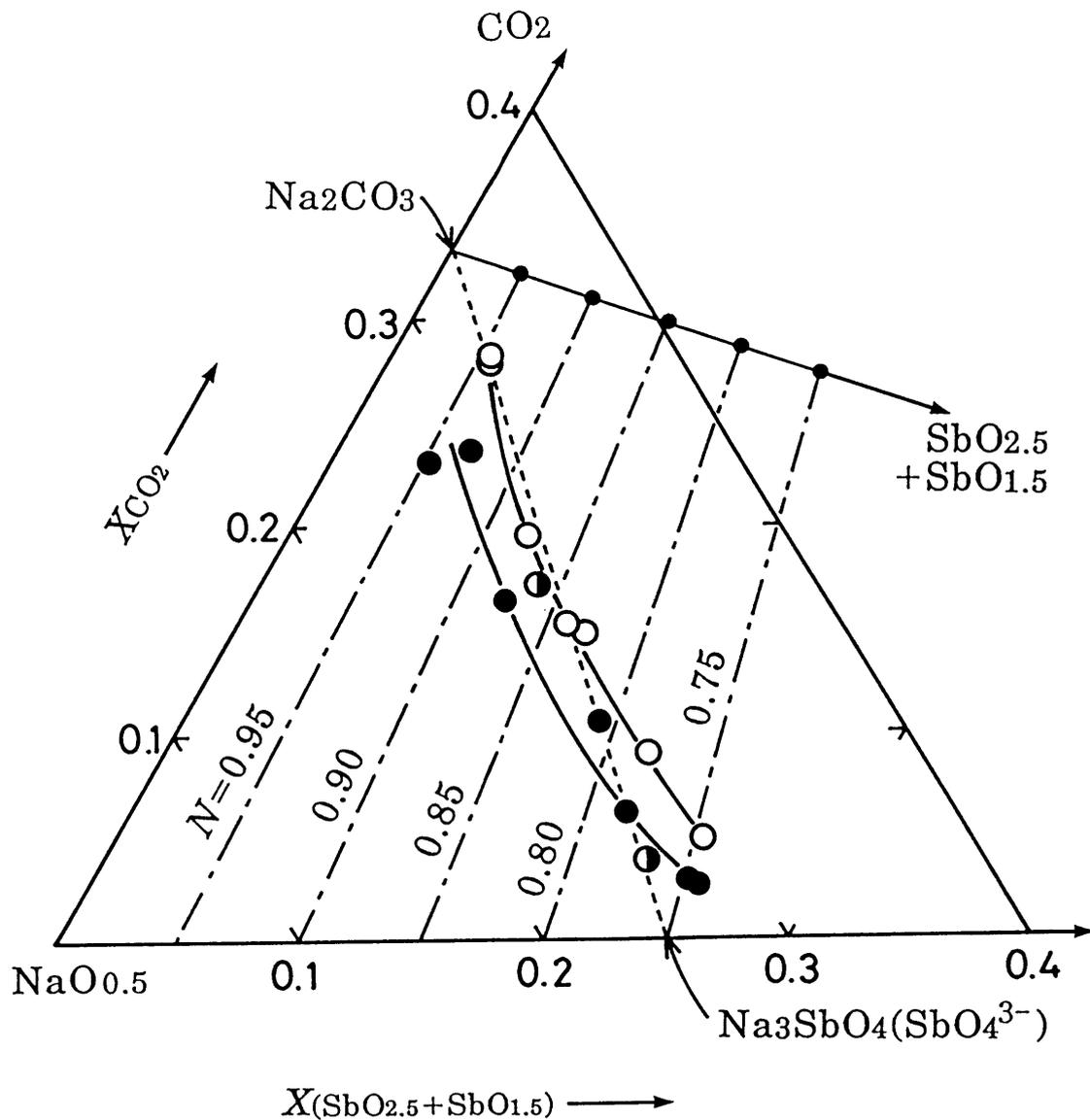


Fig. 4-13 Solubility of CO_2 in $\text{NaO}_{0.5}$ - $(\text{SbO}_{2.5}+\text{SbO}_{1.5})$ melts.

Temp./K	$P_{\text{CO}_2}/\text{MPa}$		P_{O_2}/Pa
	0.1	0.01	
1523	○	●	0.5
1423	/	◐	0.02

を表す点上には現れず、 N が大きな場合とは逆に、破線の右側に位置し、 CO_2 分圧依存性を示す。この現象は式(4-7)と(4-8)だけでは説明が困難である。そこで、この場合の CO_2 の溶解挙動を考察するため、後述する理由から、 CO_2 溶解度の酸素分圧依存性を検討した。1523K、初期スラグ組成 N が0.75, 0.85および0.95において、酸素分圧を変えて実験を行なった結果をFig. 4-14に示す。この図から明らかのように、 N が小さく CO_2 分圧が高いほど CO_2 溶解度の酸素分圧依存性が顕著になり、酸素分圧が低いほど CO_2 溶解度が矢印にそって増大することがわかる。特に、 $N=0.75$ 、 $P_{\text{CO}_2}=0.1\text{MPa}$ の条件下では、酸素分圧の低下にともないスラグの CO_2 溶解度が急激に増加した。ところで、Fig. 4-12で、 $\{n_{\text{Sb}^{3+}} / (n_{\text{Sb}^{3+}} + n_{\text{Sb}^{5+}})\}$ の値は、 N が小さく、 CO_2 分圧が高く、酸素分圧が低下するほど大きくなり、スラグ中の3価のSbの濃度が増加することを示した。そこで、このような N の小さな領域におけるスラグ中の CO_2 溶解度の急激な増加を5価のSbの還元反応と結びつけて考え、次のように考察した。

Sbの酸化還元反応が、次式、



の反応（この反応については後で考察する）に従うとすると、3価のSbの割合が増加するにつれて、すなわち、式(4-9)の反応が左側に進行するにつれて、 O^{2-} イオンが生成する。そして、式(4-8)の反応の逆反応により、 CO_2 が、この生成した O^{2-} イオンと結びついてスラグ中に溶解するため、 CO_2 分圧一定の条件下でも酸素分圧が低下すれば、 N が一定の直線に沿って CO_2 溶解度が増加する。

このように、スラグの CO_2 溶解度は式(4-7)、(4-8)および(4-9)の組合せにより進行するものと考えらる。 N が大きく CO_2 分圧が低い場合には、式(4-7)と式(4-8)が支配的であるが、 N が小さく CO_2 分圧が高い場合には、式(4-9)の影響が顕著となる。このような考え方に従えば、Fig. 4-13において、 $N=0.75$ では、 CO_2 溶解量に Na_2CO_3 と Na_3SbO_4 を結んだ破線の右側で CO_2 分圧の依存性が現れることもよく理解することができる。

(4) 3価のSbの賦存状態

前述のように、5価のSbは SbO_4^{3-} の形でスラグ中に存在している。このことから、熔融スラグ中のSbの酸化還元反応は、3価のSbの賦存状態を一般式

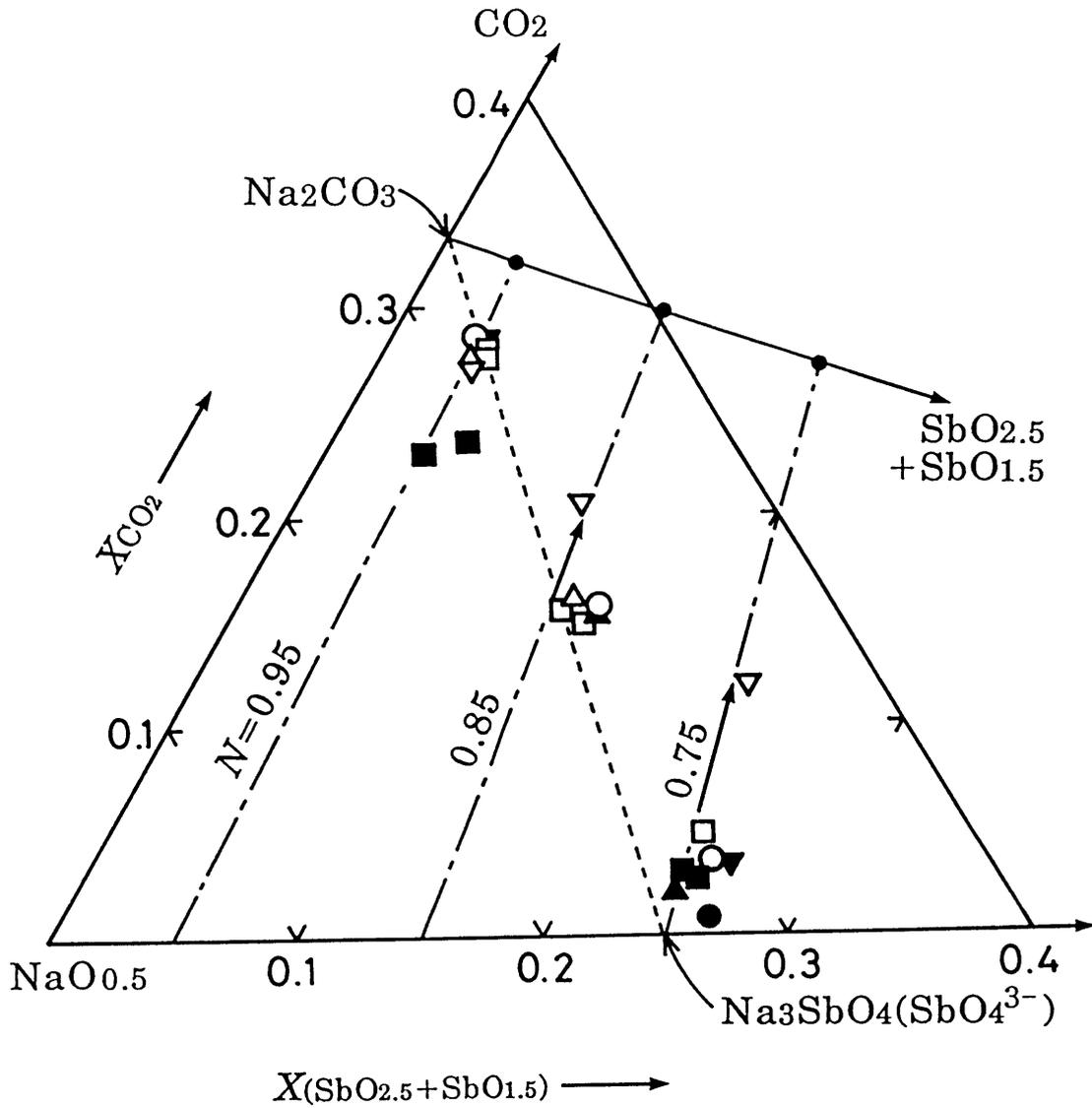
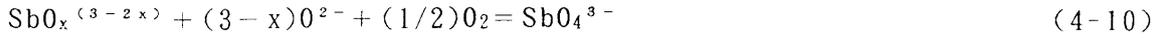


Fig. 4-14 Effect of partial pressure of O_2 on the solubility of CO_2 in $NaO_{0.5}$ - $(SbO_{2.5}+SbO_{1.5})$ melts.

Temp./K	P_{CO_2}/MPa		P_{O_2}/Pa
	0.1	0.01	
1523	▽	▼	0.005
	□	■	0.5
	△	▲	5
	○	●	1000

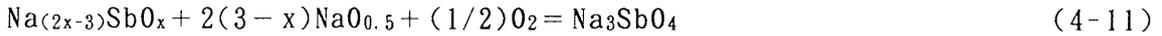
$\text{SbO}_x^{(3-2x)}$ で表すと,



となる. ただし, Fig. 4-12で示したように, N が小さく $\text{NaO}_{0.5}$ の活量 ($\mathcal{A}_{\text{NaO}_{0.5}}$) が小さい, すなわち, O^{2-} の活量 ($\mathcal{A}_{\text{O}^{2-}}$) が小さいほど3価のSbの割合が増加するという実験事実から, x の取り得る範囲は, $3 > x \geq 0$, に限定される. このことを考慮して, 3価のSbの賦存状態を決定するために, $\text{SbO}_x^{(3-2x)}$ がアニオンである場合とカチオンである場合に分けて以下のような考察を行なった.

(i) $\text{SbO}_x^{(3-2x)}$ がアニオンあるいは分子 $\text{SbO}_{1.5}$ である場合 ($3 > x \geq 3/2$)

$\text{NaO}_{0.5}$ の活量と関係付けて考察するために, O^{2-} の数に見合う $2(3-x)$ 個の Na^+ を式(4-10)の両辺に加えて整理すると,



が得られ, この式の平衡定数 $K_{(4-11)}$ は,

$$K_{(4-11)} = \frac{\gamma_{\text{Na}_3\text{SbO}_4} \cdot X_{\text{Na}_3\text{SbO}_4}}{\gamma_{\text{Na}_{(2x-3)}\text{SbO}_x} \cdot X_{\text{Na}_{(2x-3)}\text{SbO}_x} \cdot (\mathcal{A}_{\text{NaO}_{0.5}})^{2(3-x)} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}} \quad (4-12)$$

で与えられる. ここで, X はモル分率, γ はRaoult基準の活量係数である. さらに,

$$\frac{X_{\text{Na}_{(2x-3)}\text{SbO}_x}}{X_{\text{Na}_3\text{SbO}_4}} = \frac{n_{\text{Sb}^{3+}}}{n_{\text{Sb}^{5+}}} \quad (4-13)$$

の関係を式(4-12)に代入すると,

$$\begin{aligned} \log(n_{\text{Sb}^{3+}}/n_{\text{Sb}^{5+}}) &= 2(x-3)\log \mathcal{A}_{\text{NaO}_{0.5}} - (1/2)\log p_{\text{O}_2} \\ &\quad - \log K_{(4-11)} - \log(\gamma_{\text{Na}_{(2x-3)}\text{SbO}_x}/\gamma_{\text{Na}_3\text{SbO}_4}) \end{aligned} \quad (4-14)$$

が得られる. 温度一定で, 右辺の活量係数の比の項が, スラグ組成 N によらず一定であると仮定すると, 式(4-14)は,

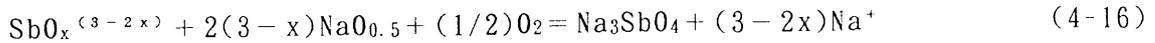
$$\log(n_{\text{Sb}^{3+}}/n_{\text{Sb}^{5+}}) = 2(x-3)\log \mathcal{A}_{\text{NaO}_{0.5}} - (1/2)\log p_{\text{O}_2} + \text{const.} \quad (4-15)$$

となる.

(ii) $\text{SbO}_x^{(3-2x)}$ がカチオンである場合 ($3/2 > x \geq 0$)

(i)の場合と同様に, 式(4-10)の両辺に, $2(3-x)$ 個の Na^+ を加え, その平衡関係を考える. $\text{SbO}_x^{(3-2x)}$ がカチオンである場合には, 式(4-11)のように

$\text{SbO}_x^{(3-2x)}$ をナトリウムとの化合物の形に置き換えることはできない。したがって、この場合には、Sbの酸化還元反応は、



で表され、この式の平衡定数を $K_{(4-16)}$ とすると、その平衡関係より、

$$\begin{aligned} \log(n_{\text{Sb}^{3+}}/n_{\text{Sb}^{5+}}) &= 2(x-3)\log a_{\text{NaO}_{0.5}} - (1/2)\log p_{\text{O}_2} + (3-2x)\log a_{\text{Na}^+} \\ &\quad - \log K_{(4-16)} - \log(\gamma_{\text{SbO}_x^{(3-2x)}}/\gamma_{\text{Na}_3\text{SbO}_4}) \end{aligned} \quad (4-17)$$

が得られる。この式を用いてRedox比と $a_{\text{NaO}_{0.5}}$ あるいは p_{O_2} との関係を考察するためには、 Na^+ の活量 a_{Na^+} を考慮する必要がある。しかし、これに関する適切な情報がないので、ここでは、 a_{Na^+} を次式のように、 Na^+ の陽イオン分率 (N_{Na^+}) で近似することとした。

$$a_{\text{Na}^+} \approx N_{\text{Na}^+} = \frac{n_{\text{Na}^+}}{n_{\text{Na}^+} + n_{\text{SbO}_x^{(3-2x)}}} \quad (4-18)$$

a_{Na^+} (N_{Na^+}) は、Table 4-1に示すように、1に近いところでほぼ一定である。そこで a_{Na^+} を一定とし（この仮定の正当性については後述する）、さらに式(4-14)と同様に活量係数の比の項をスラグ組成によらず一定であると仮定すると、式(4-15)とまったく同じ形の式が導かれる。

式(4-15)は、温度、酸素分圧一定の条件下で、 $\log(n_{\text{Sb}^{3+}}/n_{\text{Sb}^{5+}})$ と $\log a_{\text{NaO}_{0.5}}$ の関係を取り、その傾きを調べることにより、 x の値、すなわち3価のSbの賦存状態、ならびにSbの酸化還元を支配する反応を決定できる可能性があることを示している。 $a_{\text{NaO}_{0.5}}$ の値としては、 $P_{\text{O}_2} = 0.02\text{MPa}$ において測定した結果を用いた（第4-2節参照）。このような高い酸素分圧の下では、いかなる組成、 CO_2 分圧に対してもスラグ中のSbはすべて5価で存在していると推測されるので、厳密には、この活量の値は3価のSbの存在の影響を考慮に入れてはいないが、3価のSbの濃度が比較的低いところではその影響は無視し得るものと考えた。そこで、実験で得られた $\log(n_{\text{Sb}^{3+}}/n_{\text{Sb}^{5+}})$ と $\log a_{\text{NaO}_{0.5}}$ の関係を示すとFig. 4-15のようになる。実験点は、ほぼ一直線上にあり、一次近似を行うとその傾きは約-2、すなわち x は2となる。この結果から、Sbの酸化還元反応は、



に従い、3価のSbは SbO_2^- の形で存在しているものと考えられる。

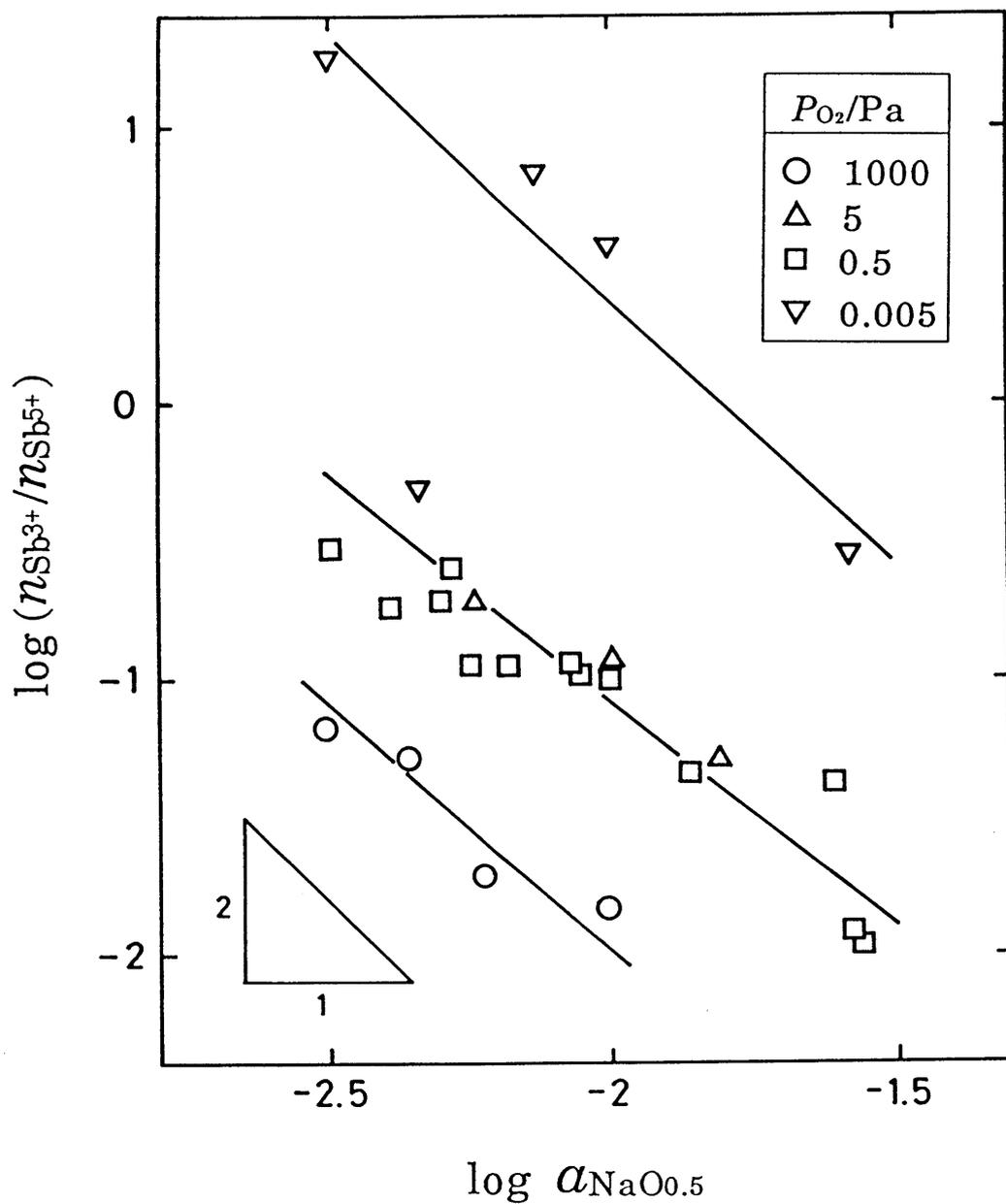


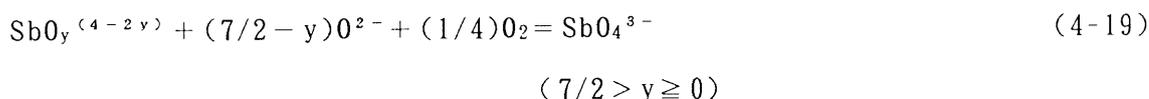
Fig. 4-15 Relation between the ratio $n_{\text{Sb}^{3+}}/n_{\text{Sb}^{5+}}$ and activity of $\text{NaO}_{0.5}$ at 1523K.

式(4-17)において、 α_{Na^+} (N_{Na^+}) の項を一定とした仮定が妥当かどうかを調べるために、 α_{Na^+} (N_{Na^+}) の項が、Fig. 4-15に最も大きな影響を与える $x=0$ の場合を例にとり、 $\log(n_{\text{Sb}^{3+}}/n_{\text{Sb}^{5+}}) - 3\log N_{\text{Na}^+}$ と $\log \alpha_{\text{NaO}_{0.5}}$ の関係をプロットすると、Fig. 4-16のようになる。この結果から明らかのように、各点は全体的にFig. 4-15より若干、上方に移動するものの、直線の勾配には影響が認められず、 α_{Na^+} が一定という近似は、上記の結論に何等影響を及ぼすものではない。

Sbの酸化還元反応が式(4-9)で表されるならば、式(4-15)より明らかのように、 $\alpha_{\text{NaO}_{0.5}}$ が一定の条件下においては、 $\log(n_{\text{Sb}^{3+}}/n_{\text{Sb}^{5+}})$ と $\log P_{\text{O}_2}$ の間に勾配が $-1/2$ の直線関係が得られるはずである。Fig. 4-17に $\log(n_{\text{Sb}^{3+}}/n_{\text{Sb}^{5+}})$ と $\log P_{\text{O}_2}$ の関係を示す。ただし、図中の各プロットは、Fig. 4-15の直線から読みとったものである。Fig. 4-17によると直線の勾配は約 $-1/2$ となり、この結果もSbの酸化還元反応が式(4-9)に従うとした結論を裏付けている。

(5) 4価のSbの存在の有無

これまで、低次のSbの価数は+3であるとして検討してきたが、+4価のSbの存在が報告されている⁽¹⁵⁾。そこで、仮にスラグ中のSbが5価と4価で存在するとし、4価のSbを $\text{SbO}_y^{(4-2y)}$ で表すと、Sbの酸化還元反応は、



となる。 $\text{SbO}_y^{(4-2y)}$ がカチオンの場合、 Na^+ のイオン分率 N_{Na^+} を次式の様に定義してTable 4-1に示す。

$$\alpha_{\text{Na}^+} \approx N_{\text{Na}^+} = \frac{n_{\text{Na}^+}}{n_{\text{Na}^+} + n_{\text{SbO}_y^{(4-2y)}}} \quad (4-20)$$

α_{Na^+} (N_{Na^+}) の及ぼす影響について前節と同様の考察を行なった結果、4価の場合も α_{Na^+} の項は、一定とみなせることが分かった。したがって、式(4-15)に相当する式として、

$$\log(n_{\text{Sb}^{4+}}/n_{\text{Sb}^{5+}}) = 2(y - 7/2)\log \alpha_{\text{NaO}_{0.5}} - (1/4)\log p_{\text{O}_2} + \text{const.} \quad (4-21)$$

が得られる。Fig. 4-15と4-17に相当する図をFig. 4-18と4-19に示す。Fig. 4-19に示すように、 $\log(n_{\text{Sb}^{4+}}/n_{\text{Sb}^{5+}})$ と $\log P_{\text{O}_2}$ の関係が、約 $-1/2$ の勾配となるこ

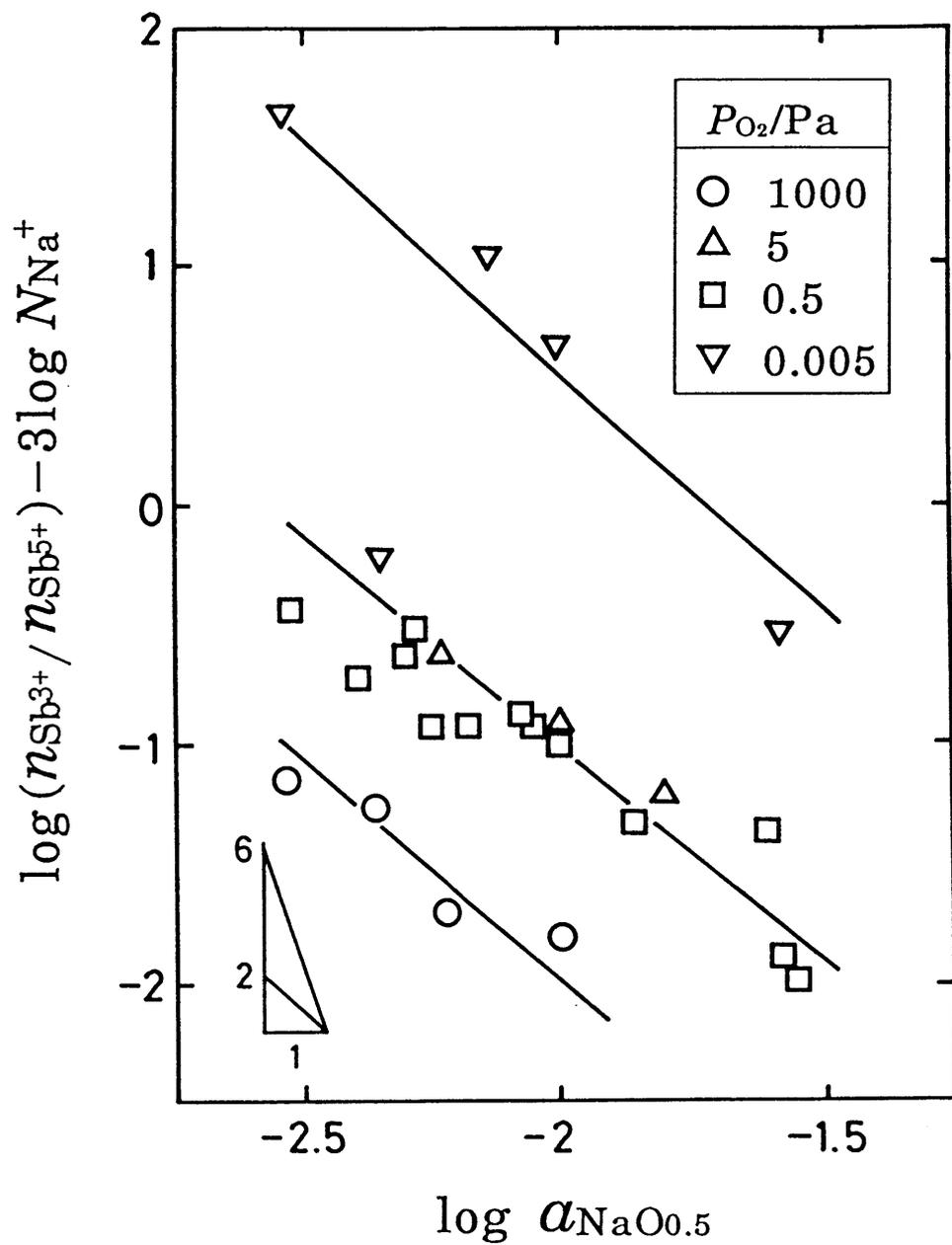


Fig. 4-16 Effect of cation fraction of Na^+ on the relation between the ratio $n_{\text{Sb}^{3+}}/n_{\text{Sb}^{5+}}$ and activity of $\text{NaO}_{0.5}$ at 1523K.

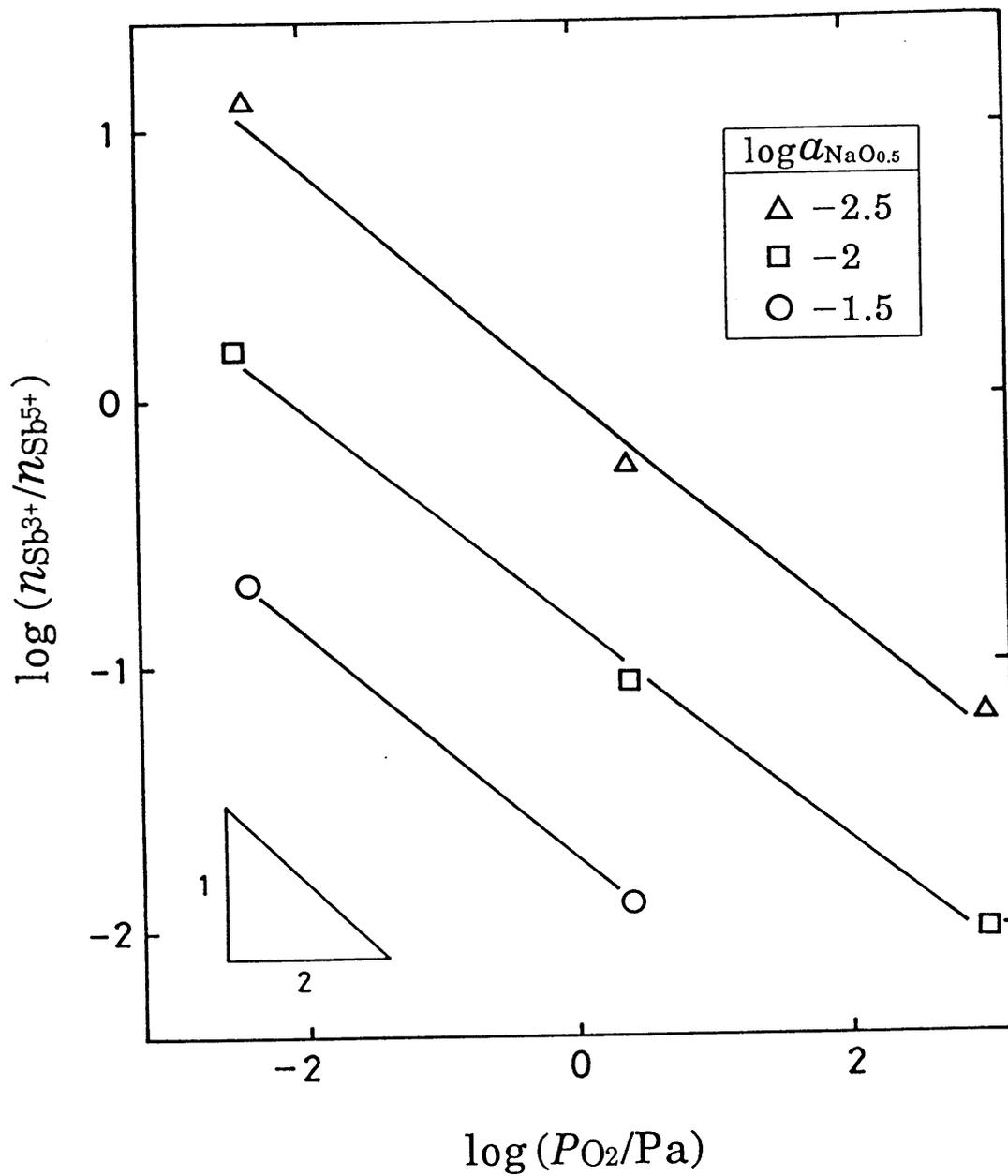


Fig. 4-17 Relation between the ratio $n_{\text{Sb}^{3+}}/n_{\text{Sb}^{5+}}$ and partial pressure of O_2 at 1523K.

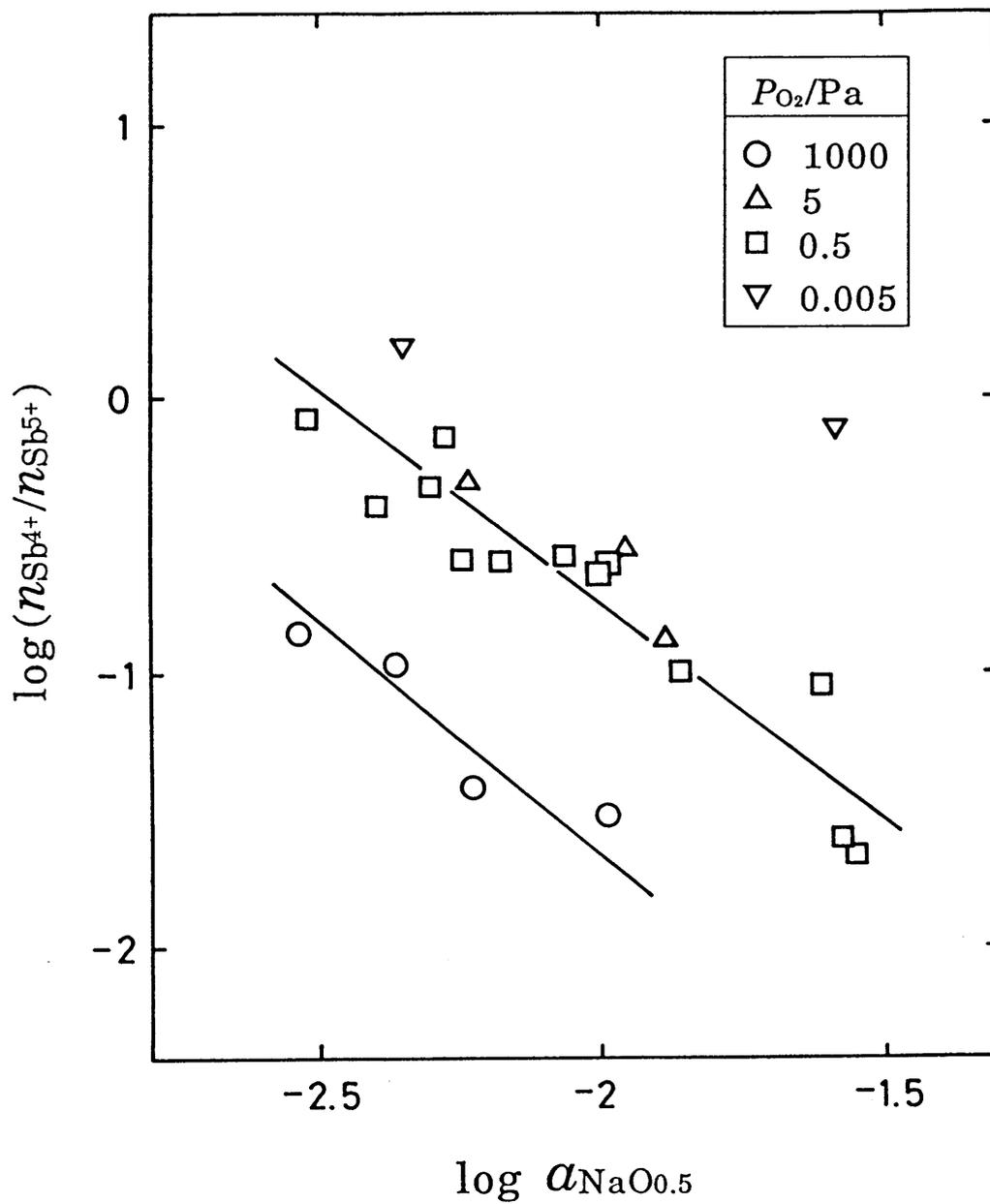


Fig. 4-18 Relation between the ratio $n_{\text{Sb}^{4+}}/n_{\text{Sb}^{5+}}$ and activity of $\text{NaO}_{0.5}$ at 1523K.

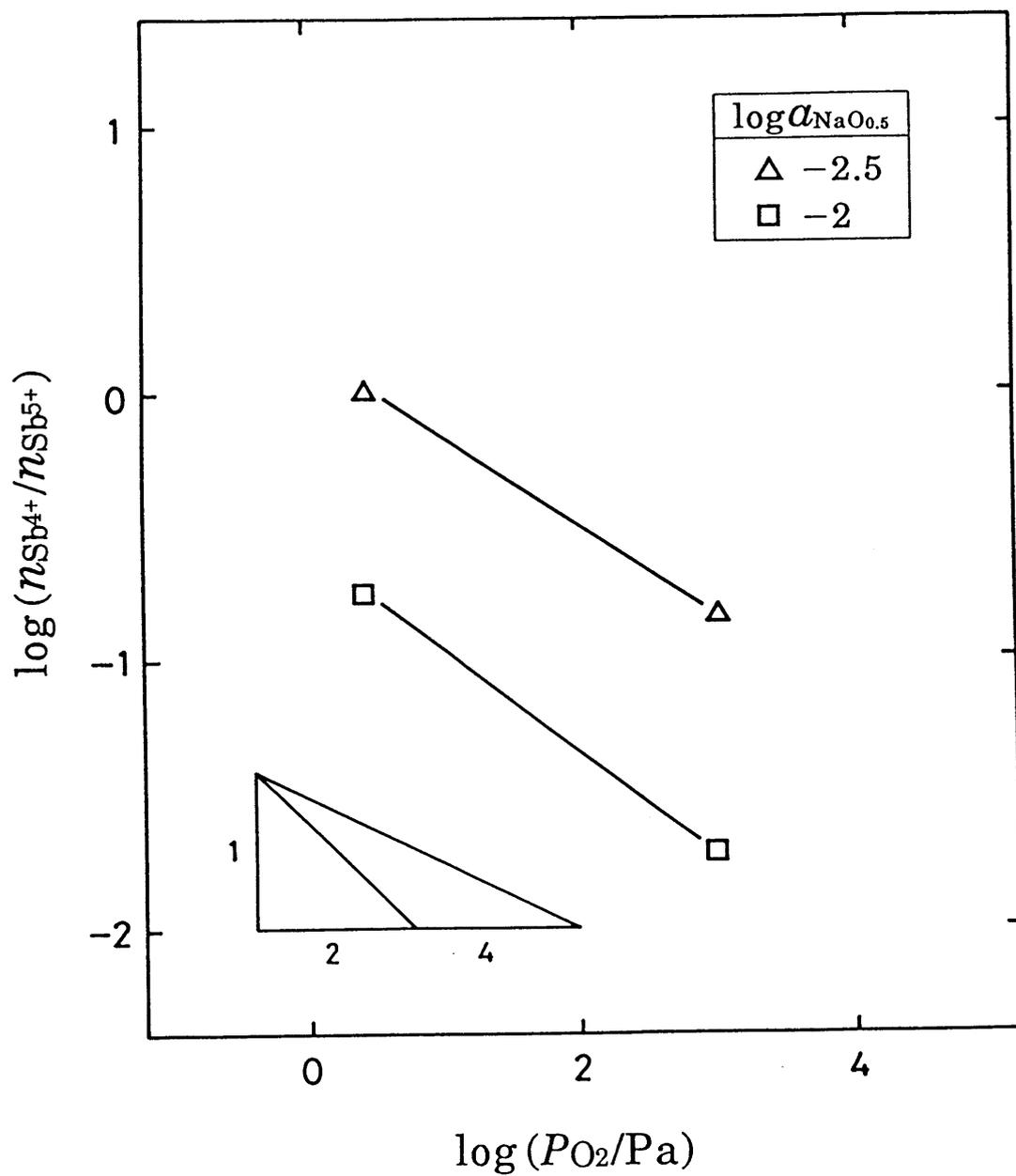
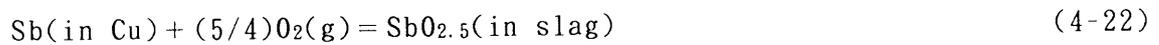


Fig. 4-19 Relation between the ratio $n_{\text{Sb}^{4+}}/n_{\text{Sb}^{5+}}$ and partial pressure of O_2 at 1523K.

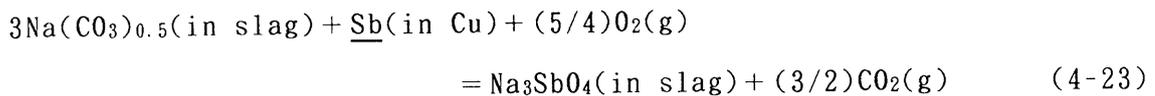
とから式(4-21)に合致しないことが分かる。さらに、 $P_{O_2} = 0.005\text{Pa}$ 、 $P_{CO_2} = 0.1\text{MPa}$ の時には、 $\{ n_{Sb^{4+}} / (n_{Sb^{4+}} + n_{Sb^{5+}}) \} > 1$ となる測定点が存在し不合理である。したがって、スラグ中のSbは5価と3価で存在すると考えるのが妥当である。

第4-4節 本系スラグ-溶銅間の分配平衡とSbO_{2.5}(l)の活量

本節では、Gibbs-Duhem積分と分配平衡実験とを組み合わせ、SbO_{2.5}(l)の活量を求めた。前節で述べたように、NaO_{0.5}-CO₂-(SbO_{2.5}+SbO_{1.5})系スラグ中のSbのRedox比($n_{\text{Sb}^{3+}}/n_{\text{Sb}^{5+}}$)は、実験条件によって変化する。ただし、 N が大きく、CO₂分圧の低い条件では、5価のSbの占める割合が優勢であり、また、精錬の観点からは、この条件での分配挙動が重要であるので、Sbを5価として整理した。したがって、Sbの分配反応は、



あるいはNa₂CO₃を含んだ形で書き表すと、



となる。

4-4-1 Gibbs-Duhem積分

第4-2節において、起電力法によりNaO_{0.5}の活量を測定したときの酸素分圧は、 $P_{\text{O}_2} = 0.02\text{MPa}$ と高いので、スラグ中のSbはすべて5価であったとみなすことができる。したがって、このNaO_{0.5}の活量からGibbs-Duhemの積分により、SbO_{2.5}の活量を算出するときは、NaO_{0.5}-CO₂-SbO_{2.5}三成分系スラグとしてGibbs-Duhemの式を計算しなければならない。NaO_{0.5}-CO₂-SbO_{2.5}三成分系のGibbs-Duhemの関係は、

$$n_{\text{NaO}_{0.5}} d\ln a_{\text{NaO}_{0.5}} + n_{\text{CO}_2} d\ln a_{\text{CO}_2} + n_{\text{SbO}_{2.5}} d\ln a_{\text{SbO}_{2.5}} = 0 \quad (4-24)$$

で与えられる。CO₂分圧一定の条件下においては、 $d\ln a_{\text{CO}_2} = 0$ であり、式(4-24)は、

$$n_{\text{NaO}_{0.5}} d\ln a_{\text{NaO}_{0.5}} + n_{\text{SbO}_{2.5}} d\ln a_{\text{SbO}_{2.5}} = 0 \quad (4-25)$$

となる。これに $N = n_{\text{Na}} / (n_{\text{Na}} + n_{\text{Sb}})$ を代入すると、

$$N d\ln a_{\text{NaO}_{0.5}} + (1 - N) d\ln a_{\text{SbO}_{2.5}} = 0 \quad (4-26)$$

が得られる。すなわち、CO₂分圧一定の条件下においては、二成分系としての取り扱いが可能であり、しかもCO₂溶解度が不明で各成分濃度が特定できなくても N を用いることにより、積分を実行することができる。式(4-26)を積分形に直

すと,

$$(\ln a_{\text{SbO}_{2.5}})_N = (\ln a_{\text{SbO}_{2.5}})_{N_1} - \int_{N_1}^N \{ N/(1-N) \} d \ln a_{\text{NaO}_{0.5}} \quad (4-27)$$

となる。この式を用いて、任意のスラグ組成 N における $a_{\text{SbO}_{2.5}}$ を計算するためには、積分開始点 N_1 における $a_{\text{SbO}_{2.5}}$ の値が必要である（具体的な積分方法は、第3章、Appendix 1に示した）。 N_1 における $\text{SbO}_{2.5}$ の活量は、スラグ-溶銅間の分配平衡実験により測定するが、前節で述べたように、Sbはスラグ中で価数が変化するので、 N_1 を選ぶ場合にはスラグ中でのSbのRedox比（ $n_{\text{Sb}^{3+}}/n_{\text{Sb}^{5+}}$ ）を考慮する必要がある。

前節で $\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-(SbO}_{2.5}\text{+SbO}_{1.5})$ 系融体中のSbの賦存状態を明かにした。その結果の一例を $\text{NaO}_{0.5}\text{-SbO}_{1.5}\text{-SbO}_{2.5}$ 擬三元系状態図に示したのが Fig. 4-20 である。図中、 X_i は i 成分のモル分率を表す。同図から明らかのように、3価のSbの存在割合は P_{CO_2} が大きいほど、また、スラグ組成 N が小さいほど増大する。この結果から、積分の開始点を次のような考察にもとづいて決定した。

図中、d-b-cに沿った線は、 $\text{NaO}_{0.5}$ の活量を電気化学的方法により測定した高い酸素分圧（ $P_{\text{O}_2} = 0.02\text{MPa} = 2 \times 10^4\text{Pa}$ ）におけるスラグ組成を示しており、この雰囲気のもとではSbはもっぱら5価で存在している。すなわち、この条件下で測定した $\text{NaO}_{0.5}$ の活量をもとにして、式(4-27)の積分を行なう場合、積分の開始点は、d-b-c線上にある点をとらなければならない。

一方、a-b-cに沿った線はスラグ-溶銅間の分配平衡実験を行ったときの低い酸素分圧（ $P_{\text{O}_2} = 0.5\text{Pa}$ ）におけるスラグ組成を示している。例えば、 $P_{\text{CO}_2} = 0.1\text{MPa}$ で $N = 0.75$ の場合には、a点のような状態にあり、かなりの量の3価のSbが共存していることになる。ところが、スラグ組成 N を大きくしていくと、a→b→cのように3価のSbの割合は次第に減少していき、b点の様な組成では $P_{\text{O}_2} = 0.5\text{Pa}$ のように酸素分圧が低い条件でもSbはほとんどすべて5価で存在するようになる。

前述したように、 $\text{NaO}_{0.5}$ の活量を電気化学的に測定したような高い酸素分圧の下では、スラグ中のSbはすべて5価で存在していたので、精度の高い積分を行うためには、積分の開始点として、Sbが5価で存在しているとみなせるような実験条件を選択する必要がある。

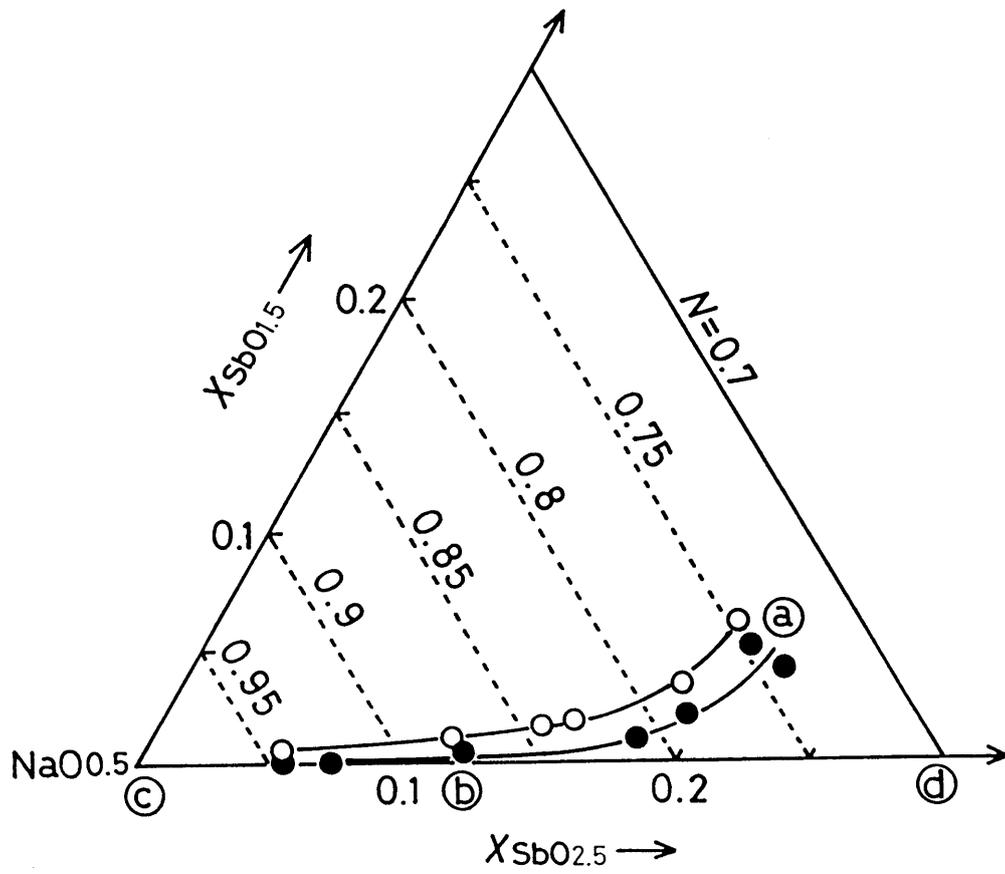


Fig. 4-20 Effects of partial pressure of CO₂ and slag composition on the valence of Sb at 1523K.

	P_{CO_2}/MPa	P_{O_2}/Pa
○	0.1	0.5
●	0.01	0.5

積分開始点の分配実験の条件を決めるもう一つの重要な観点はスラグへの酸化銅の溶解である。スラグ-メタル間の分配平衡実験により $\text{SbO}_{2.5}$ の活量を決定する場合、スラグへの酸化銅の溶解と、それに伴ない溶解した酸化銅が $\text{SbO}_{2.5}$ の活量へ及ぼす影響は避けられない問題となる。溶銅と平衡する時の本系スラグの酸化銅の溶解度は、スラグ組成 N 、 CO_2 分圧、 O_2 分圧と温度の関数となる（第7章参照）。ここでは、酸化銅の溶解度が、その影響が無視できる程度に小さくしなければならないことを考慮しながら、さらに3価のSbが存在しないような実験条件として、Fig.4-20から、1523Kでは $N=0.95$ 、 $P_{\text{CO}_2}=0.01\text{MPa}$ 、 $P_{\text{O}_2}=0.03\sim 0.3\text{Pa}$ を選び、分配平衡実験を行った。1423Kについても同様の考察を行い、実験条件を $N=0.95$ 、 $P_{\text{CO}_2}=0.01\text{MPa}$ 、 $P_{\text{O}_2}=0.05\sim 0.2\text{Pa}$ とした。

4-4-2 実験装置および手順

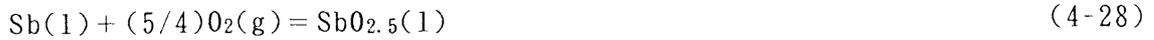
積分開始点の $\text{SbO}_{2.5}$ の活量は、スラグ-溶銅間のSbの分配平衡実験により決定した。実験装置および方法は、基本的には第3-4節のAsの分配平衡実験で用いたのと同様である（Fig.3-19参照）ので、ここでは方法の要点を概説するとどめる。特級試薬の Na_2CO_3 と Sb_2O_5 とを所定の組成に混合し予備溶解したスラグとCu-Sb-0合金をアルミナ坩堝に入れ、 CO_2 分圧と O_2 分圧を同時に制御するため、 CO_2 、 CO とArガスを適宜混合して融体中に一定時間吹き込み平衡させた。平衡到達は予備実験により溶銅中の酸素濃度とSbおよびCuの分配比の経時変化を調べることにより確認した。平衡到達後、試料を急冷し化学分析に供した。

銅試料については、酸素分析を行うと共にppbオーダの分析が可能な水素化物発生・原子吸光法によりSbを分析した。酸素分析には、アルゴン融解自動電量滴定法（クーロマチック"0"）あるいは不活性ガス-インパルス加熱融解法により、酸素を一酸化炭素に転化して抽出し、高感度型非分散赤外線検出器で測定する酸素分析装置（堀場製作所、EMGA-650）を用いた。スラグ中のSb、NaおよびCuは原子吸光法により、また、 CO_2 は B_2O_3 融解電量滴定法（3-3-2参照）により定量した。

4-4-3 実験結果および考察

(1) $\text{SbO}_{2.5}(\text{l})$ の活量

スラグ-溶銅間のSbの分配反応を,



$$\Delta G^\circ_{(4-28)}/\text{J} = -462388 + 215.38 T^{(11)} \quad (4-29)$$

で表すと, その平衡関係から $\text{SbO}_{2.5}$ の活量 $a_{\text{SbO}_{2.5}}$ は,

$$a_{\text{SbO}_{2.5}} = K_{(4-28)} \cdot \gamma_{\text{Sb}} \cdot X_{\text{Sb}} \cdot p_{\text{O}_2}^{5/4} \quad (4-30)$$

で与えられる. ここで, $K_{(4-28)}$ は式(4-28)の平衡定数を表し, 式(4-28)の反応の標準自由エネルギー変化 $\Delta G^\circ_{(4-28)}$ から計算で求められる. T は絶対温度, X_{Sb} は銅中のSbのモル分率, γ_{Sb} は溶銅中のSbのRaoult基準の活量係数を表す.

$a_{\text{SbO}_{2.5}}$ を算出する際に用いた熱力学データをTable 4-2に示す. γ_{Sb} は, 伊藤ら⁽¹⁸⁾およびHinoら⁽¹⁹⁾の報告した値を組み合わせ, 準正則溶液を仮定して決定した. 溶銅中の酸素の活量係数 γ_{O} は, $P^\circ (= 101325\text{Pa})$ を標準状態として,

$$p_{\text{O}_2}^{1/2} = (P_{\text{O}_2}/P^\circ)^{1/2} = \gamma_{\text{O}} \cdot X_{\text{O}} \quad (4-31)$$

のように定義した. ここで, X_{O} は溶銅中の酸素のモル分率を表す. 式(4-31)より, P_{O_2} は溶銅中に溶解している酸素濃度からTable 4-2の γ_{O}° および $\varepsilon_{\text{O}}^\circ$ を用いて計算することができる.

このようにして, 分配平衡実験により決定された $a_{\text{SbO}_{2.5}}$ とスラグおよび銅合金試料の化学組成をTable 4-3に示す. スラグ中に溶解した $\text{CuO}_{0.5}$ の濃度は, モル分率で $X_{\text{CuO}_{0.5}} < 0.023$ と微量であり, その影響を無視し得るものと考えて, 式(4-30)より求めた $a_{\text{SbO}_{2.5}}$ をそのまま積分の開始点として用いた.

これらの活量の平均値を積分開始点にとり, 1523Kと1423Kにおいて式(4-27)から計算した結果をそれぞれFig. 4-21およびFig. 4-22に示す. $P_{\text{CO}_2} = 0.01\text{MPa}$ 以外の CO_2 分圧における $a_{\text{SbO}_{2.5}}$ は, $N = 0.7$ では $\text{NaO}_{0.5}$ の活量が CO_2 分圧によらず一定値を示したことより (Fig. 4-1~4-3参照), 各 CO_2 分圧一定における $a_{\text{SbO}_{2.5}}$ を $N = 0.7$ で一致させて計算した. 図中, 黒塗の点は, Table 4-3に示した積分開始点の活量の値である. いずれの図の場合にも, N が大きく, CO_2 分圧が小さいほど $a_{\text{SbO}_{2.5}}$ が小さくなることがわかる. 図中の各プロットはその他の条件における分配平衡実験から決定した値である. N が小さい場合を除くと, 計算値と実測値はよく一致している.

Table 4-2 Thermodynamic data used in calculations.

Activity coefficients and interaction parameters		
	Temp. range	Ref.
$\log \gamma_{\text{o}}^{\circ} = (-3999/T) + 2.03$	1373-1673K	(16)(17)
$\log \gamma_{\text{sb}(1)}^{\circ} = 0.082 - 1.7(1 - X_{\text{sb}})^2$ ($0 < X_{\text{sb}} < 0.3$)	1523K	(18)(19)
$\log \gamma_{\text{sb}(1)}^{\circ} = 0.088 - 1.8(1 - X_{\text{sb}})^2$ ($0 < X_{\text{sb}} < 0.3$)	1423K	(18)(19)
$\varepsilon_{\text{o}}^{\circ} = (-31929/T) + 14.157$	1593K	(16)(17)
$\varepsilon_{\text{sb}}^{\circ} = (-12310/T) + 6.36$	1373-1473K	(20)

Table 4-3 Activity of $\text{SbO}_{2.5}(\text{l})$ in $\text{NaO}_{0.5}-\text{CO}_2-(\text{SbO}_{2.5}+\text{SbO}_{1.5})$ melts.

1523K, $P_{\text{CO}_2}/\text{MPa}=0.01$

Molar fraction				N	X_{As} (in Cu)	P_{O_2}/Pa	$\log a_{\text{SbO}_{2.5}}$
$\text{NaO}_{0.5}$	$\text{SbO}_{2.5}$	CO_2	$\text{CuO}_{0.5}$				
0.667	0.035	0.275	0.023	0.950	4.18×10^{-5}	0.331	-8.23
0.685	0.040	0.257	0.018	0.945	5.74×10^{-5}	0.244	-8.26
0.673	0.052	0.268	0.008	0.928	8.62×10^{-4}	0.031	-8.20

1423K, $P_{\text{CO}_2}/\text{MPa}=0.01$

Molar fraction				N	X_{As} (in Cu)	P_{O_2}/Pa	$\log a_{\text{SbO}_{2.5}}$
$\text{NaO}_{0.5}$	$\text{SbO}_{2.5}$	CO_2	$\text{CuO}_{0.5}$				
0.654	0.038	0.301	0.007	0.945	1.57×10^{-5}	0.126	-8.35
0.660	0.038	0.294	0.007	0.946	3.13×10^{-5}	0.089	-8.23
0.659	0.038	0.293	0.010	0.945	1.57×10^{-5}	0.191	-8.12
0.663	0.034	0.295	0.008	0.951	2.09×10^{-5}	0.145	-8.15
0.668	0.046	0.280	0.006	0.936	3.65×10^{-5}	0.078	-8.24
0.672	0.047	0.275	0.006	0.935	3.65×10^{-5}	0.078	-8.24
0.674	0.046	0.275	0.005	0.936	2.04×10^{-4}	0.048	-7.76
0.671	0.051	0.272	0.005	0.929	2.09×10^{-4}	0.045	-7.78

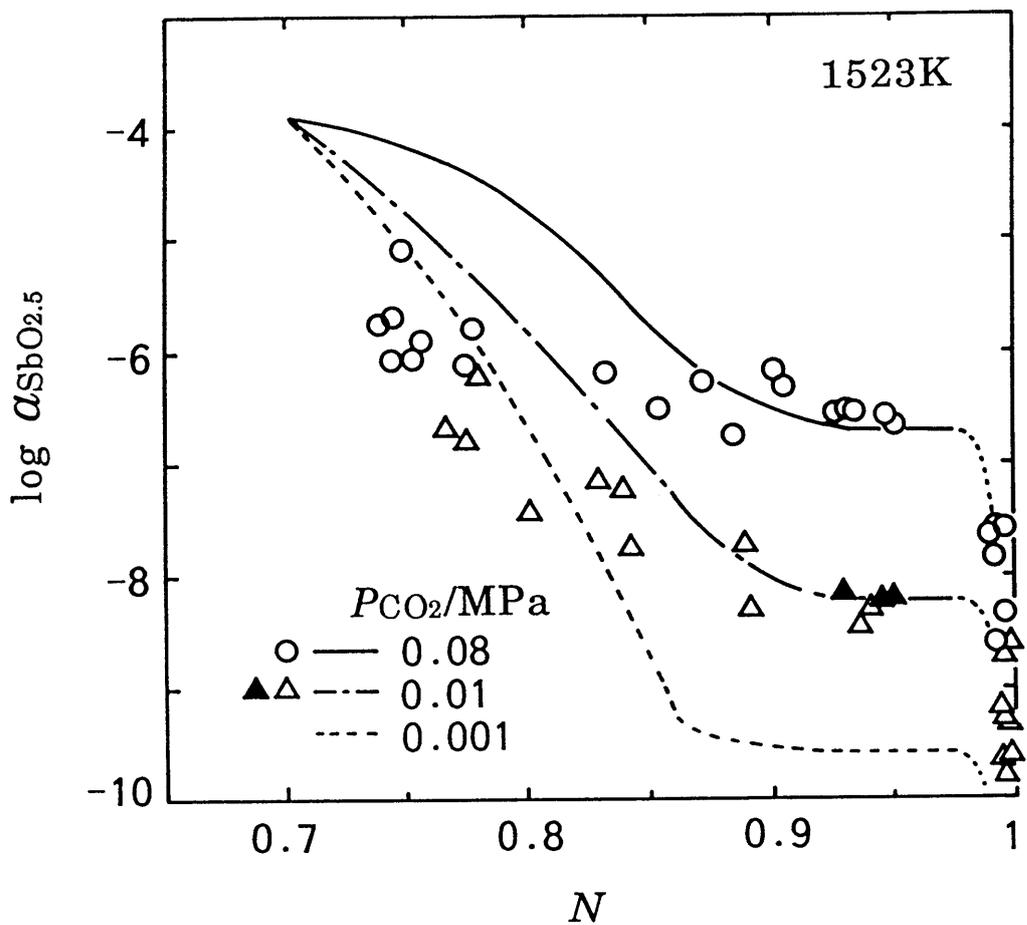


Fig. 4-21 Activity of $\text{SbO}_{2.5}(\text{l})$ in $\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-(SbO}_{2.5}\text{+SbO}_{1.5})$ melts at 1523K.

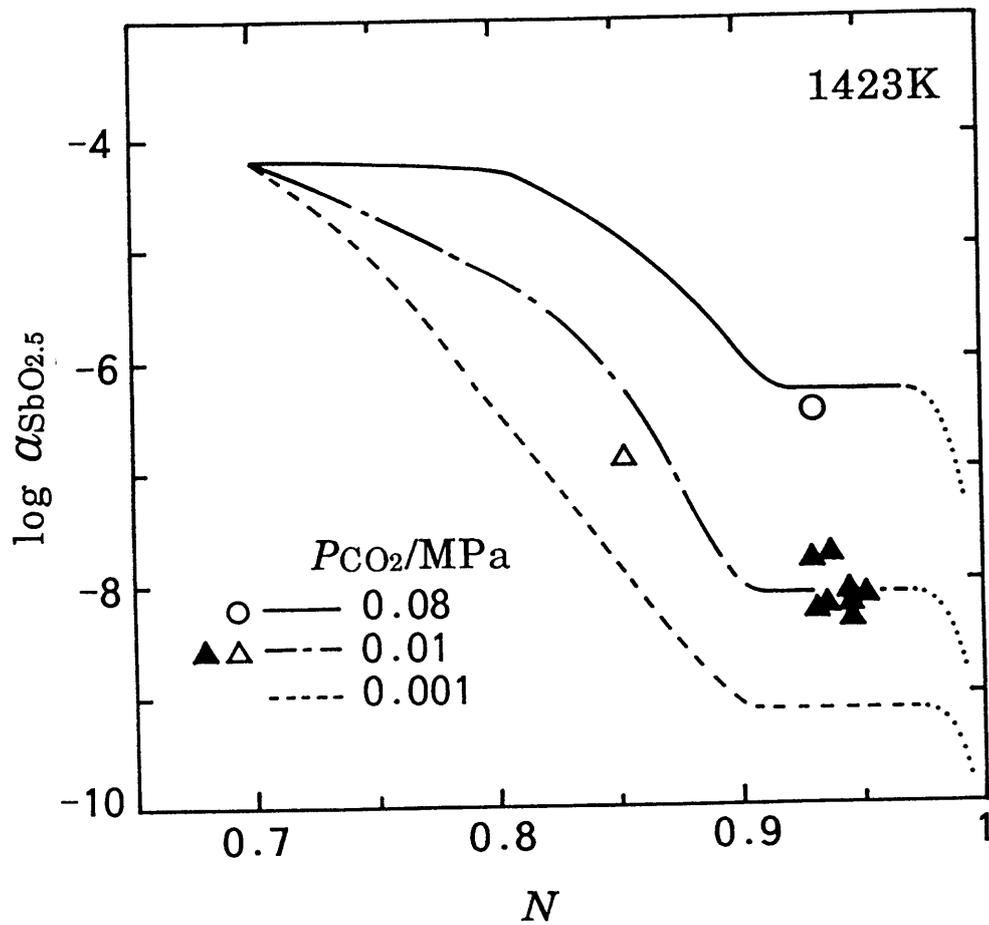


Fig. 4-22 Activity of $\text{SbO}_{2.5}(\text{l})$ in $\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-(SbO}_{2.5}\text{+SbO}_{1.5})$ melts at 1423K.

Fig. 4-21および4-22の $a_{\text{SbO}_{2.5}}$ の計算値は、前節で説明したように、あくまでNaO_{0.5}-CO₂-SbO_{2.5}三成分系における結果を示したものである。しかし、分配平衡実験により得られる実測値は、CO₂分圧が高く N が小さくなると3価のSbの存在割合が増大することに加えて、等CO₂、酸素分圧では N が小さくなるほど、酸化銅の溶解度が増大する（第7章参照）ことを反映しているため次第に計算値より下方に逸脱してくる。

(2) Na₃SbO₄(1)の活量

本系スラグへのCO₂溶解度の測定結果によれば、スラグ中での5価のSbは分子論的にはNa₃SbO₄ (SbO₄³⁻)で表される。したがって、Na₃SbO₄の熱力学的な挙動を知ることは非常に興味深い。1523Kおよび1423K、 $N = 0.75$ 、 $P_{\text{CO}_2} = 0.001\text{MPa}$ におけるNaO_{0.5}-SbO_{2.5}系融体中のCO₂溶解度は微量であることから、この場合は近似的に $a_{\text{Na}_3\text{SbO}_4(1)} = 1$ とみなすことができる。したがって、NaO_{0.5}およびSbO_{2.5}の活量から、



$$K_{(4-32)} = a_{\text{Na}_3\text{SbO}_4(1)} / (a_{\text{NaO}_{0.5}}^3 \cdot a_{\text{SbO}_{2.5}}) \quad (4-33)$$

の反応の標準自由エネルギー変化 $\Delta G^\circ_{(4-32)}$ を決定することができる。1423Kと1523Kにおける $\Delta G^\circ_{(4-32)}$ の値をTable 4-4に示す。

$\Delta G^\circ_{(4-32)}$ およびNaO_{0.5}とSbO_{2.5}活量を用いれば他の実験条件についてNa₃SbO₄(1)の活量を計算することができる。1523Kと1423KにおけるNa₃SbO₄(1)の活量のスラグ組成 N 依存性をFig. 4-23と4-24に示す。

また、式(4-32)と式(4-28)および、



$$\Delta G^\circ_{(4-34)}/\text{J} = -844935 + 400.725 T^{(11)} \quad (4-35)$$

を組み合わせることにより、



で表されるNa₃SbO₄の標準生成自由エネルギー ΔG°_f を計算することができる。

得られた値をTable 4-4とFig. 4-25に示す。

Kojoら⁽⁸⁾は、1473K、 $P_{\text{CO}_2} = 0.1\text{MPa}$ の条件でNa₂CO₃スラグ-溶銅間のSbの分配平衡を測定し、得られた結果から、

Table 4-4 Standard free energy change for the reaction; $3\text{NaO}_{0.5}(\text{l}) + \text{SbO}_{2.5}(\text{l}) = \text{Na}_3\text{SbO}_4(\text{l})$, and standard free energy change for the formation of $\text{Na}_3\text{SbO}_4(\text{l})$.

T/K	Present work		Kojo et al.
	$\Delta G^\circ_{(4-32)}/\text{kJ}$	$\Delta G^\circ_{\text{f}}/\text{kJ}$	$\Delta G^\circ_{\text{f}}/\text{kJ}$
1423	-333	-764	
1473	-334*	-734*	-742**
1523	-335	-704	

* : interpolated value

** : re-evaluated value by author

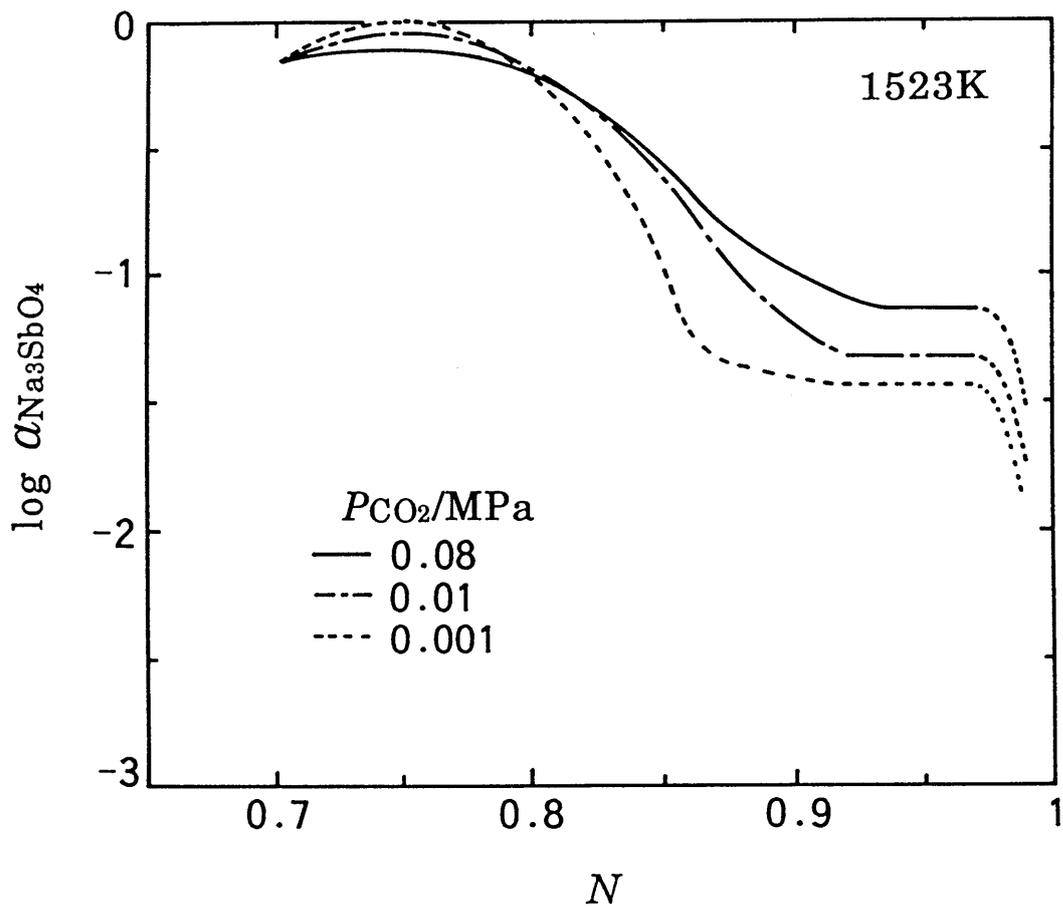


Fig. 4-23 Activity of $\text{Na}_3\text{SbO}_4(l)$ in $\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-SbO}_{2.5}$ melts at 1523K .

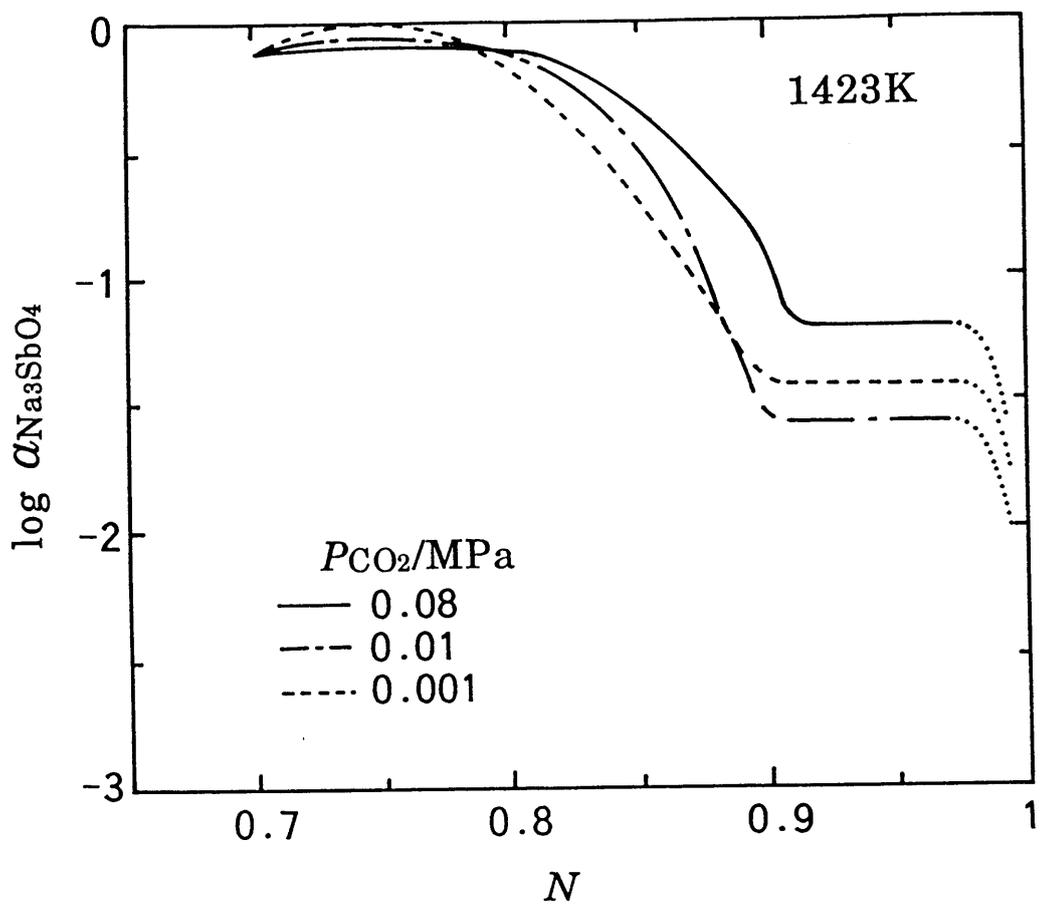


Fig. 4-24 Activity of $\text{Na}_3\text{SbO}_4(l)$ in $\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-SbO}_{2.5}$ melts at 1423K.

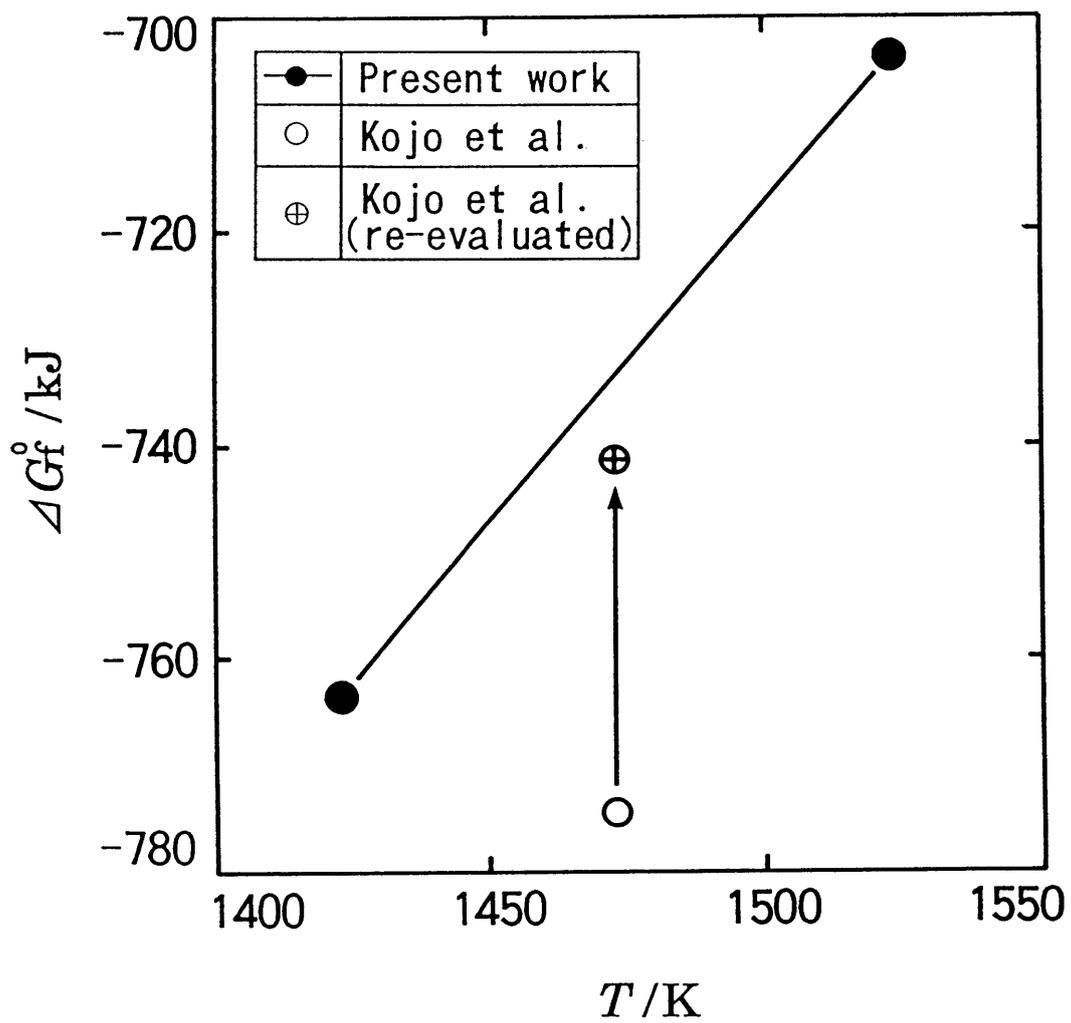
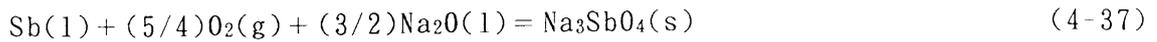


Fig. 4-25 Standard free energy change for the formation of Na_3SbO_4 .



の反応の平衡関係を表す,

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ_{(4-37)} + R T \ln a_{\text{Na}_3\text{SbO}_4(s)} \\ = R T \ln (a_{\text{Sb}} \cdot p_{\text{O}_2}^{5/4} \cdot a_{\text{Na}_2\text{O}}^{3/2}) \end{aligned} \quad (4-38)$$

の右辺の値を計算し、スラグ組成に対してプロットしたところ $X_{\text{SbO}_2} = 0.04 \sim 0.15$ の範囲で一定値となる結果を得た。そこで、彼らは、この組成範囲では、スラグは $\text{Na}_3\text{SbO}_4(s)$ により飽和していたとして $a_{\text{Na}_3\text{SbO}_4(s)} = 1$ とし、 $\Delta G^\circ_{(4-37)} = -520\text{kJ}$ の値を得た。しかし、彼らの用いたスラグ組成は、本研究結果によれば、Fig. 4-23と4-24において認められた活量が一定となる2液相分離の傾向を示すスラグ組成域 ($N = 0.9 \sim 1$ の近傍) に相当しており、この組成では $a_{\text{Na}_3\text{SbO}_4(l)}$ はある一定値に保たれるが、1ではない。そこで、式(4-37)の Na_3SbO_4 の標準状態を純粋液体とし、Fig. 4-23と4-24から $\log a_{\text{Na}_3\text{SbO}_4(l)}$ と $1/T$ の関係より内挿して求めた 1473K 、 $P_{\text{CO}_2} = 0.08\text{MPa}$ における $a_{\text{Na}_3\text{SbO}_4(l)}$ の値 ($\log a_{\text{Na}_3\text{SbO}_4(l)} = -1.17$) と Kojō のデータとを組み合わせると、 $\Delta G^\circ_{(4-37)} = -487\text{kJ}$ (ただし Na_3SbO_4 の標準状態は純粋液体) が得られる。また、この値と式(4-35)とを組み合わせることにより求めた $\text{Na}_3\text{SbO}_4(l)$ の標準生成自由エネルギーの値も Table 4-4 と Fig. 4-25 に示した。図より本研究の結果と再評価した Kojō らの結果はよく一致していることが分かる。また、式(4-38)の値が一定値をとるという彼らの結果は本研究で発見された2液相分離の傾向を支持するものである。

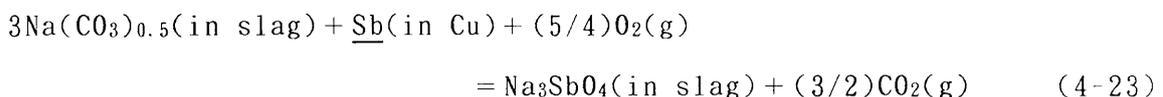
第4-5節 Sbの平衡分配比および溶銅中の平衡Sb濃度

4-5-1 Sbの平衡分配比

これで第2章で説明した分配比を計算で求めるための測定がすべて終了したので、計算原理にしたがって平衡分配比 L_{sb} を計算することができる。 $P_{CO_2} = 0.08$ と 0.01 MPa の条件において推算した 1523 K における L_{sb} をそれぞれ Fig. 4-26 と 4-27 に示す。これらの図より、 L_{sb} は、スラグ組成 $N = 0.9 \sim 0.92$ の付近で最大値を持つことが分かる。これは、本系スラグの2液相分離の傾向を反映した結果である。同図より、 L_{sb} は、酸素分圧が大きいほど増大することが分かる。 Fig. 4-26 と 4-27 を比較すると CO_2 分圧は L_{sb} に大きな影響を及ぼし、 CO_2 分圧が小さいほど L_{sb} は増大することが分かる。図中の各プロットは分配平衡実験による実測値である。 1423 K における同様の結果を CO_2 分圧 0.01 MPa について Fig. 4-28 に示す。 L_{sb} の温度依存性については同一のスラグ組成、 CO_2 分圧、酸素分圧で比較すると 1423 K における分配比の方が 1523 K での値より約1桁大きくなっている。Kojima⁽⁹⁾ は、1気圧 (101325 Pa) の CO_2 ガス雰囲気、 $1473 \sim 1573$ K の温度範囲で Na_2CO_3 スラグ-溶銅間のSbの分配実験を行っているがやはり温度が低いほど L_{sb} は増大する結果を示している。

N が大きい領域では、実測値と計算値はよく一致しているが、 N が小さくなるにつれて、実測値と計算値とのずれが大きくなっていく。これは、Fig. 4-21 に示したように、 N が小さくなるとスラグ中の5価のSbに対する3価のSbの存在割合が増大し、また、スラグ中への酸化銅の溶解量も増大するため（第7章参照）、Sbの分配比の計算にあたって $Sb_{0.5}$ の活量を過大評価する結果になってしまったためである。

L_{sb} を分配反応式を用いて酸素分圧および CO_2 分圧依存性の観点から検討する。スラグ-溶銅間のSbの分配反応を、



のように表すと、その平衡関係より、 $\log L_{sb}$ は、

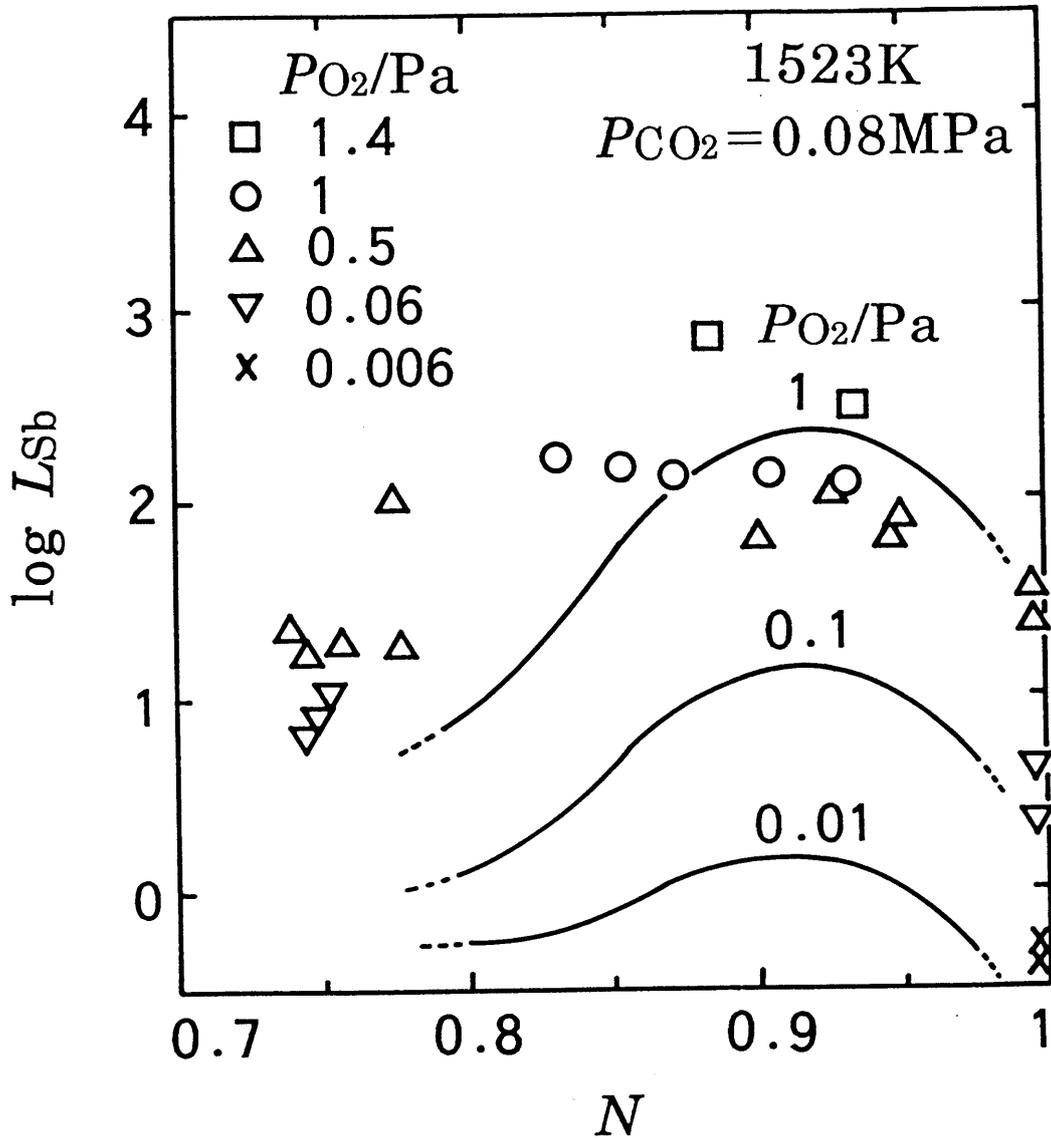


Fig. 4-26 Estimated distribution ratio of Sb between $NaO_{0.5}-CO_2-$ ($SbO_{2.5}+SbO_{1.5}$) slag and molten copper for $P_{CO_2}=0.08MPa$ at 1523K.

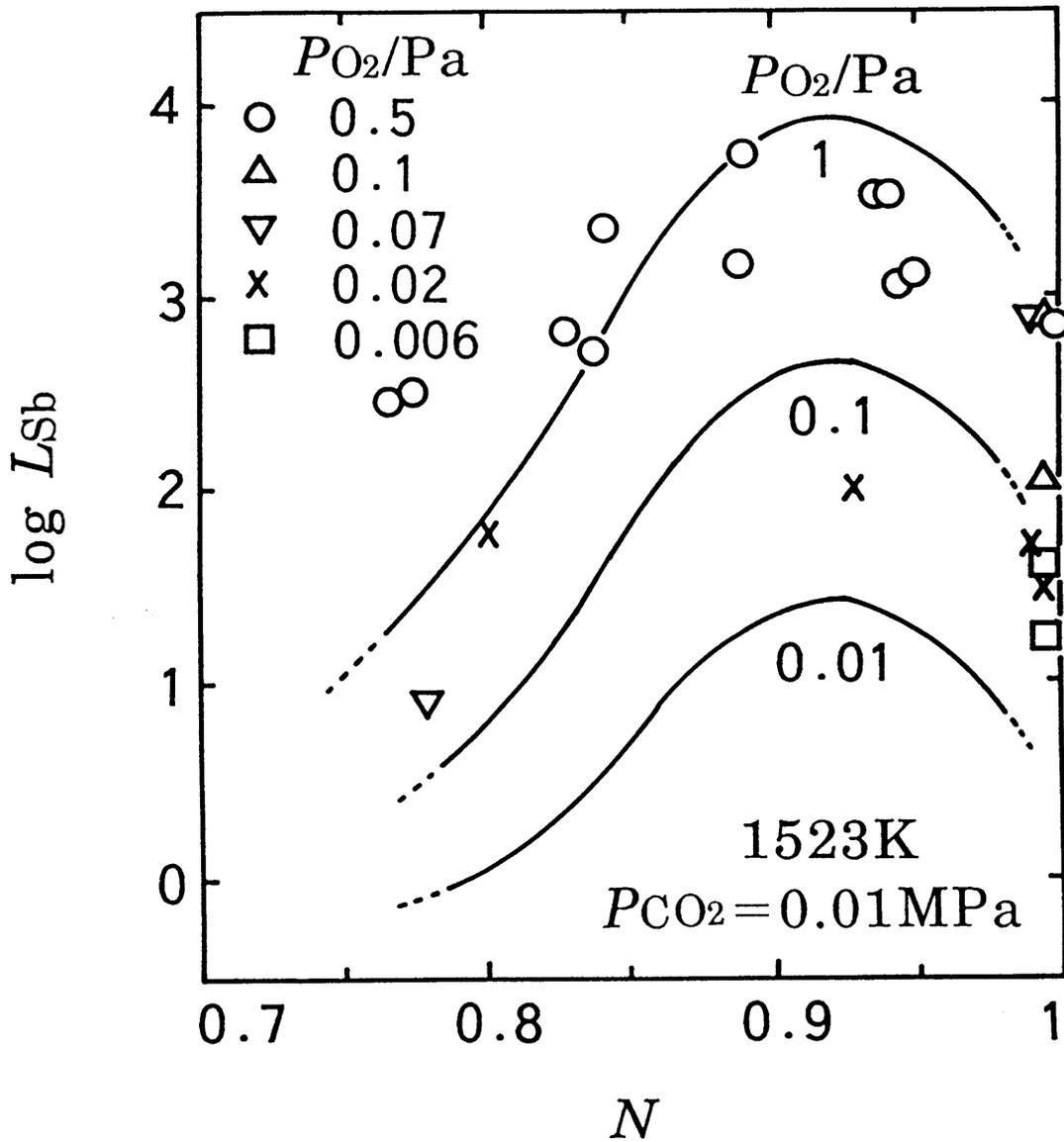


Fig. 4-27 Estimated distribution ratio of Sb between $NaO_{0.5}-CO_2-$ ($SbO_{2.5}+SbO_{1.5}$) slag and molten copper for $P_{CO_2}=0.01MPa$ at 1523K.

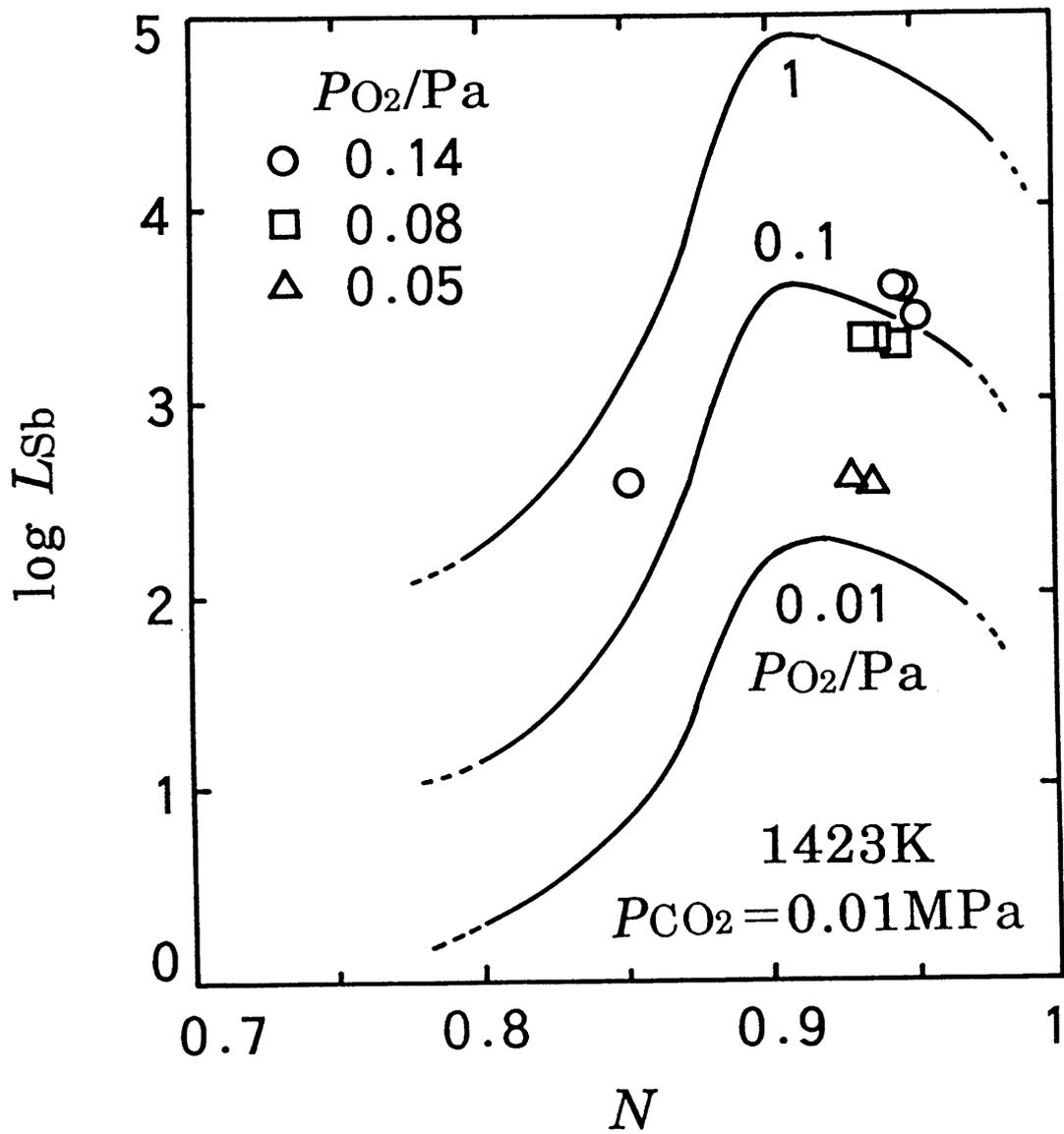


Fig. 4-28 Estimated distribution ratio of Sb between $NaO_{0.5}-CO_2-$
 $(SbO_{2.5}+SbO_{1.5})$ slag and molten copper for $P_{CO_2}=0.01MPa$ at
 1423K.

$$\log L_{sb} = \log \frac{K^{(4-23)} \cdot (n_T) \cdot \gamma_{Sb}}{[n_T] \cdot \gamma_{Na_2SbO_4}} + 3 \log a_{Na(CO_3)_{0.5}} + (5/4) \log p_{O_2} - (3/2) \log p_{CO_2} \quad (4-39)$$

で与えられる。温度が一定で、スラグ組成が $N \approx 1$ の条件では、式(4-39)の右辺第1項は、ほぼ一定となり、また、 $a_{Na(CO_3)_{0.5}} \approx 1$ とみなすことができるので、

$$\log L_{sb} = (5/4) \log p_{O_2} - (3/2) \log p_{CO_2} + \text{const.}, \quad (4-40)$$

の関係が期待できる。Fig. 4-29に1523K、 $N \approx 1$ における $\log L_{sb}$ と $\log P_{O_2}$ の関係を P_{CO_2} をパラメータにして示した。各プロットは、 $[\%Sb] < 0.5$ 、 $(\%Sb) \approx 1$ の濃度範囲において分配平衡実験より決定した値であるので、上記の条件を満たしていると考えられる。そこで、 $P_{CO_2} = 0.095 \text{MPa}$ における各プロットを直線回帰して式(4-40)の右辺の定数項の値を決定し、これを用いて、他の3つの P_{CO_2} における $\log L_{sb}$ と $\log P_{O_2}$ の関係を求めると、図中、破線のようになる。各プロットは、推定した結果(破線)と良く一致しており、 $\log P_{O_2}$ に対しても約5/4の勾配を持っている。このことは分配反応が式(4-23)で表される、という結果を支持するものである。また、同図には、Kojo⁽⁹⁾が $P_{CO_2} = 0.1 \text{MPa}$ において測定した結果を一点鎖線で示した。彼の値は、本研究の結果と実験誤差範囲内で一致している。

4-5-2 溶銅中の平衡Sb濃度

前節のFig. 4-21と4-22に示した $SbO_{2.5}$ の活量の結果より、式(4-28)の平衡関係およびTable 4-2の熱力学的データを用いると、溶銅中の平衡Sb濃度のスラグ組成 N 依存性を温度、 CO_2 分圧、酸素分圧をパラメータとして計算することができる。結果をFig. 4-30~4-32に示す。図中に示した各プロットは分配平衡実験より求めた実測点である。 N が大きい領域では、実測値と計算値はよく一致しているが、 N が小さくなるにつれて、実測値と計算値とのずれが大きくなっていく。これは、 N が小さくなると分配比の計算値と実測値が合わなくなるのと同じ理由による。この結果より、温度と CO_2 分圧が低く、酸素分圧が高いほど溶銅中の平衡Sb濃度を低くできることが分かる。

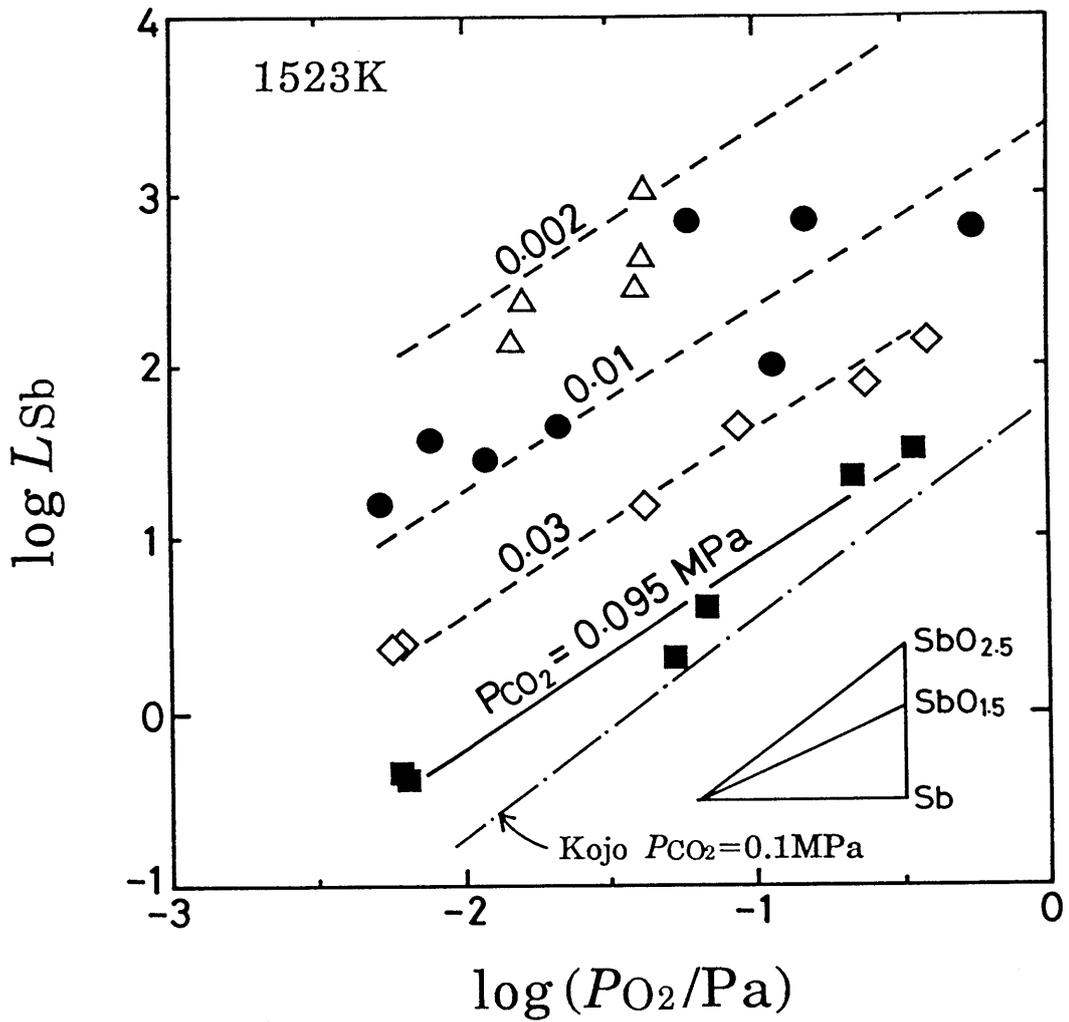


Fig. 4-29 Evaluation of the effect of partial pressures of CO_2 and oxygen on the distribution ratio of Sb between Na_2CO_3 slag and molten copper at 1523K.

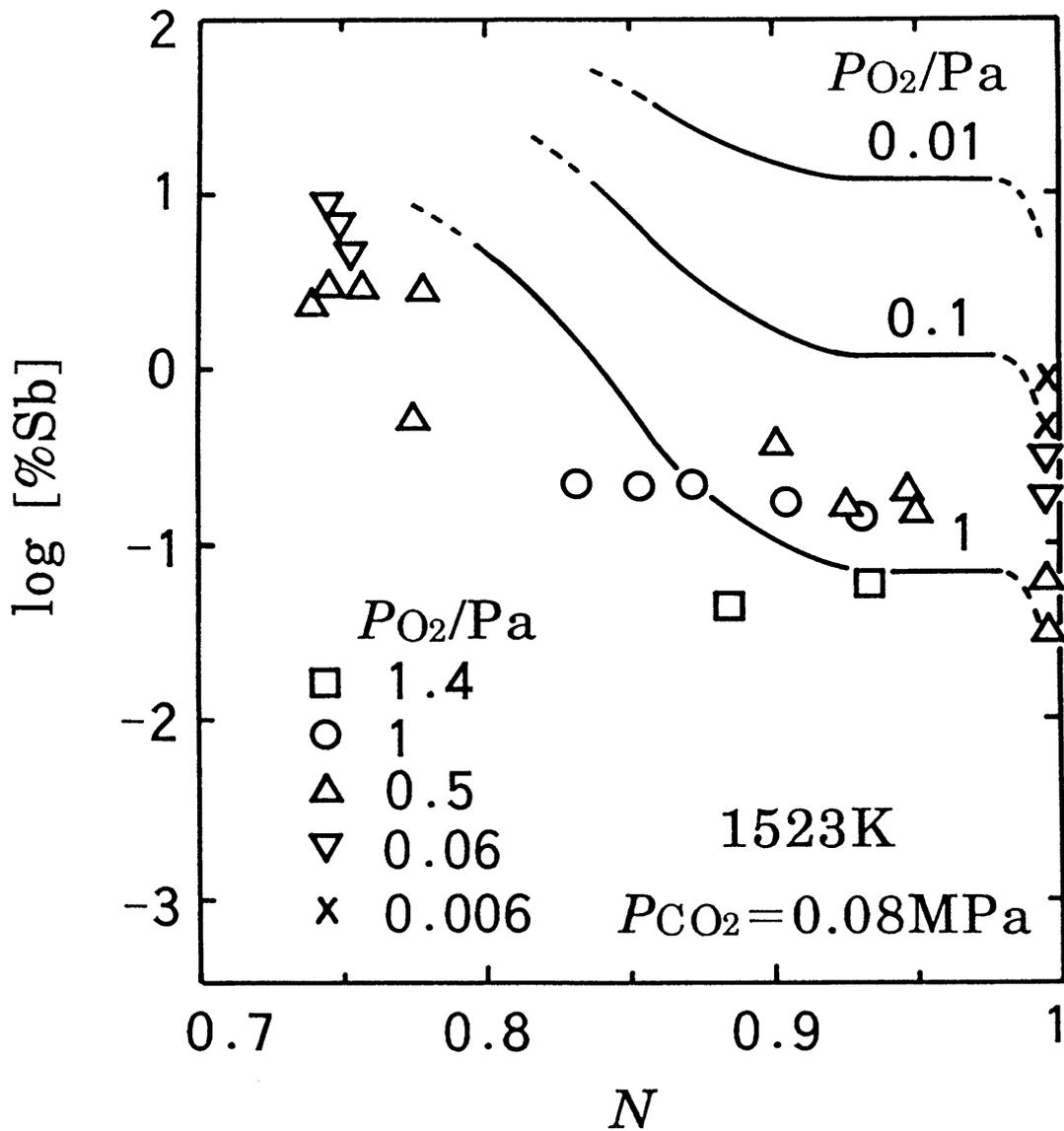


Fig. 4-30 Estimated Sb content in molten copper equilibrated with the $NaO_{0.5}-CO_2-(SbO_{2.5}+SbO_{1.5})$ slag for $P_{CO_2}=0.08MPa$ at 1523K.

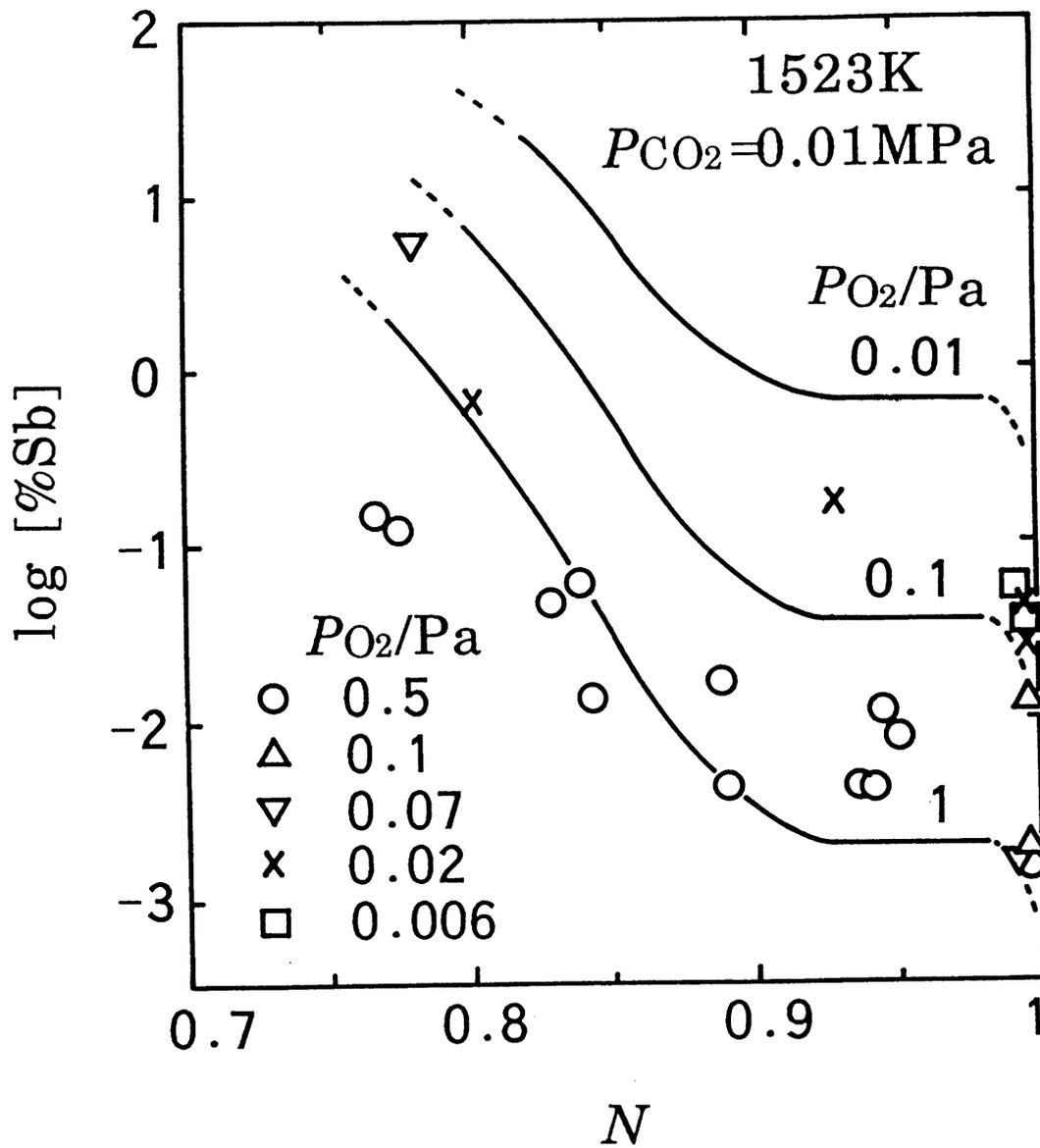


Fig. 4-31 Estimated Sb content in molten copper equilibrated with the $\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-(SbO}_{2.5}\text{+SbO}_{1.5})$ slag for $P_{CO_2}=0.01\text{MPa}$ at 1523K.

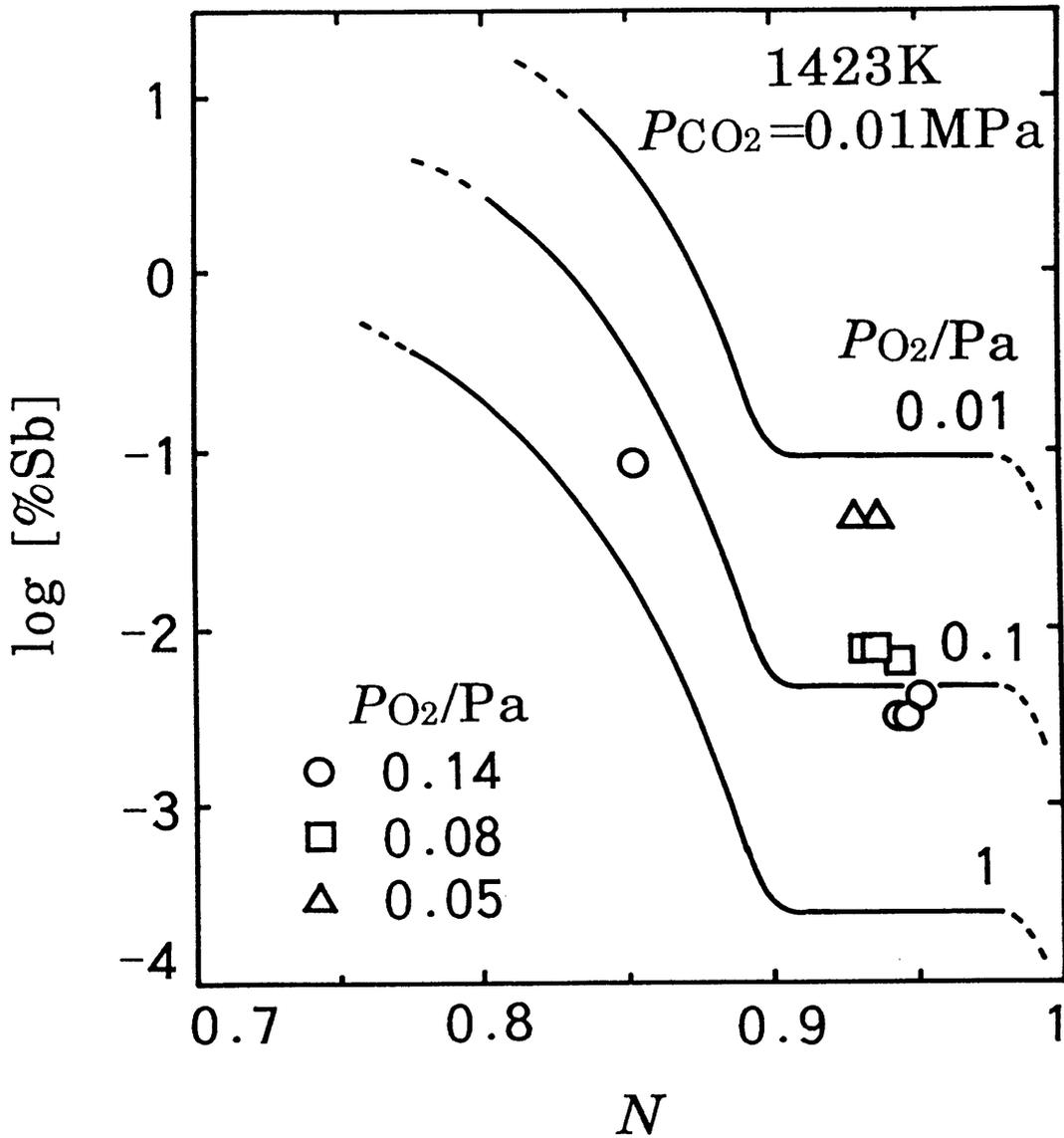


Fig. 4-32 Estimated Sb content in molten copper equilibrated with the $\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-(SbO}_{2.5}\text{+SbO}_{1.5})$ slag for $P_{CO_2}=0.01\text{MPa}$ at 1423K.

第4-6節 結 言

Na_{0.5}-CO₂-(Sb_{0.5}+Sb_{0.5})系スラグと溶銅間のSbの分配比 {=(スラグ中Sbの質量%)/[溶銅中Sbの質量%]}を広いスラグ組成 N {= $n_{Na}/(n_{Na}+n_{Sb})$, n :モル数}にわたってCO₂分圧と酸素分圧の関数として計算で求めるため, 本系スラグについて以下の測定を行なった.

(1)Na_{0.5}の活量測定 (EMF法)

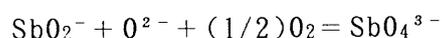
β "-アルミナ固体電解質を用いた電気化学的方法により, スラグ中のNa_{0.5}およびNa(CO₃)_{0.5}の活量を, 組成 $1 > N \geq 0.7$, 温度1423K~1523K, $P_{CO_2} = 0.001 \sim 0.08$ MPaの範囲で測定した. $N = 0.86 \sim 0.96$ の組成領域では2液相分離の傾向があり, 純粋に近いNa₂CO₃が安定に存在していることを示唆する結果が得られた.

(2)CO₂溶解度とSbのRedox比の測定 (ガス/スラグ平衡法)

スラグのCO₂溶解度とSbのRedox比 ($n_{Sb^{3+}}/n_{Sb^{5+}}$)を, 組成 $1 > N \geq 0.7$, 温度1423Kと1523K, $P_{CO_2} = 0.01$ と0.08MPa, $P_{O_2} = 0.005 \sim 1000$ Paの条件下で測定した. スラグ中でのSbの賦存状態とCO₂溶解度を支配する反応式について考察を加えた. 得られた結果は次のように要約される.

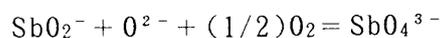
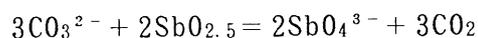
・Na_{0.5}-CO₂-(Sb_{0.5}+Sb_{0.5})系スラグ中の5価のSbは, SbO₄³⁻の形で, 3価のSbはSbO₂⁻の形で存在する.

・Sbの酸化還元反応は,



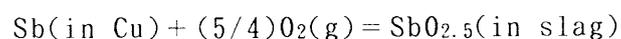
で表される.

・Na_{0.5}-CO₂-(Sb_{0.5}+Sb_{0.5})系スラグのCO₂溶解度は次の3つの反応により支配される.

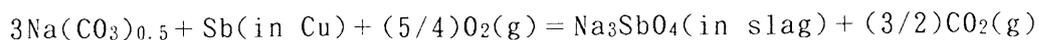


(3)Sb_{0.5}の活量測定 (スラグ/メタル平衡法)

スラグ-溶銅間のSbの分配反応は,



あるいはNa₂CO₃を含んだ形で書き表すと,



で表される。

SbO_{2.5}の活量は、NaO_{0.5}の活量からGibbs-Duhem積分により計算することができる。Sbは本系スラグ中においてその価数を変化させるので、Gibbs-Duhem積分の開始点を選択する場合には、Sbの価数変化に基づいた考察を行った。積分開始点におけるSbO_{2.5}の活量をスラグ-溶銅間の分配平衡実験より決定し、Gibbs-Duhem積分を行い、SbO_{2.5}の活量を組成 $1 > N \geq 0.8$ 、温度1423Kおよび1523K、 $P_{\text{CO}_2} = 0.001 \sim 0.08\text{MPa}$ の範囲で決定した。

NaO_{0.5}の活量とSbO_{2.5}の活量からNa₃SbO₄(1)の活量および標準生成自由エネルギー ΔG°_f を決定した。



$$\Delta G^\circ_f/\text{kJ} = -764 \quad (1423\text{K})$$

$$= -704 \quad (1523\text{K})$$

(1)~(3)の実験結果を組み合わせ、Sbの分配比のスラグ組成 N 依存性を温度、CO₂分圧および酸素分圧の関数として決定した。その結果、本系スラグは $N = 0.90 \sim 0.92$ の付近で分配比が最大値を持つことが分かった。また、本実験条件下では温度、CO₂分圧が低いほど、酸素分圧が高いほど分配比は大きくなることも分かった。

第4章の参考文献

- (1) 川崎靖人，佐々木康勝：日本学術振興会素材プロセッシング
第69委員会合同研究会資料（1992-1），p.36.
- (2) 金属データブック（日本金属学会編），丸善，（1974），p.152.
- (3) P.Taskinen：Scand. J. Metall.，11(1982)，150.
- (4) A.Yazawa：Proceedings of the Second International Symposium on
Metallurgical Slags and Fluxes, Lake Tahoe, Nevada, U.S.A., (1984),
TMS-AIME, p.701.
- (5) 武田要一，矢澤 彬：日本鋳業会誌，102[1179](1986)，311.

- (6) G. Riveros, 朴 龍鎮, 武田要一, 矢澤 彬 : 日本鋳業会誌,
102[1181](1986), 415.
- (7) 酒井哲郎, 中村 崇, 野口文男, 植田安昭 : 日本鋳業会誌,
103[1193](1987), 455.
- (8) I. V. Kojo, P. Taskinen and K. Lilius : *Erzmetall*, 37(1984), 21.
- (9) I. V. Kojo : *Acta Polytechnica Scandinavica, Chemical Technology and Metallurgy Series No. 161*, Helsinki University of Technology,
(1985), p. 1.
- (10) I. V. Kojo, P. A. Taskinen and K. R. Lilius : *Proceedings of the Second International Symposium on Metallurgical Slags and Fluxes*,
Lake Tahoe, Nevada, U. S. A., (1984), TMS-AIME, p. 723.
- (11) 講座・現代の金属学, 製錬編2, 非鉄金属製錬, 日本金属学会,
(1980), p. 315-321.
- (12) 山口 周「Na₂Oを含むスラグの熱力学的研究」, 東京工業大学学位論文,
(1983).
- (13) M. L. Pearce and J. F. Beisler : *J. Amer. Ceram. Soc.*, 48(1965), 1, 41.
- (14) 水池 敦編 : 分析化学実験, 中部日本教育文化会, (1979), p. 40.
- (15) 今村正樹, 金坂 淳, N. Akkarapattanagoon, 矢澤 彬 : 東北大学選鋳製錬
研究所彙報, 44(1988), No. 1, 101.
- (16) 大石敏雄, 小野勝敏 : 日本金属学会会報, 25(1986), 291.
- (17) S. H. Sadat-Darbandi : *Dissertation*, T. U. Berlin, (1977).
- (18) 伊藤 聰, 阿座上竹四 : 日本金属学会誌, 48(1984), 405.
- (19) M. Hino and J. M. Toguri : *Metall. Trans. B*, 18B(1987), 189.
- (20) P. Hytönen and P. Taskinen : *Scan. J. Metall.*, 8(1979), 123.

第 5 章 Sn の分配比

第 5 - 1 節 緒 言

Snは銅基合金元素として銅スクラップから粗銅中に混入する可能性があり、高純度銅の製造とスクラップの処理の観点から、乾式法による有効な除去法が望まれている。

著者の知る限りでは、 Na_2CO_3 スラグ-溶銅間のSnの分配比は、Kojo⁽¹⁾が1気圧(101325Pa)の CO_2 雰囲気で行った報告がみられるだけである。本章では、 Na_2CO_3 スラグを用いたSnの除去に関連して、 $\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-SnO}_2$ 系スラグの熱力学的な性質を明らかにするため、以下の測定を行った。

Snの場合は、実験温度でスラグ中に安定な固体化合物 Na_2SnO_3 が存在し、広いスラグ組成にわたって固液共存範囲が存在するので、

第 5 - 2 節では、 $\text{NaO}_{0.5}$ の活量測定、

第 5 - 3 節では、 Na_2CO_3 融体への $\text{Na}_2\text{SnO}_3(\text{s})$ の溶解度測定

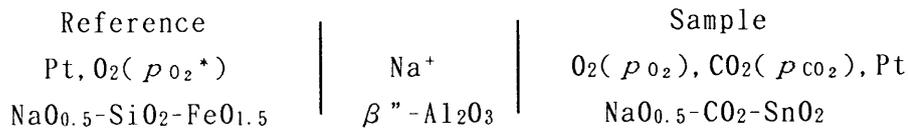
第 5 - 4 節では、 Na_2SnO_3 の標準生成自由エネルギーの測定、

を行い、固液共存領域と均一液相領域に分けてスラグ構成成分の活量を決定した。これらの結果から、広いスラグ組成 N ($= n_{\text{Na}} / (n_{\text{Na}} + n_{\text{Sn}})$, n : モル数) にわたって推算したSnの分配比について述べる。

第 5 - 2 節 Na_{0.5}(1)の活量

5 - 2 - 1 測定原理

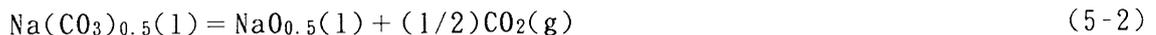
本実験で用いた方法は、第 3 - 2 節で Na_{0.5}-CO₂-As_{0.5}系スラグ中の Na_{0.5}の活量を測定したのと同様であるので、測定原理や方法についてはごく簡単に説明するにとどめる。β"-アルミナ（日本特殊陶業社製）を隔膜として用い、次に示すような電池を構成し、起電力法によってスラグ中の Na_{0.5}の活量を測定した。



この電池の起電力を E 、絶対温度を T で表すと試料極側の Na_{0.5}の活量 $a_{\text{Na}_{0.5}}$ は、

$$\ln a_{\text{Na}_{0.5}} = -FE/(RT) + \ln a_{\text{Na}_{0.5}}^* + (1/4)\ln(p_{\text{O}_2}/p_{\text{O}_2}^*) \quad (5-1)$$

で表される。ここで、 F はファラデー定数、 R は気体定数を表し、*印を付した記号は参照極側での、ついていないものは試料極側での値を表す。試料極側では、



$$\Delta G^\circ_{(5-2)}/\text{J} = 155685 - 63.85 T^{(2)} \quad (5-3)$$

の平衡も成立しているので、この関係を式(5-1)に代入すると、

$$\ln a_{\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}} = (\Delta G^\circ_{(5-2)} - FE)/(RT) + \ln a_{\text{Na}_{0.5}}^* + (1/4)\ln(p_{\text{O}_2}/p_{\text{O}_2}^*) + (1/2)\ln(p_{\text{CO}_2}) \quad (5-4)$$

が得られる。これより、Na(CO₃)_{0.5}の活量を求めることができる。

参照融体中の $a_{\text{Na}_{0.5}}^*$ は、試料極側に純粋な Na₂CO₃を用い、 $a_{\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}} = 1$ とすることにより式(5-4)から求めることができる。 $a_{\text{Na}_{0.5}}^*$ の値としては、第 3 - 2 節で得た次式を用いた。

$$\log a_{\text{Na}_{0.5}}^* = -(9541.8/T) + 0.1429 \quad (1223 \sim 1473\text{K}) \quad (5-5)$$

5 - 2 - 2 試料の調製

参照融体は第 3 - 2 節で用いたのと同じであるので、その調製法については省略する。

試料極側には、443Kで1.21Ms(14d)以上乾燥させた特級試薬の Na_2CO_3 と SnO_2 を使用し、これらを秤量して所定のモル比とした。十分混合した後、Pt坩堝に入れ、測定条件の雰囲気の下、673Kで3.6ks(1h)、973~1073Kで7.2ks(2h)保持して Na_2CO_3 と SnO_2 の反応を十分に進行させ、次いで1373~1473Kで7.2ks(2h)保持して、そのまま測定に用いた。

試料極側のスラグ組成を $N \{ = n_{\text{Na}} / (n_{\text{Na}} + n_{\text{Sn}}), n: \text{モル数} \}$ で表し、初期配合組成を N_0 とした。 $N_0 = 0.795, 0.857$ および 0.947 について測定を行った。

5-2-3 実験装置および手順

本研究で使用した電池の構造および実験手順は第3-2節と同様であるので省略する(Fig.3-1参照)。測定は、1423~1523K、 $P_{\text{O}_2} = 0.02\text{MPa}$ 、 $P_{\text{CO}_2} = 0.08 \sim 0.001\text{MPa}$ の範囲で行った。ただし、長期間におよぶ一連の測定の前後でスラグ組成に変化が認められたので、“測定時間を短くすることにより、組成変化が少ないうちに起電力を測定する”という意図のもとに次の測定も行った。すなわち、スラグ組成 $N_0 = 0.795$ の場合について、1523Kで、 $P_{\text{CO}_2} = 0.08, 0.01$ および 0.003MPa の3点のみの測定も行い、長期間に及び組成変動が認められた測定結果と比較した。スラグ組成の変動については、後で考察を加えた。

起電力の値が7.2ks(2h)以上、1mV以内で一定であることを確かめて平衡起電力とした。

5-2-4 実験結果および考察

(1) β'' -アルミナの安定性

β'' -アルミナは、試料融体に対してきわめて安定で、侵食はほとんど認められず、0.864Ms(10d)以上にわたり起電力の測定が可能であった。

(2) $\text{NaO}_{0.5}(1)$ の活量

各温度における $a_{\text{NaO}_{0.5}}$ を、 CO_2 分圧に対して両対数グラフにプロットするとFig.5-1のようになる。ここで、黒塗の点は前述の短期間での測定点を示している。両者の差はほとんどなく、組成の変化は、 $a_{\text{NaO}_{0.5}}$ に影響を及ぼしていないことが分かる。図中の破線は式(5-2)の平衡関係より、 $a_{\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}} = 1$ として計

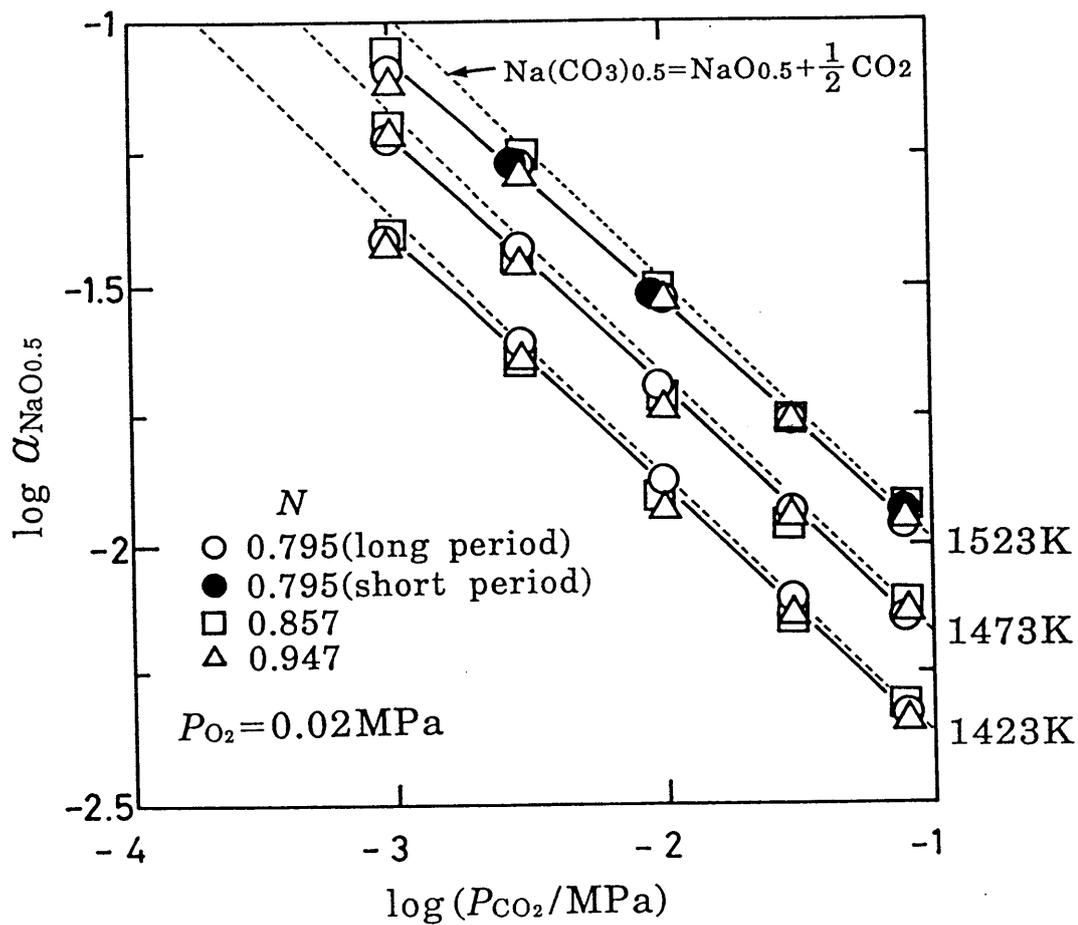
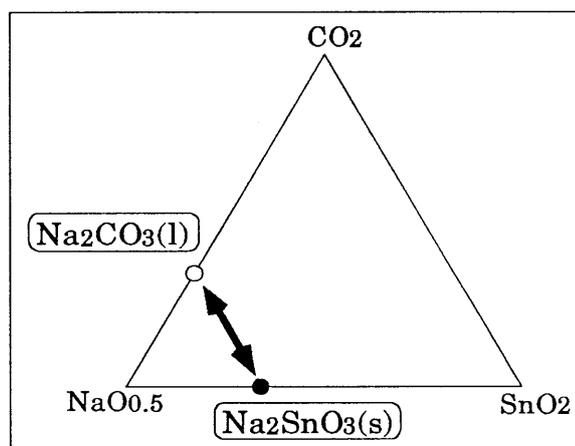


Fig. 5-1 Effect of partial pressure of CO_2 on the activity of $\text{NaO}_{0.5}(\text{l})$ in $\text{NaO}_{0.5}-\text{CO}_2-\text{SnO}_2$ system.

算した $\alpha_{\text{NaO}_{0.5}}$ の値である。これは、 $N=1$ 、すなわち純粋な Na_2CO_3 の分解反応に相当する。この図から、温度と P_{CO_2} が一定の条件でみると、 $\alpha_{\text{NaO}_{0.5}}$ は、初期配合組成 N_0 には依存しないことがわかる。また、すべてのプロットが破線に近い値を持つことから、本系スラグは、純粋な Na_2CO_3 に近い挙動をとることがわかる。

これらのプロットの起電力測定後の試料採取の際、どの初期配合組成の試料からも固相の析出が観察された。すなわち、この試料は、固液共存の状態にあったものと考えられる。そこで、試料を X 線回折にかけ、相の同定を行った結果、 Na_2CO_3 と Na_2SnO_3 が検出された。X 線回折の結果と活量測定の結果 (Fig. 5-1) から、本実験の組成範囲では、本系スラグは、安定な固体の化合物の Na_2SnO_3 と、 Na_2CO_3 に近い組成の液相との固液共存状態にあったものと推察される。このことを、 $\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-SnO}_2$ 三成分系状態図に模式的に示すと下図のようになる。

各 CO_2 分圧における $\alpha_{\text{NaO}_{0.5}}$ に及ぼす温度の影響を Fig. 5-2 に示す。図中の破線は、式 (5-2) の平衡関係より、 $\alpha_{\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}} = 1$ として計算した $\alpha_{\text{NaO}_{0.5}}$ の値である。この図からもスラグ中の $\text{NaO}_{0.5}$ の活量は、初期配合組成 N_0 には依存せず、純粋な Na_2CO_3 に近い挙動をとることがわかる。



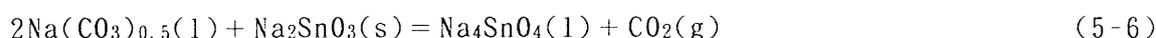
(3) $\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{l})$ の活量

各温度における $\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{l})$ の活量と CO_2 分圧の関係を Fig. 5-3 ~ 5-5 に示す。 $\alpha_{\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}}$ の値は、どの測定点においても 1 に近く、組成依存性は見られない。

高温で CO_2 分圧が低いときには、他の測定点と比べて $\alpha_{\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}}$ は低くなっているが、これには 2 つの原因が考えられる。すなわち、高温で CO_2 分圧が低くなると、



の熱分解反応が促進されることに加えて、 Na_2CO_3 融体への Na_2SnO_3 の溶解反応、



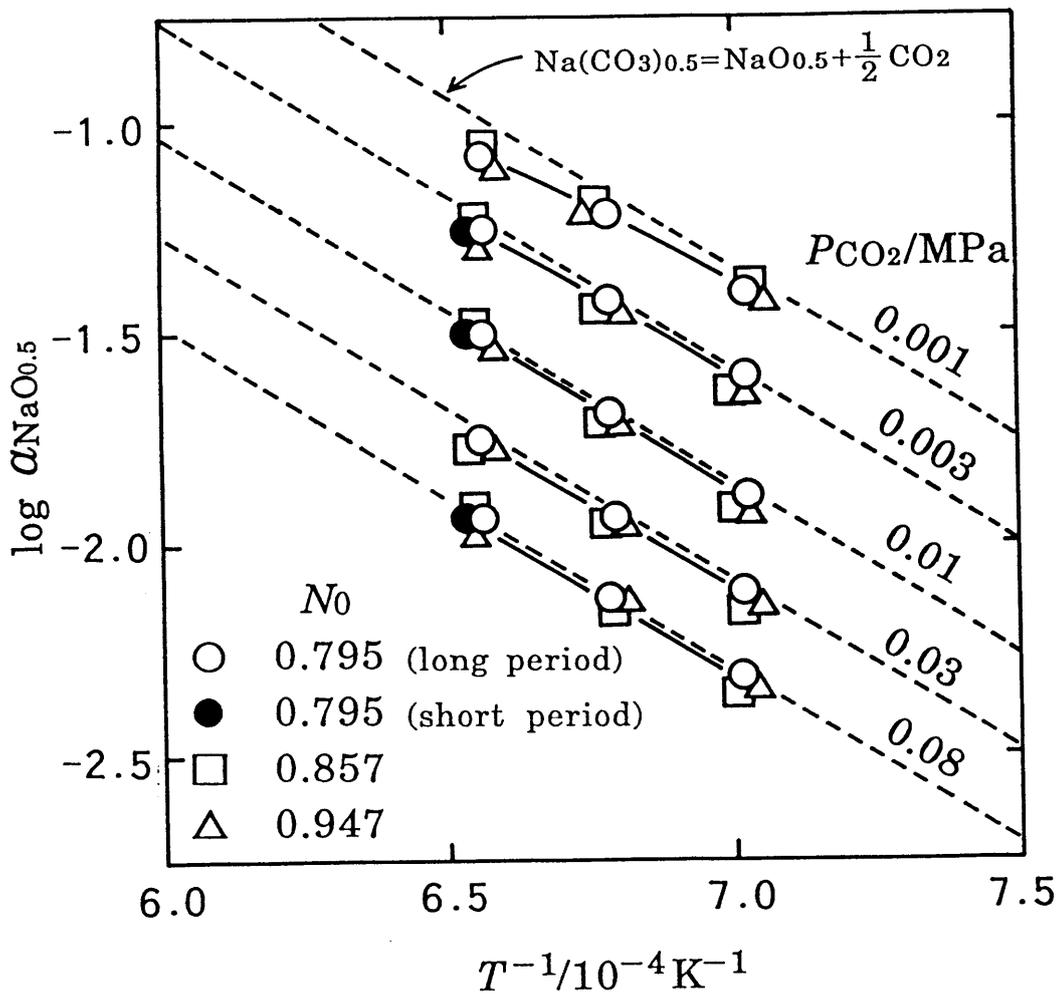


Fig. 5-2 Effect of temperature on the activity of $\text{NaO}_{0.5}(\text{l})$ in $\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-SnO}_2$ system.

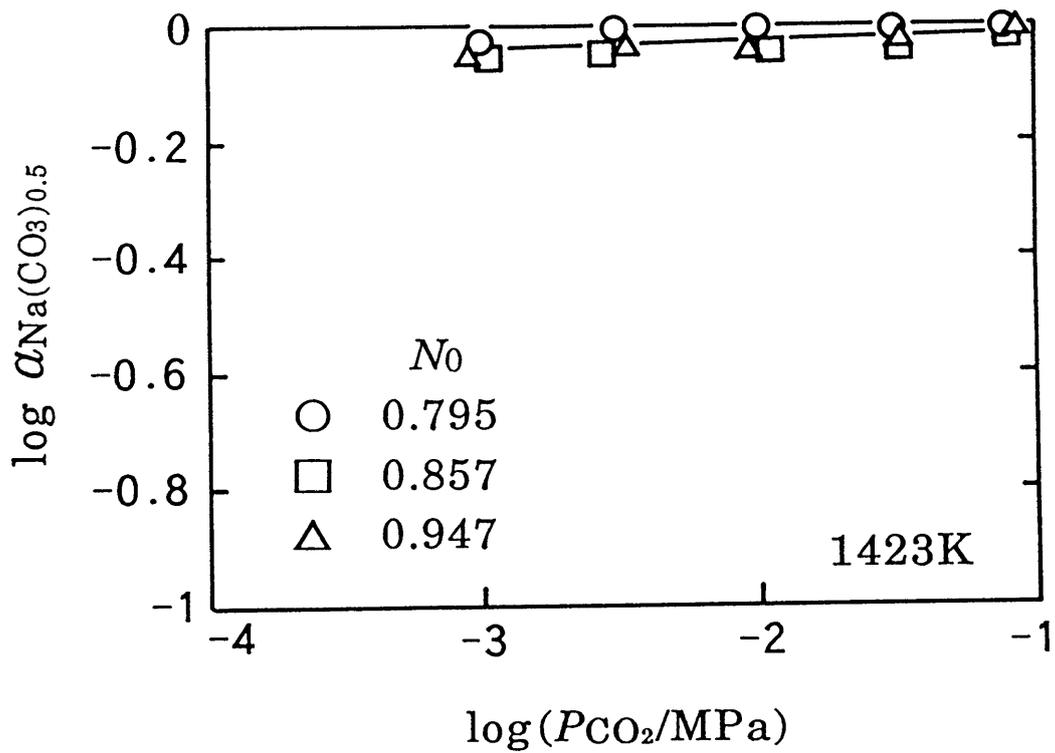


Fig. 5-3 Effect of partial pressure of CO_2 on the activity of $\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{l})$ in $\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-SnO}_2$ system at 1423K.

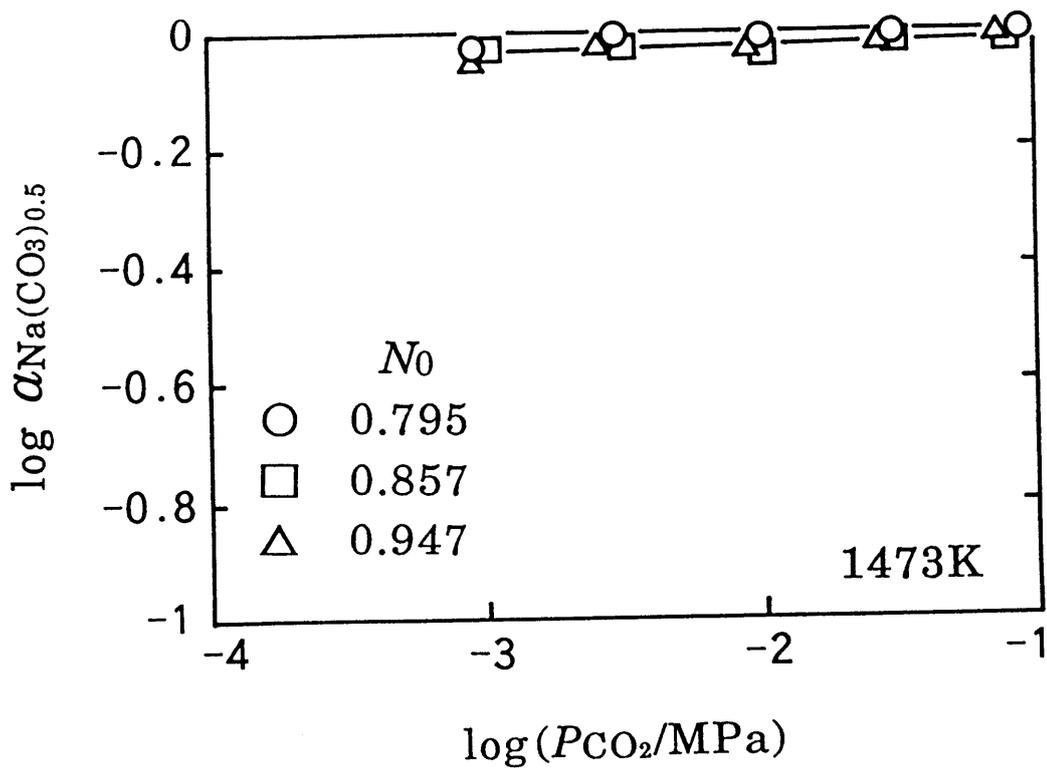


Fig. 5-4 Effect of partial pressure of CO_2 on the activity of $\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{l})$ in $\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-SnO}_2$ system at 1473K.

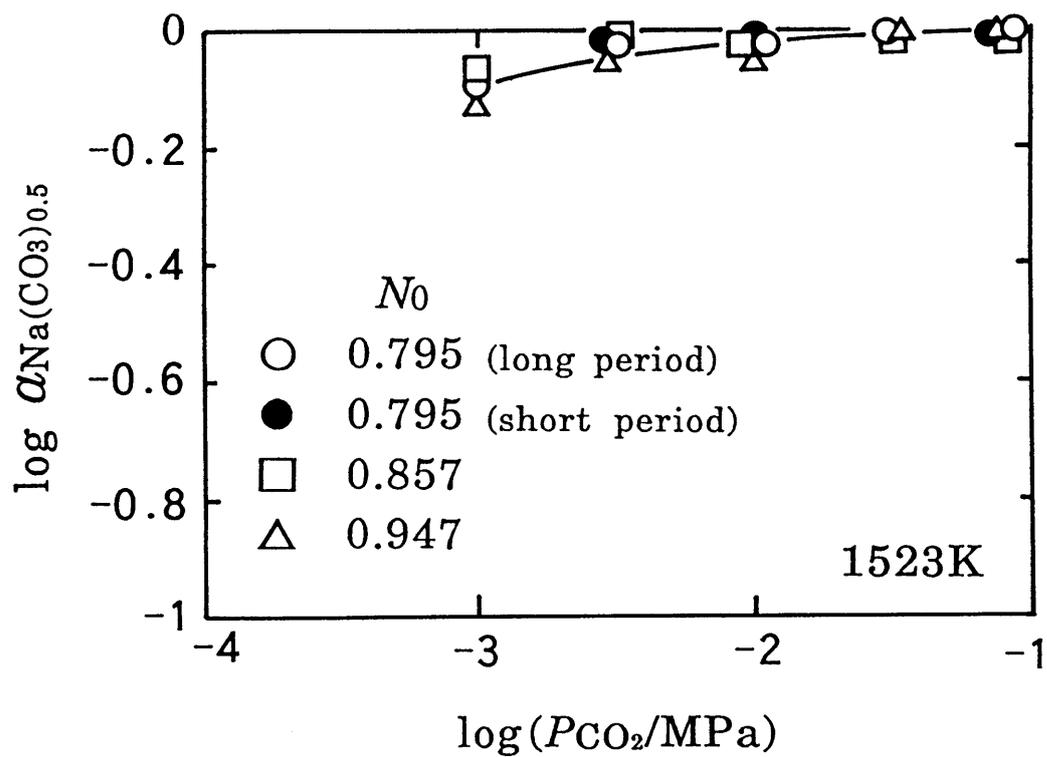


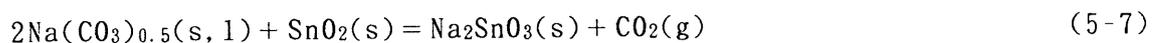
Fig. 5-5 Effect of partial pressure of CO_2 on the activity of $\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{l})$ in $\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-SnO}_2$ system at 1523K.

も促進されるために、 $\alpha_{\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}}$ の値が低くなるからである。この溶解反応式については、第5-3節で説明する。

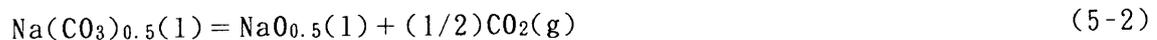
高温で CO_2 分圧が低くなるとこれらの原因により、 $\alpha_{\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}}$ の値が低下するために、Fig. 5-1および5-2においても $\alpha_{\text{Na}0.5}$ が純粋な Na_2CO_3 の熱分解反応に相当する直線関係からわずかながら下方へ逸脱しているものと考えられる。

(4) スラグ組成の変動

実験終了後のスラグ組成の分析結果を、 $\text{Na}0.5\text{-CO}_2\text{-SnO}_2$ 三成分系としてFig. 5-6に示す。実験後のスラグ組成(黒塗りの点)は、試料配合組成(白抜きの点)から大きく変化しているが、どの試料の分析結果も Na_2CO_3 と Na_2SnO_3 を結ぶ直線上にあることがわかる。そこで、試料組成は次のように変化したと考えられる。まず、測定温度に達するまでの間に、



の反応により CO_2 を放出する。 $\text{Na}_2\text{SnO}_3(\text{s})$ が生成された後は、



および、



の反応で示される熱分解反応に起因する Na_2CO_3 の蒸発ロスにより液相が減少する。Fig. 5-6に示された組成変動はこうした機構によるものと理解される。

本系スラグは、第3-2節の $\text{Na}0.5\text{-CO}_2\text{-AsO}_{2.5}$ 系および第4-2節の $\text{Na}0.5\text{-CO}_2\text{-SbO}_{2.5}$ 系と比較すると、蒸発による組成変化が顕著であるが、これは次のように考察される。

本系スラグでは、純粋な Na_2CO_3 に近い組成の液相と Na_2SnO_3 の固相との固液共存範囲が広いスラグ組成にわたって存在しており、坩堝壁に Na_2SnO_3 の固相が付着析出してくる。スラグの固相率が大きい組成を用いた活量測定終了後の坩堝内のスラグを観察してみると、析出した固相は海綿状に存在し、その表面を液相が濡らした状態となっていたことがうかがえた。このような場合には、液相の自由表面積が増大し、その結果として Na_2CO_3 の蒸発が促進されたものと考えられる。

ただし、固液共存範囲内では、活量はスラグの組成には依存しないので、こ

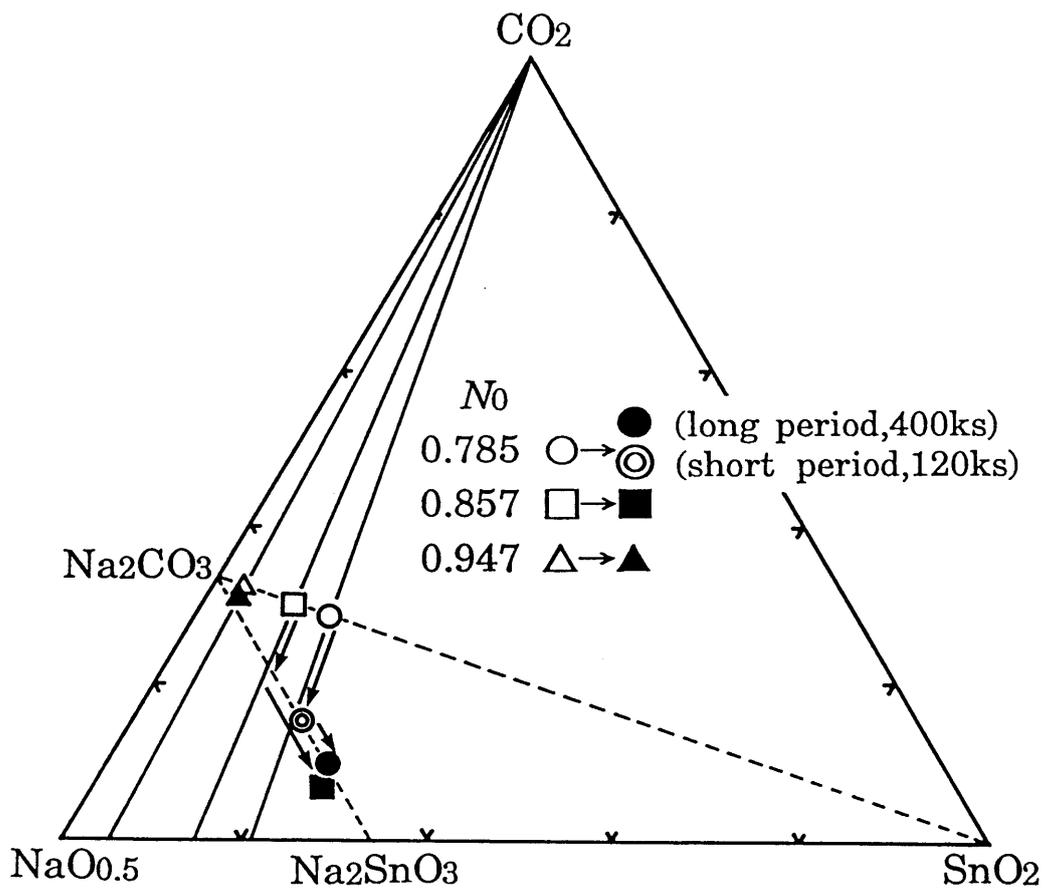


Fig. 5-6 Changes of the slag composition during the EMF measurement.

のような組成変動は、活量の値には影響を及ぼさない。このことは、組成が変化しないように、短期間で行った測定結果との間に相違が認められなかったことにより裏付けされる。

第5-3節 Na₂CO₃融体へのNa₂SnO₃(s)の溶解度

前節で、Na_{0.5}-CO₂-SnO₂系スラグは、 $\alpha_{\text{NaO}_{0.5}}$ の測定で用いたスラグの組成範囲では、固液共存状態にあることを述べた。そこで、固液共存組成範囲（液相線）を決定し、Na₂CO₃融体へのNa₂SnO₃(s)の溶解反応と溶解しているSnの賦存状態を明らかにするために、Na₂CO₃融体へのNa₂SnO₃(s)の溶解度測定を行った。

5-3-1 Na₂SnO₃(s)の作製

出発原料として、特級試薬のNa₂SnO₃・3H₂Oを用いた。Na₂SnO₃・3H₂Oは約413Kで、



の脱水反応が起こることが知られている⁽³⁾。予備実験により、この結晶水は容易に取り除けることが確かめられたので、以下のようにしてNa₂SnO₃の固体を作成した。

約6gの粉末状Na₂SnO₃・3H₂Oに少量の水を加え、ペースト状にして、アルミナタンマン管(φ21×φ17×100mm)に詰めた。乾燥Arガス雰囲気下において、473Kで7.2ks(2h)かけて脱水した後、そのまま1573Kまで昇温し、86.4ks(1d)保持して焼結した。炉冷した後、質量測定を行い脱水の完了を確認した。

5-3-2 実験装置および手順

装置図をFig.5-7に示す。アルミナタンマン管(φ21×φ17×100mm)の底に、作成した固体(Na₂SnO₃)を適当な大きさに割って入れ、熱電対の保護管を兼ねた一端閉管のアルミナ管(φ6×φ4mm)で押さえつけて固定し、Na₂CO₃を詰めた。CO₂、CO、O₂およびArガスを適宜混合し、所定のCO₂分圧、酸素分圧になるように雰囲気を調整して、ガスを総量で100Nml/min(5×10⁻⁶Nm³/s)の流量で供給し、1473あるいは1523Kまで昇温した。底にあるNa₂SnO₃の固体には触れないように注意しながら、液相部分を一定時間毎にステンレス棒に付着させる方法で急冷採取し、Snの濃度を原子吸光法により測定した。濃度が一定の値に安定するまで実験を続け、溶解度を決定した。

測定は、 $P_{\text{CO}_2} = 0.001 \sim 0.08\text{MPa}$ 、 $P_{\text{O}_2} = 0.02\text{MPa}$ の条件の下で、主に1523Kにおいて行った。4価のSnはスラグ中で条件によっては2価に還元される可能性が

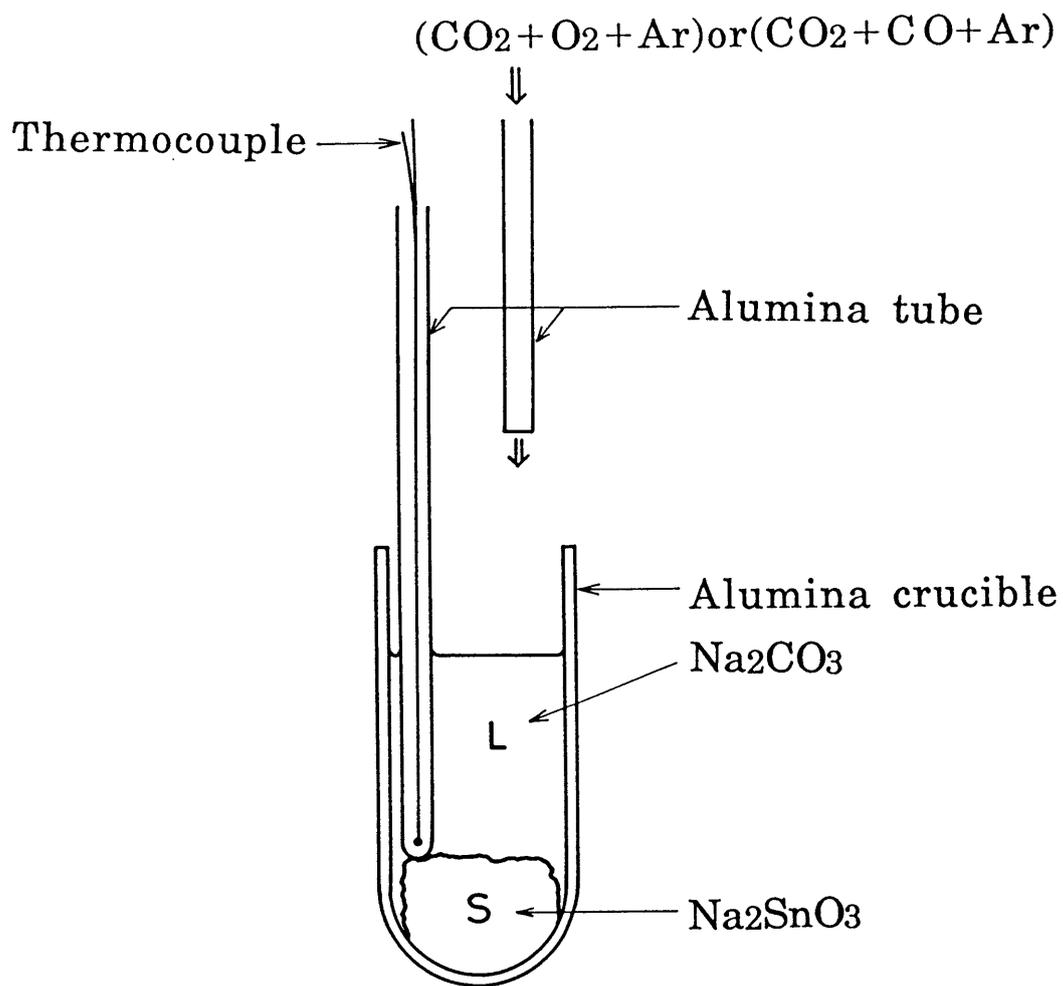


Fig. 5-7 Experimental apparatus to determine the solubility of Na₂SnO₃(s) into Na₂CO₃ melt.

あり、それが、溶解度に影響を与えることが予想される。このため、Snの還元が起りやすいと考えられる、CO₂分圧が高く、酸素分圧の低い、 $P_{\text{CO}_2} = 0.08$ MPa、 $P_{\text{O}_2} = 0.05$ Paの条件においても測定を行ない、比較を行った。また、最も溶解度の大きかった、 $P_{\text{CO}_2} = 0.001$ MPa、 $P_{\text{O}_2} = 0.02$ MPaの条件においては、CO₂（B₂O₃融解電量滴定法、第3-3節参照）およびNaの定量（原子吸光法）も行った。

Snを原子吸光法により定量する場合には、次の点に注意した。Snの最大吸収波長が224.6nmと小さいためにNaによるバックグラウンド吸収が無視できない。今回のようにNaを多量に含む溶液を噴霧、燃焼させたとき、波長が250nm以下になると光散乱は急激に大きくなる⁽⁴⁾。そこで、原子吸光法によってSnを分析するときには必ず重水素ランプを用いると共に、標準試料溶液にも、Naが試料溶液と同濃度になるように特級試薬のNa₂CO₃を添加した。

ただし、試料中のSn濃度が0.1%以下のものについては、Snの分析感度との兼ね合いからNaが高濃度(10000ppm)となり、これによって炎が不安定になるので水素化物発生原子吸光法を用いた。

5-3-3 実験結果および考察

(1) Na₂SnO₃(s)の溶解度

1523K、種々のCO₂分圧におけるNa₂CO₃融体中のSn濃度の経時変化をFig. 5-8に示す。炉内の温度が1523Kに達した時点を経時変化の開始点にとった。Snの濃度が一定になった点を平衡値とした。Na₂SnO₃の溶解度は、 P_{CO_2} によって大きく影響され、 P_{CO_2} が低いほど溶解度は高くなる。Snの溶解度と P_{CO_2} の関係を両対数グラフにプロットするとFig. 5-9のようになる。この結果から、 $\log(\% \text{Sn})$ と $\log P_{\text{CO}_2}$ の間には傾きが-1に近い直線関係が存在することがわかる。この P_{CO_2} に対する依存性については後述する。

$P_{\text{CO}_2} = 0.08$ MPaにおいては、0.02MPaおよび0.05Paという大きく異なる2つの酸素分圧で溶解度の測定を行ったが、図に示されるように両者に差は認められず、酸素分圧には影響されないことがわかった。また、1473Kにおいても、溶解度の測定を行ったが、温度が高い方が大きな溶解度を示すことが分かる。

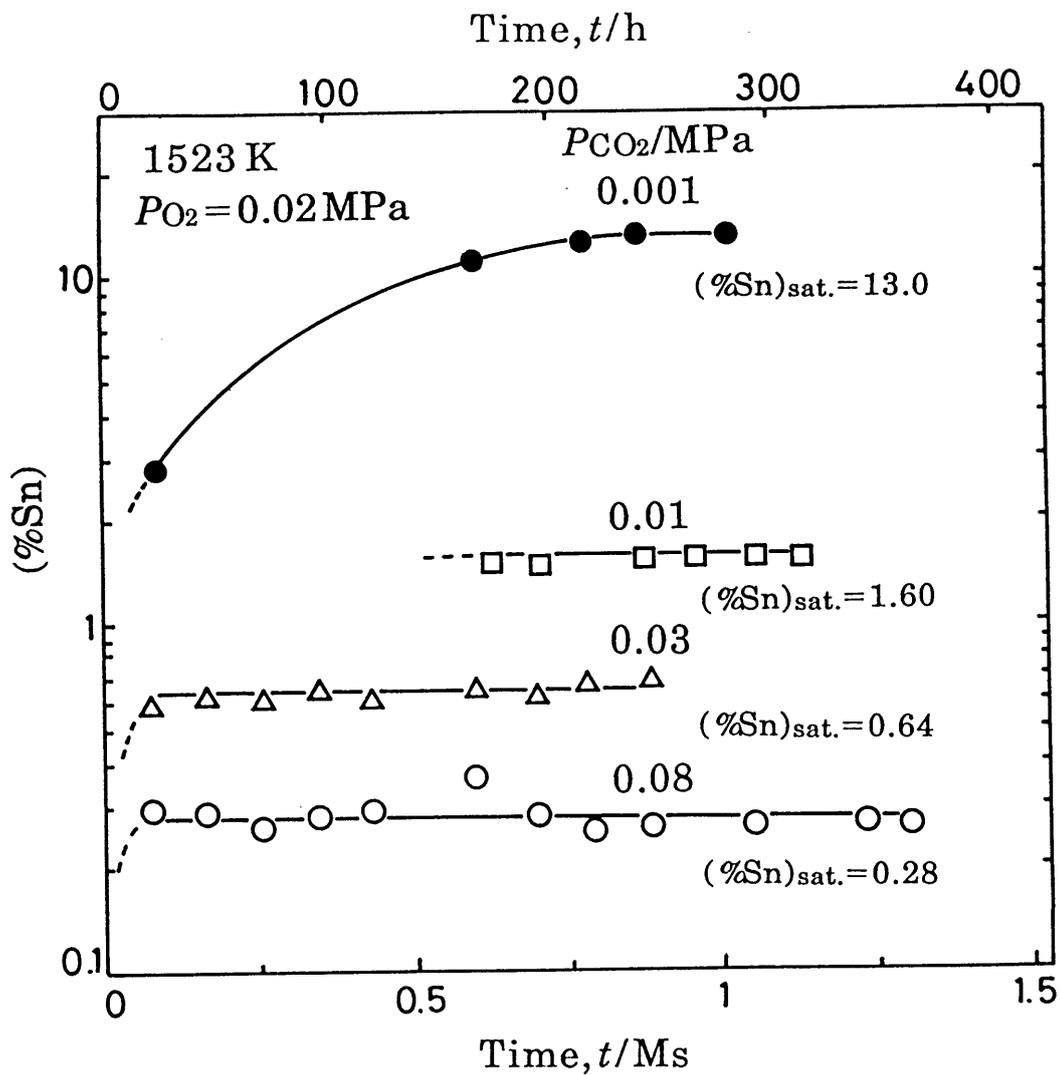


Fig. 5-8 Time dependence of dissolution of $\text{Na}_2\text{SnO}_3(\text{s})$ into Na_2CO_3 melt under various partial pressures of CO_2 at 1523K.

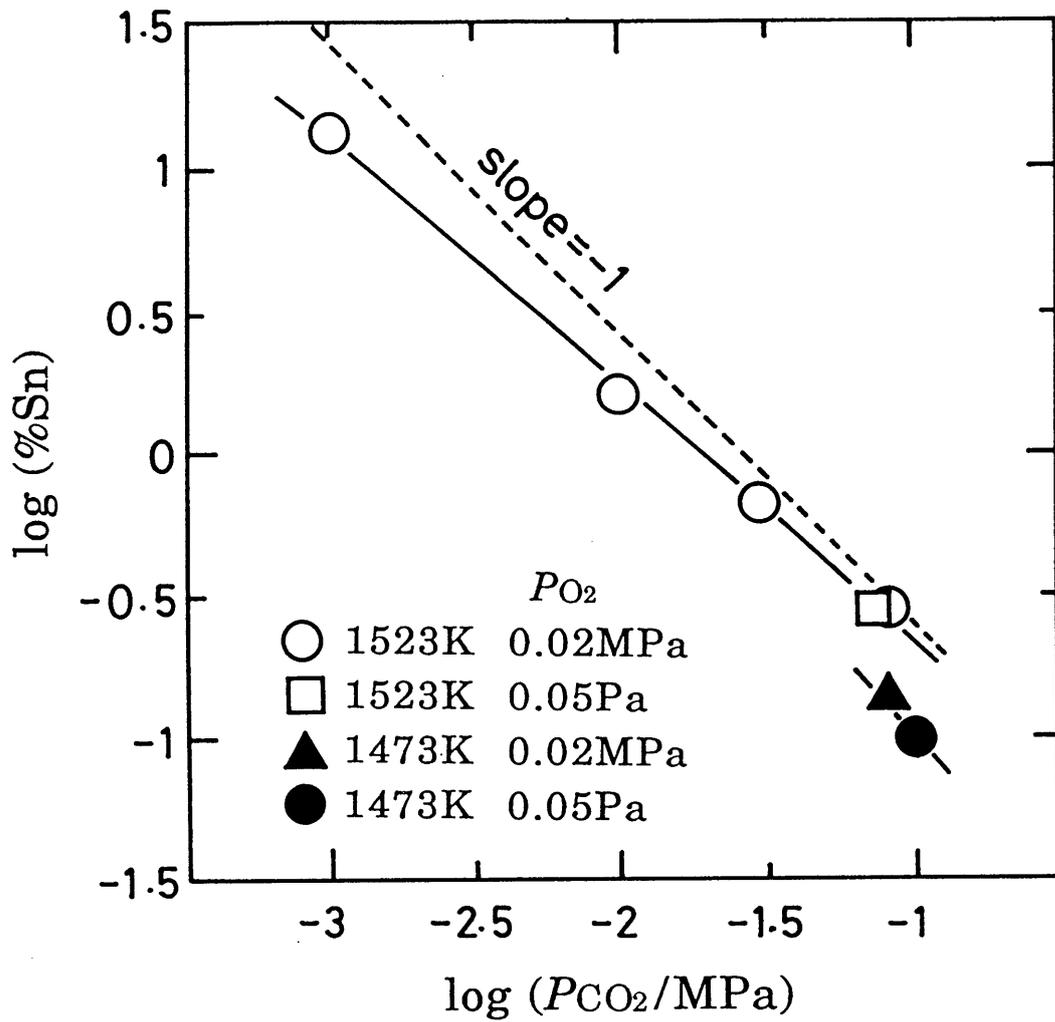


Fig. 5-9 Effect of partial pressure of CO₂ on the solubility of Na₂SnO₃(s).

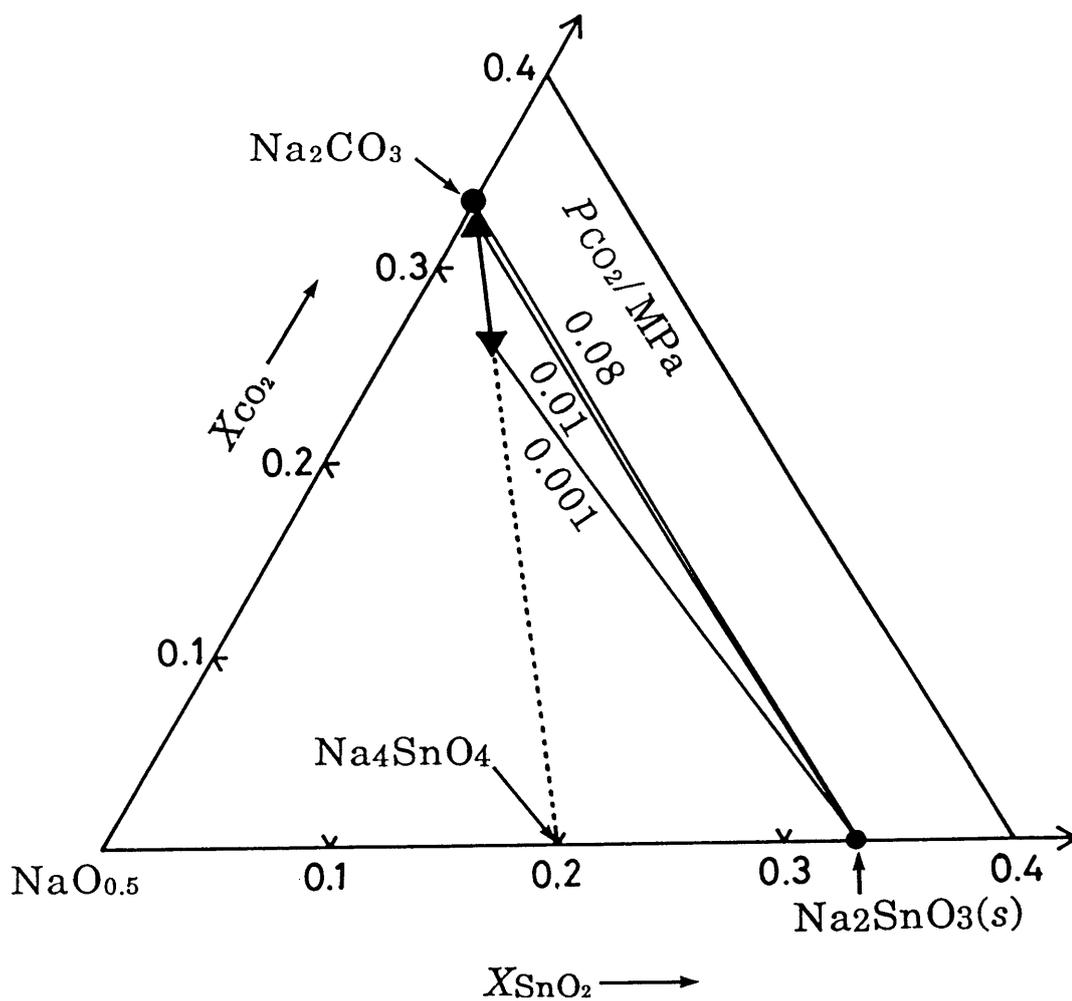


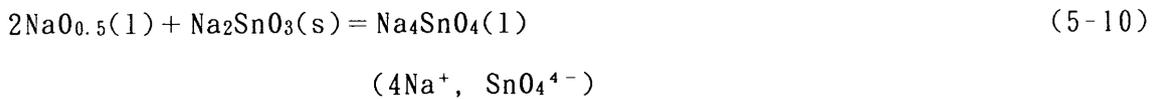
Fig. 5-10 Solubility of $\text{Na}_2\text{SnO}_3(\text{s})$ into Na_2CO_3 melt at 1523K.

(2) スラグの液相組成

1523Kにおける溶解度をNa_{0.5}-CO₂-SnO₂三成分系状態図に示すとFig. 5-10のようになる。各CO₂分圧における溶解度を示す点は、Na₂CO₃を示す点とNa₄SnO₄を示す点とを結んだ直線上に存在していることがわかる。

(3) Na₂SnO₃(s)の溶解機構

Fig. 5-10に示した組成から、Na₂SnO₃は、Na_{0.5}とNa₂SnO₃がモル比で2:1に結合して、Na₄SnO₄ができる次の反応によってスラグ中に溶解するものと推測される。



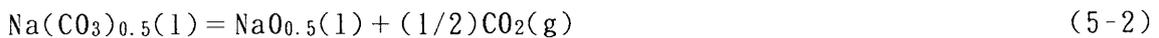
この反応の平衡定数 $K_{(5-10)}$ は、

$$K_{(5-10)} = \frac{f_{\text{Na}_4\text{SnO}_4} \cdot (\% \text{Na}_4\text{SnO}_4)}{a_{\text{NaO}_{0.5}}^2 \cdot a_{\text{Na}_2\text{SnO}_3}} \quad (5-11)$$

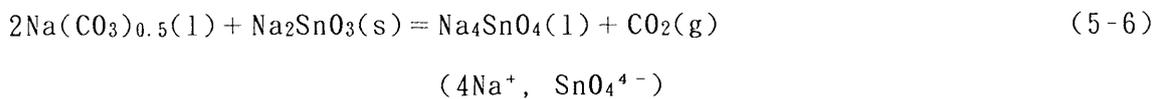
のように表される。ここで、 $f_{\text{Na}_4\text{SnO}_4}$ は、Na₄SnO₄の質量%表示のHenry基準の活量係数を表す。 $a_{\text{Na}_2\text{SnO}_3} = 1$ であるから、 $f_{\text{Na}_4\text{SnO}_4}$ を一定と仮定して、両辺の対数をとって整理すると、一定温度では、

$$\log(\% \text{Sn}) = 2 \log a_{\text{NaO}_{0.5}} + \text{const.} \quad (5-12)$$

の関係が得られる。そこで、前節で行ったNa_{0.5}の活量測定の結果から、それぞれのCO₂分圧をNa_{0.5}の活量に置き換えてSn濃度との関係をプロットしなおすと、Fig. 5-11に示すように、勾配が2の直線関係が得られた。この結果から、式(5-10)によって溶解反応が進行することが確認された。また、式(5-10)と同時に、



の平衡も成り立っているので、これを式(5-10)と組み合わせることにより、溶解反応は、



$$K_{(5-6)} = \frac{f_{\text{Na}_4\text{SnO}_4} \cdot (\% \text{Na}_4\text{SnO}_4) \cdot P_{\text{CO}_2}}{a_{\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}}^2 \cdot a_{\text{Na}_2\text{SnO}_3}} \quad (5-13)$$

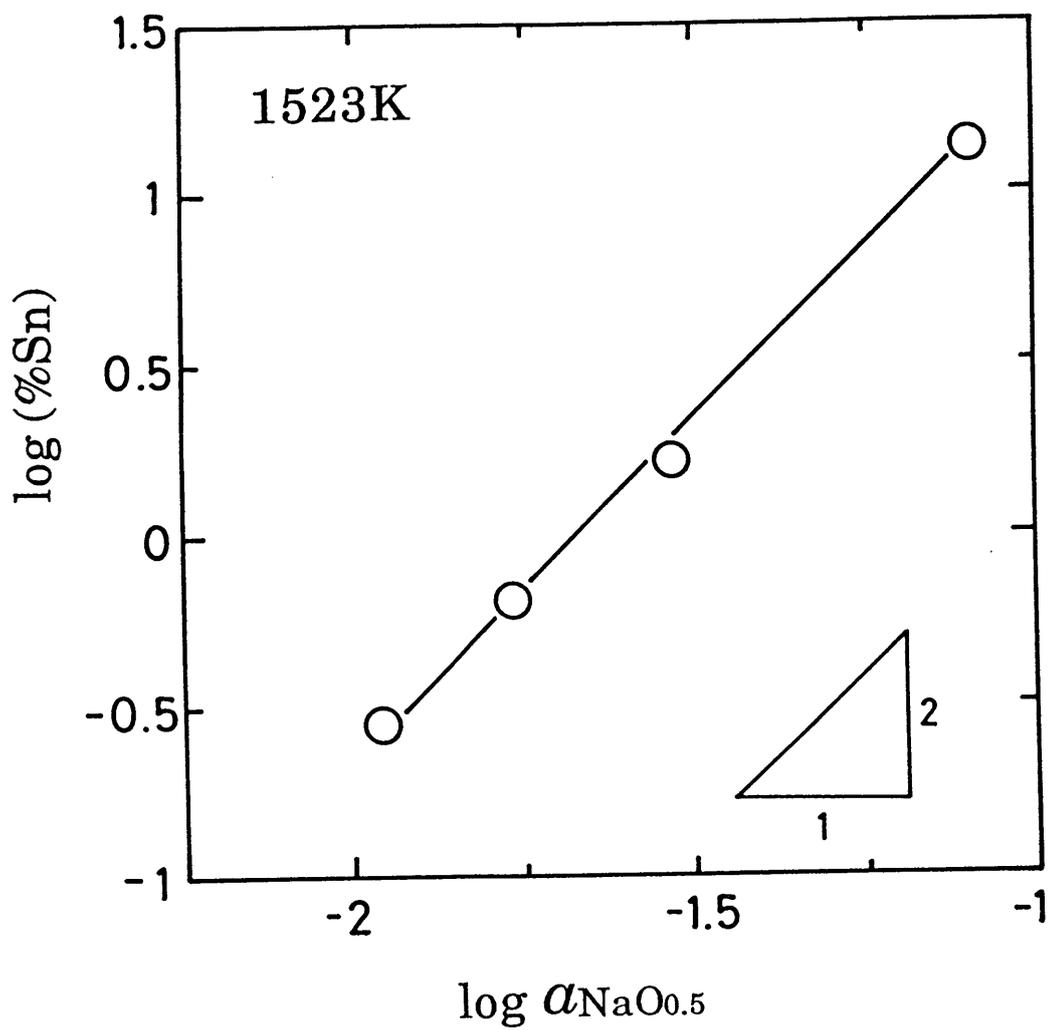


Fig. 5-11 Effect of activity of $\text{NaO}_{0.5}(\text{l})$ on the solubility of $\text{Na}_2\text{SnO}_3(\text{s})$ at 1523K.

と表すこともできる。前節の活量測定の結果から、 $a_{\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}}$ をほぼ一定とみなすことができるので、先ほどと同様に、 $a_{\text{Na}_2\text{SnO}_3} = 1$ 、 $f_{\text{Na}_4\text{SnO}_4}$ を一定とすると、一定温度では、式(5-13)より次式が得られる。

$$\log(\% \text{Sn}) = -\log p_{\text{CO}_2} + \text{const.} \quad (5-14)$$

Fig. 5-9において $\log(\% \text{Sn})$ と $\log P_{\text{CO}_2}$ との間に勾配が約-1の直線関係が存在することは、このことによる。ただし、1523Kにおいて、 P_{CO_2} が低くなるとともに、 $a_{\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}}$ の値が徐々に下がるので(Fig. 5-5参照)、直線の勾配は-1よりも緩やかになる。

第5-4節 固液共存スラグのSnO₂(s)の活量

前節で、固液共存の範囲が明かとなったので、本系スラグのSnO₂の活量を固液共存領域と均一液相領域にわけて決定する。本節では、固液共存スラグのSnO₂の活量を次のようにして決定する。

次の反応、



の標準自由エネルギー変化 ΔG° を利用すると、第5-2節のNaO_{0.5}の活量測定の結果から、SnO₂の活量を決定することができる。ただし、この反応の ΔG° は、報告されていない。

そこで、Cu-0-Sn合金の熱力学的性質が既知であることを利用して、 $P_{\text{CO}_2} = 0.01, 0.03$ および 0.08 について固液共存スラグ-溶銅間で分配平衡実験を行い、SnO₂の活量を求め、NaO_{0.5}の活量測定の結果と組み合わせて、 ΔG° を決定した。この ΔG° の値を用いて、他のCO₂分圧についても、NaO_{0.5}の活量測定の結果から、固液共存領域のSnO₂の活量を決定した。

5-4-1 固液共存スラグ-溶銅間の分配平衡実験

(1) 実験装置および手順

分配平衡実験の装置および手順は、第3-4節で用いたのと同様であるので (Fig. 3-19参照) ここでは、要点を簡単に説明する。あらかじめ反応管内をArガスで置換し、金属銅(純度99.99%以上)20gと、初期酸素濃度を制御するために所定量のCu₂Oをいれたアルミナ坩堝をSiC電気炉内にセットした。温度が1523Kで一定になったことを確認して金属Snを投入し、予備溶製してあったNa₂CO₃スラグ5gを投入した。酸素分圧とCO₂分圧を同時に制御するため、CO、CO₂とArガスを適宜混合したガスを用いて雰囲気調整を行い、溶銅中に吹き込んで平衡させた。平衡到達は、溶銅中の酸素とSn濃度の経時変化を調べることにより確認し、平衡後、急冷凝固した。

採取した銅合金試料については、不活性ガス-インパルス加熱融解法により抽出した酸素を一酸化炭素に転化して高感度型非分散赤外線検出器で測定する酸素分析装置(堀場製作所, EMGA-650)により、銅中の酸素分析を行うとともに、

原子吸光法によりSnを分析した。銅中のSnの分析の詳細については後述する。スラグ中のSn, Cu, Naの分析にも原子吸光法を用いた。スラグ中のSnの濃度は、通常の原子吸光法では分析できないほど低くなる場合(0.1mass%以下)があるので、この場合にはppbオーダーまで測定可能な水素化物発生原子吸光法を用いた。

(2) 銅合金中のSnの分析

銅合金中のSnは、急冷凝固が不完全である場合には、冷却途中に、一部が溶銅中の酸素と結びついてSnO₂に変化する。このSnO₂は、酸と反応しにくく、銅合金の溶解に王水を用いても、完全には溶解しない。また、金属Snを硝酸と熱するとメタスズ酸(H₂Sn₅O₁₁)を生じ、沈澱となる⁽⁵⁾。そこで、この性質を逆に利用することによって、Snの定量を行うこととした。

Snを0.01~2mass%含む銅合金試料を濃硝酸で加熱溶解すると、Snは、すべてSnO₂あるいはH₂Sn₅O₁₁の沈澱となることが確かめられた。この沈澱を濾紙(5C)で濾別し、濾紙をNi坩堝を用いて灰化した。これにNa₂O₂の粉末1gを添加して、ガスバーナーで熱し、アルカリ融解してスズ酸塩とした。放冷した後、HClで溶出したものを原子吸光分析に供した。

この場合には、銅とSnが分離できるので、多量の銅の共存に伴うSnの分析への影響もなくすることができる。ただし、以上のような操作による銅中のSn濃度の定量分析限界は0.01mass%である。原子吸光分析に用いる検量線作成のための標準溶液は、Snの吸光度に及ぼす共存Naの影響(Na₂O₂, 1g/50ml)およびNi坩堝から試料を溶出する際にNiも同時に溶け出すことなどを考慮して、試料溶液の作成と同じ操作を行うことによって作成した。

5-4-2 実験結果および考察

(1) SnO₂(s)の活量

スラグ-溶銅間のSnの分配反応は、



$$\Delta G^\circ_{(5-16)}/J = -584090 + 212.55 T^{(2)} \quad (505 \sim 2140K) \quad (5-17)$$

により表され、その平衡関係から a_{SnO_2} は、

$$a_{\text{SnO}_2(s)} = K^{(5-16)} \cdot \gamma_{\text{Sn}} \cdot X_{\text{Sn}} \cdot P_{\text{O}_2} \quad (5-18)$$

により求められる。ここで、 $K_{(5-16)}$ は式(5-16)の平衡定数を表し、式(5-16)の反応の標準自由エネルギー変化 $\Delta G^\circ_{(5-16)}$ から計算で求められる。 X_{Sn} と γ_{Sn} はそれぞれ溶銅中のSnのモル分率およびRaoult基準の活量係数を表す。 a_{SnO_2} を算出する際に用いた熱力学データをTable 5-1に示す。溶銅中の酸素の活量係数 γ_0 は $P^\circ (= 101325\text{Pa})$ を標準状態として、

$$p_{\text{O}_2}^{1/2} = (P_{\text{O}_2}/P^\circ)^{1/2} = \gamma_0 \cdot X_0 \quad (5-19)$$

のように定義した。ここで、 X_0 は溶銅中の酸素のモル分率を表す。式(5-19)より、 P_{O_2} は溶銅中に溶解している酸素濃度からTable 5-1の γ_0° および ε_0° を用いて計算することができる。Table 5-1に示すように溶銅中のSnと酸素の相互作用母係数 $\varepsilon_{\text{Sn}^\circ}$ およびSnの自己相互作用母係数 $\varepsilon_{\text{Sn}^{\text{Sn}}}$ の値は小さく、 γ_{Sn} および γ_0 の値にはほとんど影響を与えないので無視した。

分配実験後の溶銅中のSn濃度は $[\% \text{Sn}] < 0.3$ と小さいので、Snの活量係数には無限希薄領域における活量係数 $\gamma_{\text{Sn}(1)^\circ}$ をそのまま用いた。また、スラグ中に溶解した $\text{CuO}_{0.5}$ の濃度は、Cu濃度で $(\% \text{Cu}) < 0.7$ とごく微量であり、 a_{SnO_2} に及ぼす影響を無視し得るものと考えた。得られた a_{SnO_2} をTable 5-2に示す。

(2) $\text{Na}_2\text{SnO}_3(\text{s})$ の標準生成自由エネルギー

次の反応、



の平衡定数 $K_{(5-15)}$ は、

$$K_{(5-15)} = \frac{a_{\text{Na}_2\text{SnO}_3}}{a_{\text{NaO}_{0.5}}^2 \cdot a_{\text{SnO}_2}} \quad (5-20)$$

$$\Delta G^\circ_{(5-15)} = -RT \ln K_{(5-15)} \quad (5-21)$$

で与えられる。固液共存のスラグは Na_2SnO_3 により飽和しているので、 $a_{\text{Na}_2\text{SnO}_3} = 1$ とおくことができる。したがって、各 P_{CO_2} における $a_{\text{NaO}_{0.5}}$ と a_{SnO_2} を組み合わせ、 $K_{(5-15)}$ の値、すなわち $\Delta G^\circ_{(5-15)}$ の値を決定することができる。得られた結果を、Table 5-2に示す。各 P_{CO_2} における値を平均すると、

$$\Delta G^\circ_{(5-15)}/\text{kJ} = -159 \quad (\text{at } 1523\text{K}) \quad (5-22)$$

の値が得られる。

Kojoが1473K、 $P_{\text{CO}_2} = 0.1\text{MPa}$ において行った、 Na_2CO_3 スラグ-溶銅間のSnの分配

Table 5-1 Thermodynamic data used in calculations.

Activity coefficients and interaction parameters		
	Temp. range	Ref.
$\log \gamma_{\text{O}^\circ} = (-3999/T) + 2.03$	1373-1673K	(6)(7)
$\log \gamma_{\text{Sn(l)}^\circ} = (-2805/T) + 0.6557$	1373-1523K	(8)
$\varepsilon_{\text{O}^\circ} = (-31929/T) + 14.157$	1373-1673K	(6)(7)
$\varepsilon_{\text{Sn}^{\text{Sn}}} = 10.79$	1593K	(9)
$\varepsilon_{\text{Sn}^\circ} = (-18575/T) + 10.1$	1373-1573K	(10)

Table 5-2 Activity of $\text{SnO}_2(\text{s})$ in the $(\text{Na}_2\text{SnO}_3(\text{s}) + \text{melt})$ coexisting region of $\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-SnO}_2$ slag at 1523K.

$P_{\text{CO}_2}/\text{MPa}$	P_{O_2}/Pa	[%Sn]	(%Cu)	$\log a_{\text{SnO}_2}$	平均 $\log a_{\text{SnO}_2}$	$\log a_{\text{NaO}_{0.5}}$	$\Delta G^\circ(5-15)/\text{kJ}$
0.08	0.427	0.020	0.328	-1.598	-1.544	-1.960	-159.4
0.08	1.070	0.010	0.614	-1.499			
0.08	1.260	0.013	0.426	-1.315			
0.08	0.562	0.007		-1.934			
0.08	0.550	0.026		-1.374			
0.03	0.014	0.255	0.276	-1.972	-1.972	-1.765	-160.5
0.01	0.021	0.091	0.483	-2.250	-2.293	-1.530	-156.1
0.01	0.019	0.082	0.437	-2.335			

平衡実験のデータには，スラグ組成が固液共存領域に相当するものが多数含まれている（第5 - 6節参照）．そこで，これについても上記と同様に a_{SnO_2} を計算し，本実験で得られた $a_{\text{NaO}_{0.5}}$ を $P_{\text{CO}_2} = 0.1\text{MPa}$ に外挿した値と組み合わせると，1473Kにおける $\Delta G^{\circ(5-15)}$ として，

$$\Delta G^{\circ(5-15)}/\text{kJ} = -156 \quad (\text{at } 1473\text{K}) \quad (5-23)$$

が得られた．温度に50Kの差があることを考慮すると，両者はよく一致しているといえる．

本研究で得られた $\Delta G^{\circ(5-15)}/\text{kJ} = -159$ (at 1523K) を用いると，他の $P_{\text{CO}_2} = 0.003$ および 0.001MPa についても a_{SnO_2} を計算することができる．その結果をFig. 5-12に示す．図中，実線で描かれた曲線は第5 - 3節で決定された溶解度曲線である．この曲線の左側が，固液共存領域を示し，この領域における a_{SnO_2} の値は，各 P_{CO_2} でスラグ組成によらず，一定値をとる．溶解度曲線の右側は，均一液相領域であり，この領域における a_{SnO_2} の値を破線で示す．この破線および各プロットについては後述する．

また，次式，



$$\Delta G^{\circ(5-16)}/\text{J} = -584090 + 212.55 T^{(2)} \quad (505 \sim 2140\text{K}) \quad (5-17)$$

および，



$$\Delta G^{\circ(5-24)}/\text{J} = -281645 + 133.575 T^{(2)} \quad (1187 \sim 2000\text{K}) \quad (5-25)$$

を式(5-22)と組み合わせると，



の反応で表される $\text{Na}_2\text{SnO}_3(\text{s})$ の標準生成自由エネルギー ΔG°_f を求めることができ，

$$\Delta G^{\circ}_f/\text{kJ} = -576 \quad (\text{at } 1523\text{K}) \quad (5-27)$$

の値が得られた．

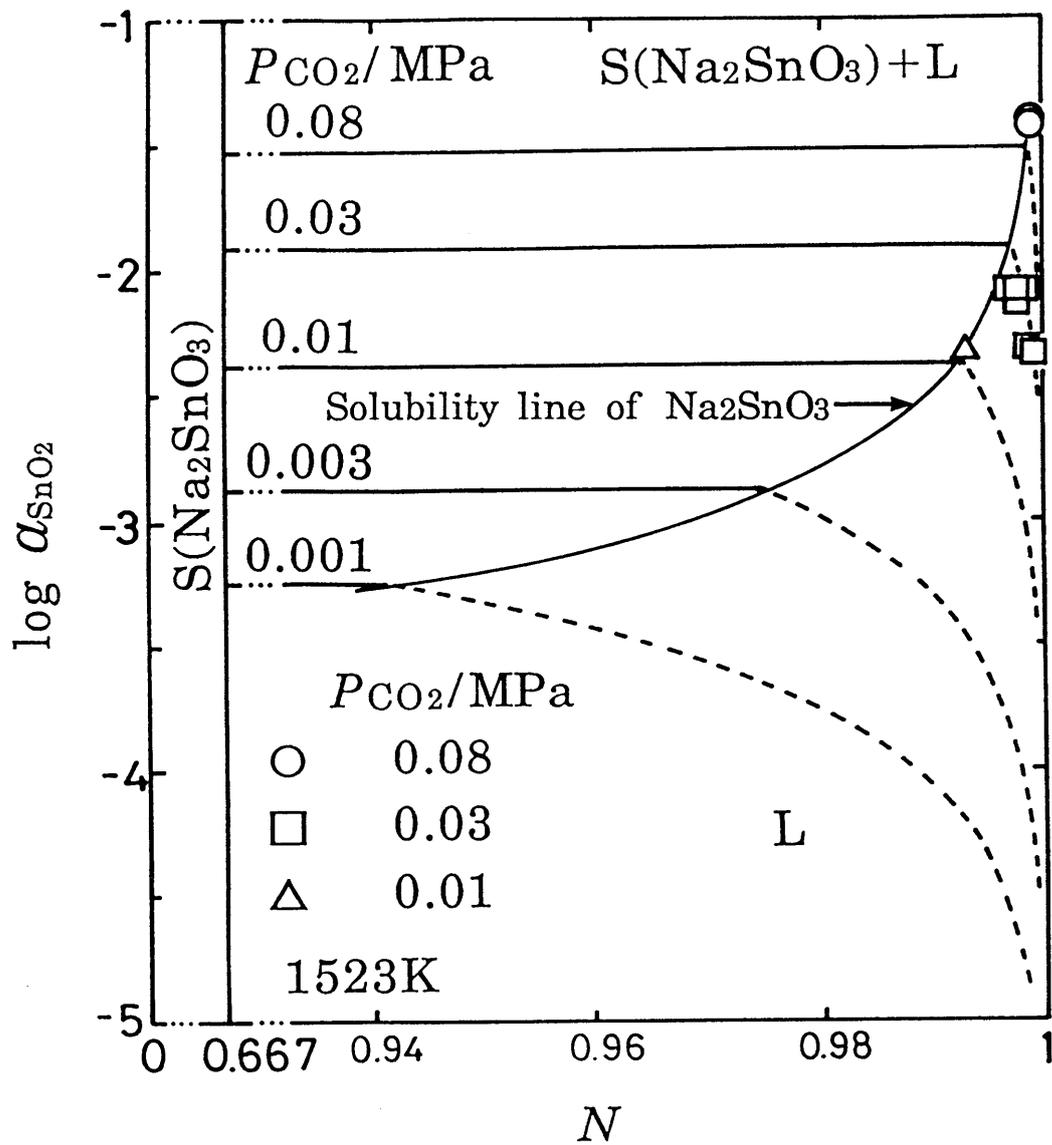


Fig. 5-12 Activity of $\text{SnO}_2(\text{s})$ in $\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-SnO}_2$ slag at 1523K .

第 5 - 5 節 均一液相領域の活量

5 - 5 - 1 均一液相領域の SnO₂(s) の活量係数

均一液相領域の SnO₂ の活量を評価するために、均一液相スラグを用いて分配平衡実験を行なった。

実験装置および手順は、第 3 - 4 節と同様である (Fig. 3-19 参照)。ただし、スラグ中の Sn 濃度が液相線組成をこえないように添加する Sn の量を調整した。

a_{SnO_2} の計算方法は、前節に示した通りであり、結果を Table 5-3 に示す。

SnO₂ の活量係数 γ_{SnO_2} は、

$$\gamma_{\text{SnO}_2} = a_{\text{SnO}_2} / X_{\text{SnO}_2} \quad (5-28)$$

で与えられる。均一液相領域における a_{SnO_2} の値より計算した。 γ_{SnO_2} と X_{SnO_2} の関係を両対数グラフにプロットすると Fig. 5-13 となる。 図中、白抜きのプロットは分配平衡実験による実測値で、黒塗りの点は、飽和組成における値を示す。飽和組成における γ_{SnO_2} の値 $\gamma_{\text{SnO}_2(\text{sat.})}$ は、次のようにして求めた。飽和組成における $a_{\text{SnO}_2(\text{sat.})}$ の値には、固液共存領域の活量の値を用い (Fig. 5-12 参照)、飽和組成に相当するスラグ組成を $N_{\text{sat.}}$ ($X_{\text{SnO}_2(\text{sat.})}$) とすると、 $\gamma_{\text{SnO}_2(\text{sat.})}$ は、

$$\gamma_{\text{SnO}_2(\text{sat.})} = a_{\text{SnO}_2(\text{sat.})} / X_{\text{SnO}_2(\text{sat.})} \quad (5-29)$$

から求められる。同図より、分配平衡実験により求めた均一液相中の γ_{SnO_2} は $\gamma_{\text{SnO}_2(\text{sat.})}$ に等しく、CO₂ 分圧が一定であれば組成に依存せず、ほぼ一定の値をとることがわかる。すなわち、均一液相領域では Henry 則が成立しているとみなすことができる。

5 - 5 - 2 均一液相領域の SnO₂(s) の活量

5 - 5 - 1 で説明したように、 γ_{SnO_2} として $\gamma_{\text{SnO}_2(\text{sat.})}$ の値を用いることができるので、 a_{SnO_2} とスラグ組成 N の関係を次のようにして求めることができる。求め方を、 Fig. 5-10 を模式的に表した Fig. 5-14 を用いて説明する。いま、Na₂SnO₃ で飽和している平衡スラグ組成を点 S で表すと、点 S は点 P (Na₂CO₃)/3 と点 Q (Na₄SnO₄)/5 を結ぶ直線 P Q 上にあり、均一液相領域のスラグ組成 C' は直線 P S 上にある。直線 B' C' は正三角形の底辺に対する平行線である。また、点 A から点 C' を通る直線を引き、底辺との交点を C とする。同図において、B C

Table 5-3 Activity of $\text{SnO}_2(\text{s})$ in $\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-SnO}_2$ melt at 1523K.

$P_{\text{CO}_2}/\text{MPa}$	P_{O_2}/Pa	[%Sn]	(%Sn)	(%Cu)	$\log L_{\text{Sn}}$	$\log a_{\text{SnO}_2}$	X_{SnO_2}
0.08	0.0091	1.420	0.268		-0.724	-1.414	8.0×10^{-4}
0.08	0.0091	1.358	0.260		-0.718	-1.434	7.8×10^{-4}
0.03	0.0091	0.304	0.548	0.160	0.256	-2.086	1.6×10^{-3}
0.03	0.0081	0.337	0.604	0.166	0.253	-2.091	1.8×10^{-3}
0.03	0.0123	0.126	0.216		0.234	-2.339	6.4×10^{-4}
0.03	0.0112	0.135	0.191		0.151	-2.349	5.7×10^{-4}
0.03	0.0977	0.028	0.541		1.286	-2.092	1.6×10^{-3}
0.03	0.0832	0.029	0.532		1.264	-2.147	1.6×10^{-3}
0.01	0.0195	0.078	1.573	0.410	1.305	-2.347	4.4×10^{-3}

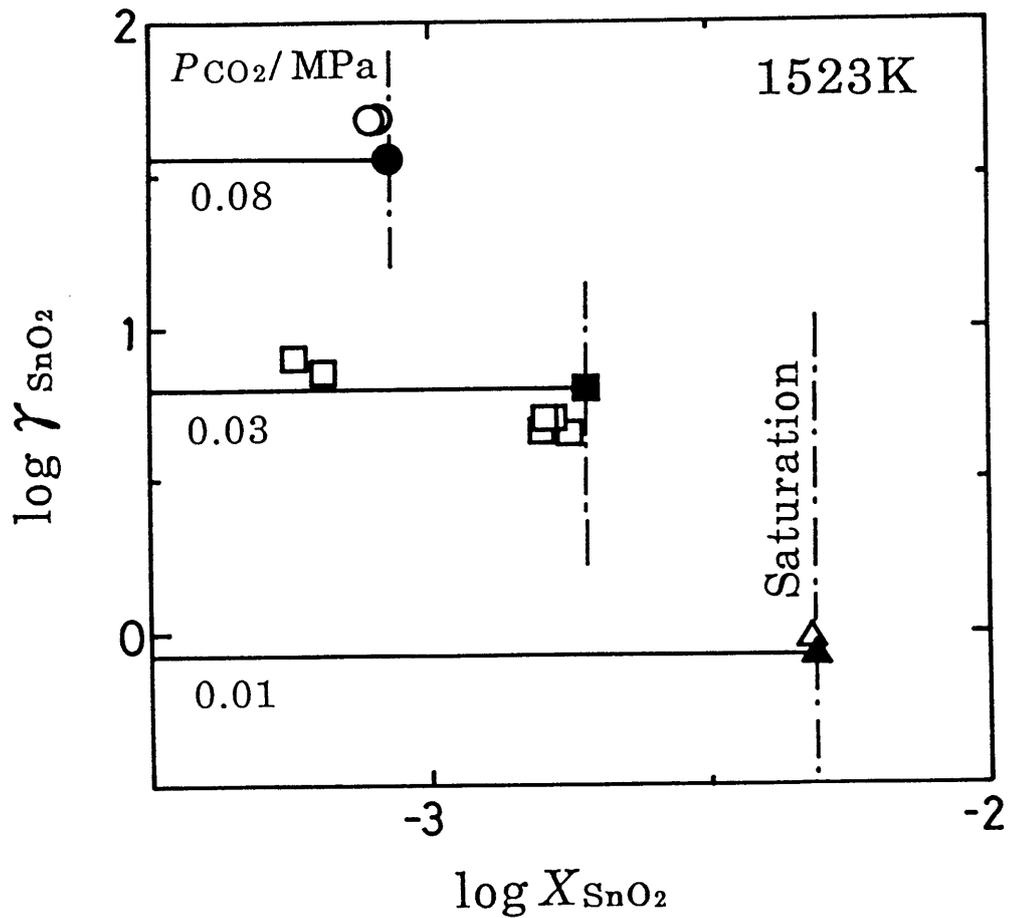


Fig. 5-13 Activity coefficient of SnO₂(s) in NaO_{0.5}-CO₂-SnO₂ melt at 1523K.

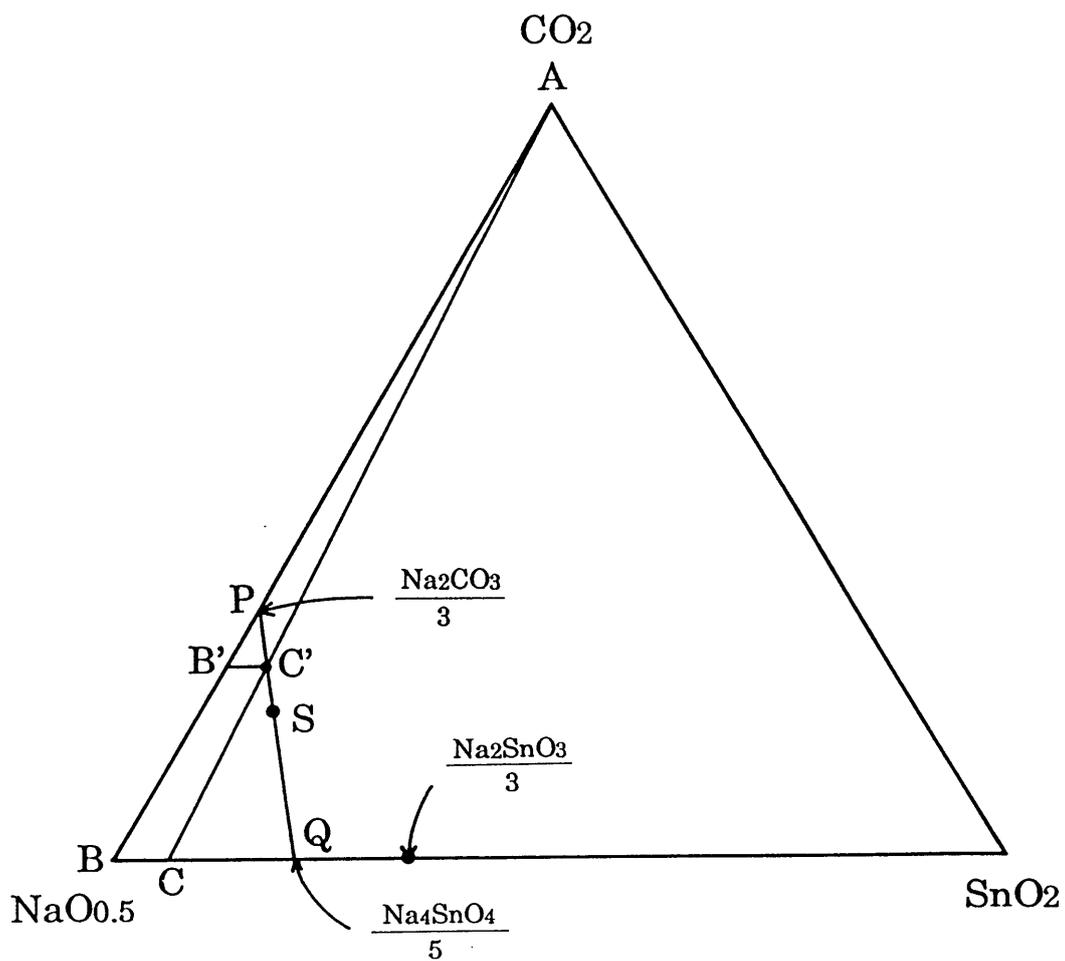


Fig. 5-14 Liquidus composition of $\text{NaO}_{0.5}$ - CO_2 - SnO_2 slag at 1523K.

と B' C' はそれぞれ $(1-N)$ と X_{SnO_2} に相当し、また、 $AB=1$ とすると $BQ=1/5$ となることから、 X_{SnO_2} と N の関係は、

$$X_{\text{SnO}_2} = \frac{2N-2}{2-5N} \quad (5-30)$$

で与えられる。均一液相領域の a_{SnO_2} は、

$$a_{\text{SnO}_2} = \gamma_{\text{SnO}_2} \cdot X_{\text{SnO}_2} \quad (5-31)$$

により表されるが、 P_{CO_2} が一定ならば、均一液相領域における γ_{SnO_2} は、前述したように、飽和組成における値と同じ値をとるので、

$$a_{\text{SnO}_2} = \frac{a_{\text{SnO}_2(\text{sat.})}}{X_{\text{SnO}_2(\text{sat.})}} \cdot X_{\text{SnO}_2} \quad (5-32)$$

で与えられる。これに、式(5.30)を代入すると、

$$a_{\text{SnO}_2} = a_{\text{SnO}_2(\text{sat.})} \cdot \frac{(N-1)(2-5N_{\text{sat.}})}{(2-5N)(N_{\text{sat.}}-1)} \quad (5-33)$$

を得る。この式を用いると、均一液相領域にわたって、 a_{SnO_2} を N の関数として計算することができる。得られた結果を Fig. 5-12 に破線で示した。図中のプロットは、均一液相領域における分配平衡実験により得られた値である。

5-5-3 均一液相領域の $\text{NaO}_{0.5}(1)$ の活量

N の関数として求められた SnO_2 の活量を用いて、均一液相領域の $\text{NaO}_{0.5}$ の活量を Gibbs-Duhem の積分により計算することができる。 $\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-SnO}_2$ 系の Gibbs-Duhem 式は、

$$n_{\text{NaO}_{0.5}} d \ln a_{\text{NaO}_{0.5}} + n_{\text{CO}_2} d \ln a_{\text{CO}_2} + n_{\text{SnO}_2} d \ln a_{\text{SnO}_2} = 0 \quad (5-34)$$

で与えられる。 CO_2 分圧一定の条件下においては、 $d \ln a_{\text{CO}_2} = 0$ であり、式(5-34)は、

$$n_{\text{NaO}_{0.5}} d \ln a_{\text{NaO}_{0.5}} + n_{\text{SnO}_2} d \ln a_{\text{SnO}_2} = 0 \quad (5-35)$$

となる。これに $N = n_{\text{Na}} / (n_{\text{Na}} + n_{\text{Sn}})$ を代入すると、

$$N d \ln a_{\text{NaO}_{0.5}} + (1-N) d \ln a_{\text{SnO}_2} = 0 \quad (5-36)$$

が得られる。すなわち、 CO_2 分圧一定の条件下においては、2成分系としての取り扱いが可能である。式(5-36)を積分形に直すと、

$$\int_{N_{\text{sat.}}}^N d \ln a_{\text{NaO}_{0.5}} = - \int_{N_{\text{sat.}}}^N \{(1-N)/N\} \ln a_{\text{SnO}_2} \quad (5-37)$$

となる。この場合の積分開始点には、飽和溶解度における $N_{\text{sat.}}$ を用いた。前述の通り、均一液相領域においては、 CO_2 分圧が一定ならば $\gamma_{\text{SnO}_2} = \text{const.}$ とみなすことができるので、

$$d \ln a_{\text{SnO}_2} = d \ln X_{\text{SnO}_2} \quad (5-38)$$

となる。これと式(5-30)を式(5-37)に代入して、積分すると、

$$\ln a_{\text{NaO}_{0.5}} - \ln a_{\text{NaO}_{0.5}(\text{sat.})} = (3/2) \ln \frac{N_{\text{sat.}} (2-5N)}{N(2-5N_{\text{sat.}})} \quad (5-39)$$

が得られる。この式を用いると、均一液相領域にわたって、 $a_{\text{NaO}_{0.5}}$ を N の関数として計算することができる。

Fig. 5-15に、第5-2節で測定した固液共存領域における $a_{\text{NaO}_{0.5}}$ (実線) と上記の計算で求めた均一液相領域における値 (破線) とをあわせて示す。同図の $N=1$ の組成上にプロットした●印は、 $a_{\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}} = 1$ として、

$$\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}(1) = \text{NaO}_{0.5}(1) + (1/2)\text{CO}_2(\text{g}) \quad (5-2)$$

の平衡関係より求めた $a_{\text{NaO}_{0.5}}$ の値を示す。この値と上記の積分によって得た値とを比較すると、 CO_2 分圧が高いときは両者はよく一致しているが、 CO_2 分圧が低くなると、両者のずれが次第に大きくなる。このずれは、 CO_2 分圧が低くなるほど Na_2CO_3 の熱分解が促進されて、 $a_{\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}}$ が1より次第に小さくなることによる。

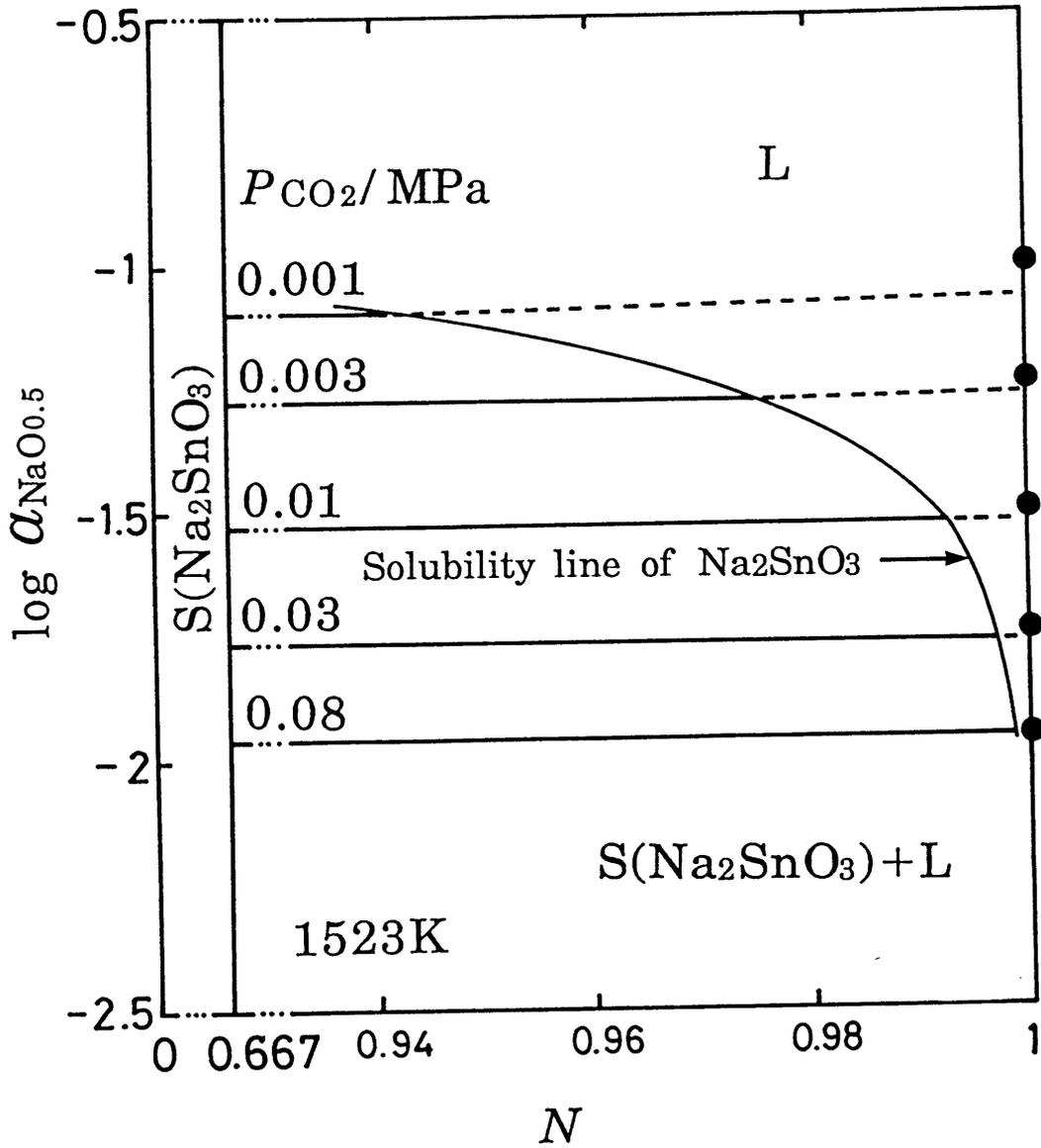


Fig. 5-15 Activity of $\text{NaO}_{0.5}(\text{l})$ in $\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-SnO}_2$ slag at 1523K .

第5-6節 Snの平衡分配比

本節では、第5-2～5-5節で得られた本系スラグの熱力学的データをもとに、固液共存領域と均一液相領域における本系スラグ-溶銅間のSnの分配比を推算する。

5-6-1 固液共存スラグと平衡する溶銅中のSn濃度

固液共存領域においては、温度およびCO₂分圧を定めると、SnO₂の活量はスラグ組成によらず一定値をとる (Fig.5-12参照)。そこで、次の反応、



$$\Delta G^\circ_{(5-16)}/J = -584090 + 212.55 T^{(2)} \quad (505 \sim 2140K) \quad (5-17)$$

の平衡関係から導かれる、

$$X_{\text{Sn}} = a_{\text{SnO}_2(s)} / (K_{(5-16)} \cdot \gamma_{\text{Sn}} \cdot P_{\text{O}_2}) \quad (5-40)$$

を用いると、固液共存のスラグと平衡する溶銅中のSn濃度をP_{O₂}の関数として計算することができる。1523Kにおける[%Sn]とP_{O₂}の関係をCO₂分圧をパラメータにしてFig.5-16に示す。例えば、P_{CO₂} = 0.01MPa、P_{O₂} = 1Paの条件では、溶銅中のSn濃度は、13.7mass ppmとなる。

5-6-2 均一液相スラグ-溶銅間のSnの分配比

Snのスラグ-メタル間の分配反応を、



のように表すと、この平衡関係からSnの分配比L_{Sn}は、

$$L_{\text{Sn}} = \frac{(\% \text{Sn})}{[\% \text{Sn}]} = \frac{K_{(5-41)} \cdot (n_{\tau}) \cdot \gamma_{\text{Sn}}}{(n_{\tau}) \cdot \gamma_{\text{SnO}_2}} P_{\text{O}_2} \quad (5-42)$$

で表される。ここで、K₍₅₋₄₁₎は、式(5-41)の平衡定数、(n_τ)、[n_τ]は、スラグおよびメタル100g中の構成成分のモル数の総和、γ_{Sn}、γ_{SnO₂}は、それぞれ銅中のSnおよびスラグ中のSnO₂のRaoult基準の活量係数を表す。CO₂分圧が一定ならば、均一液相領域にわたってγ_{SnO₂}は一定である (Fig.5-13参照)。また、溶銅中の平衡Sn濃度が低いため、γ_{Sn}はほぼ一定と見なせる。したがって、均一液相領域における分配比を飽和組成における分配比に等しいとみなすことができる。

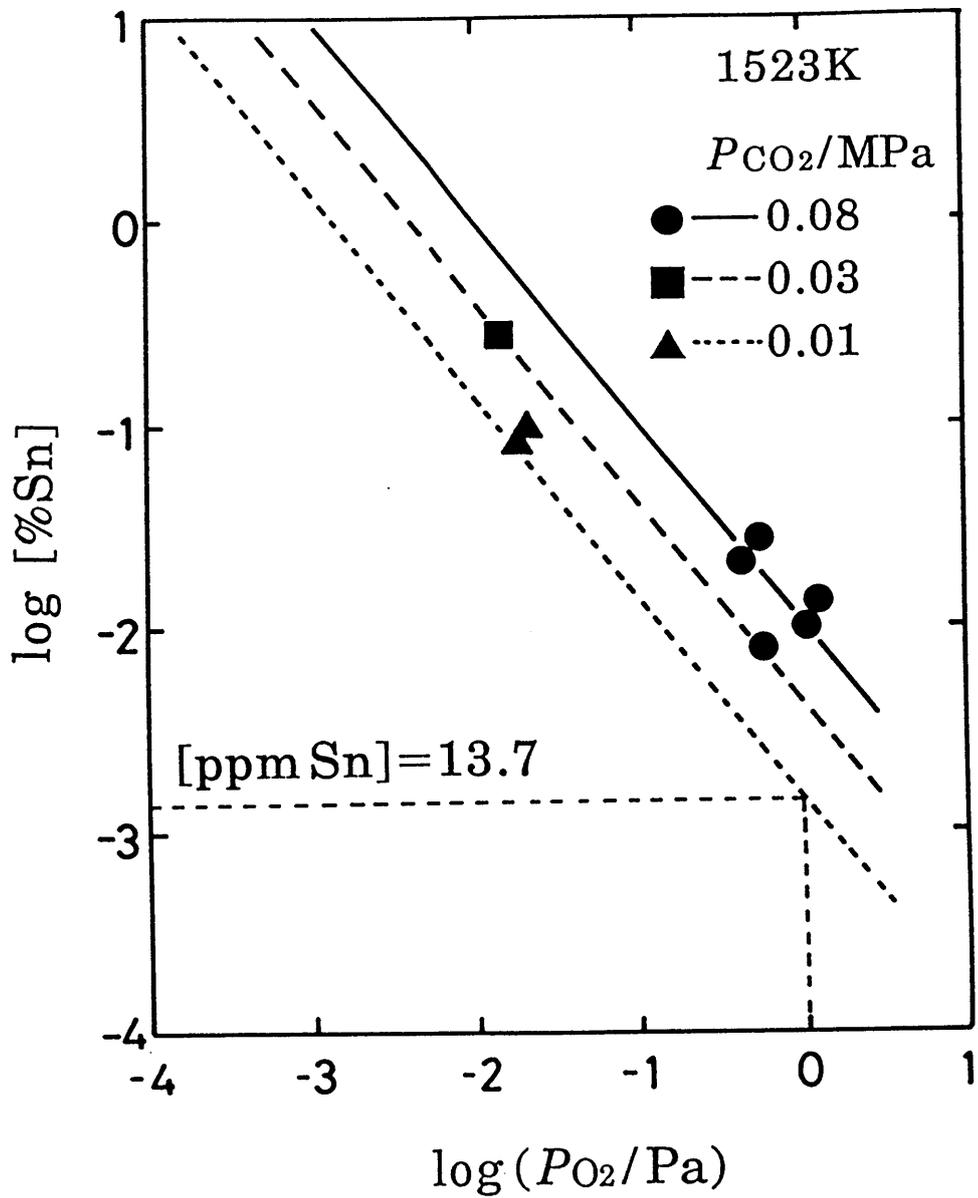


Fig. 5-16 Relation between the Sn content and partial pressure of oxygen in molten copper equilibrated with Na_2CO_3 -based slag saturated with $Na_2SnO_3(s)$ at 1523K.

ので次のように計算した。

溶銅中のSn濃度には、固液共存スラグと平衡するSn濃度を取り（Fig. 5-16参照）、スラグ中のSn濃度としては、第5-3節で決定した飽和溶解度の値を用いて分配比を計算した。このようにして3種のCO₂分圧について計算した結果をFig. 5-17に3本の直線で示す。同図には、固液共存スラグを用いた分配平衡実験の結果を黒塗りの点で、均一液相スラグを用いた分配実験の結果を白抜きの点で示した。スラグの飽和組成において計算で求めた分配比の値と、均一液相組成において実測した分配比の値がよく一致していることがわかる。

図中、黒塗りの固液共存スラグを用いた分配実験の結果は、スラグ中のSn濃度を飽和濃度にとり直して分配比を求めたものを図に示した。これは、式(5-41)の平衡関係より得られる分配比の理論式(5-42)は、スラグ中のSnは均一融体に溶解しているという前提で導かれているからである。過飽和のスラグを用いた分配実験では、分析で得られるスラグ中のSn濃度が、溶解しているSn濃度に固相析出したSnを加えたものになるため、見かけ上、分配比は大きくなる。このため、式(5-42)で推算された分配比の結果と直接比較することはできない。

また、式(5-42)の右辺の分数の項は、前述のように、均一液相領域では、ほぼ定数とみなすことができるので、Fig. 5-17に示すように分配比と酸素分圧の関係を両対数グラフにプロットすると、直線関係が得られる。その直線の勾配より、スラグ中のSnの価数を検討することができる。本実験の結果は直線の勾配が1となることを示しており、Snはスラグ中で4価で存在していることを示唆している。

固相析出したスラグでは、見かけ上、分配比が大きくなるため、スラグ中のSnの価数を検討することができない。このことを、Kojoの結果を用いて説明する。

Kojoは、Na₂CO₃スラグ-溶銅間のSnの分配比を1473K、 $P_{CO_2} = 0.1\text{MPa}$ において測定し、Fig. 5-18(a)に示す結果を得た。彼の得た分配比は大きくばらついている。各プロットに対するスラグ中のSn濃度をFig. 5-18(b)に示す。図中の破線は、本研究で得たSnの溶解度($\%Sn$)_{sat.} = 0.10(1473K、 $P_{CO_2} = 0.1\text{MPa}$)を示している（第5-3節参照）。多くの測定値がこの溶解度を大きく上回っていることがわかる。したがって、式(5-42)の関係を用いてSnの価数を検討する場合には、これ

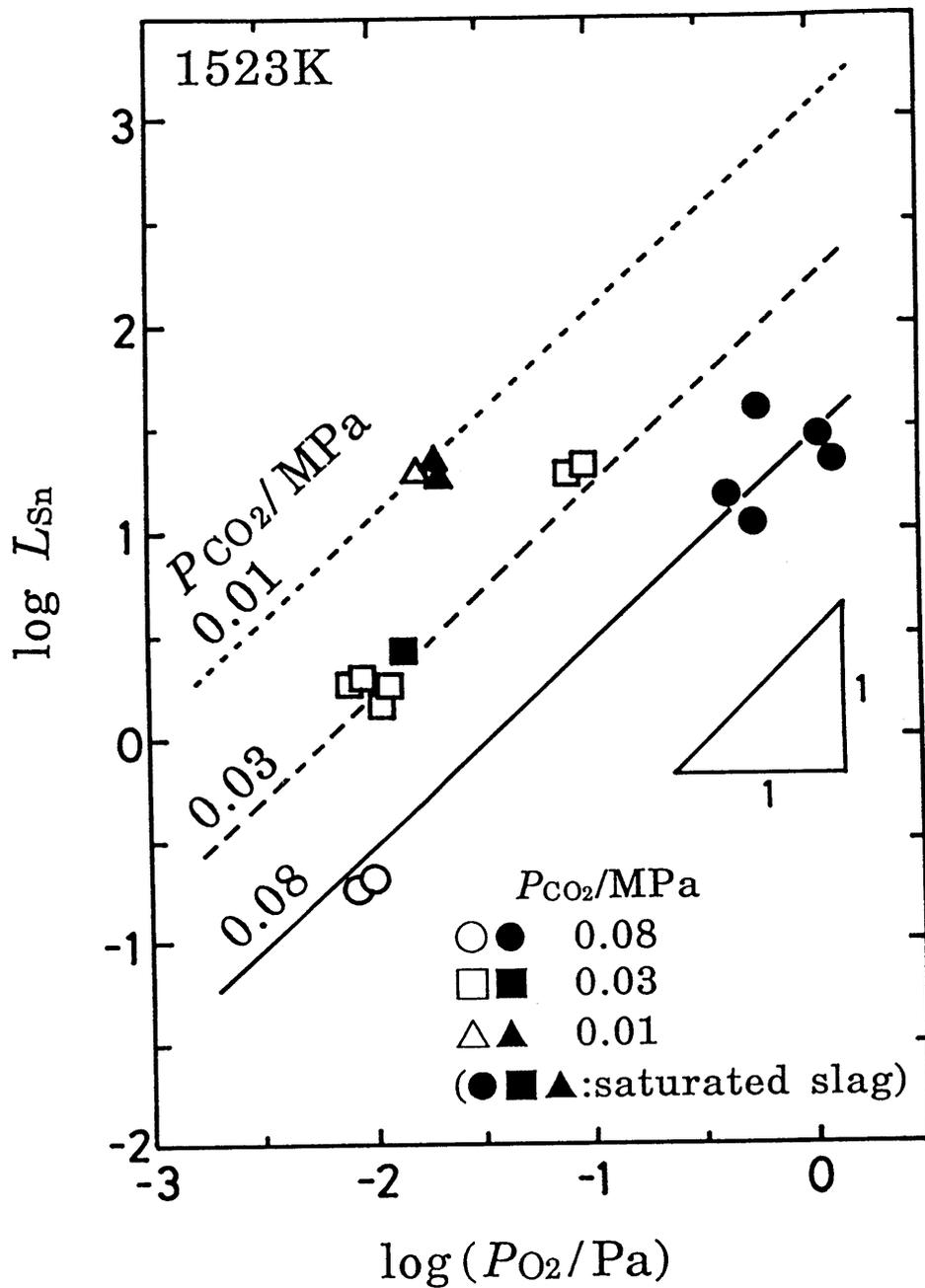


Fig. 5-17 Estimated distribution ratio of Sn between $\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-SnO}_2$ slag in the homogeneous liquid region and molten copper at 1523K.

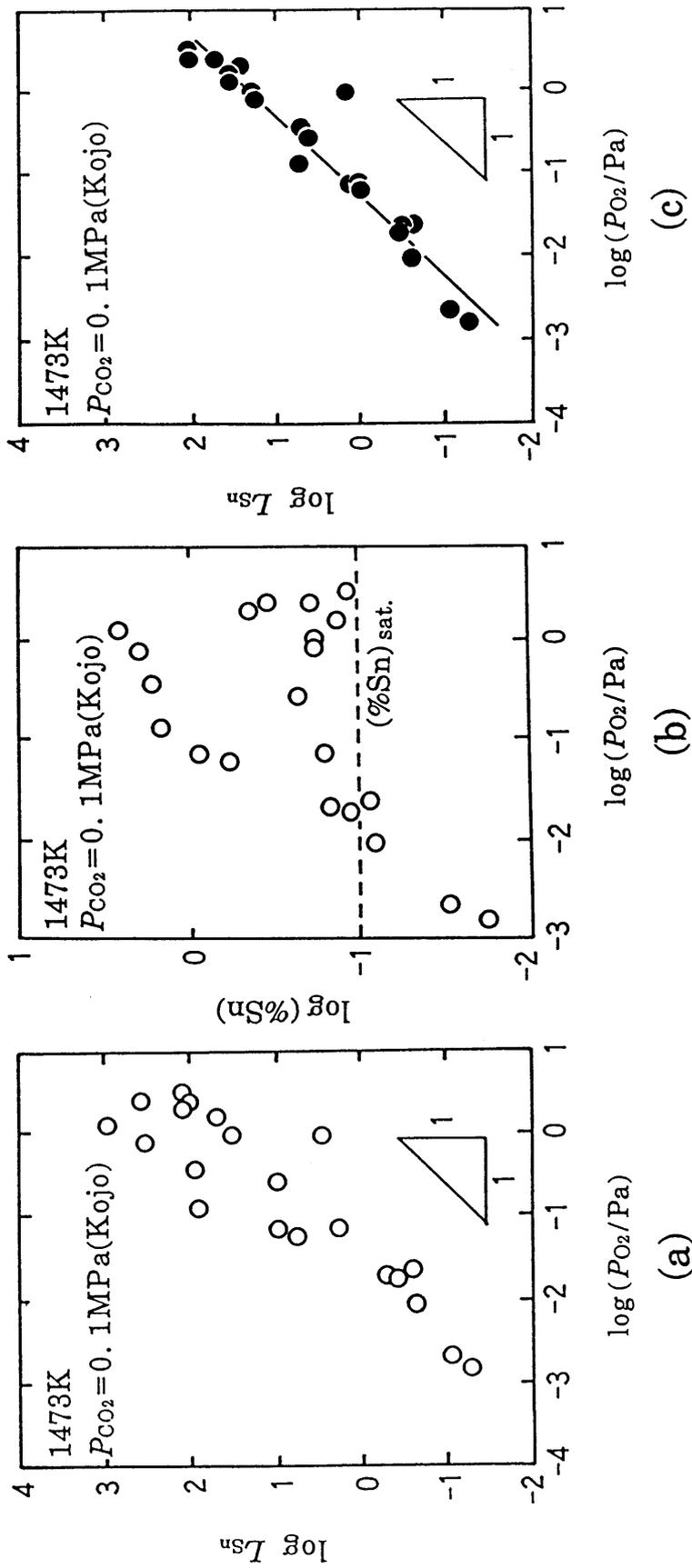


Fig. 5-18 (a) Distribution ratio of Sn between Na_2CO_3 slag and molten copper, (b) Sn content in Na_2CO_3 slag for $P_{CO_2} = 0.1 \text{ MPa}$ at 1473K, reported by Kojo, and (c) revised distribution ratio of Sn by the present author.

らの点は、スラグ中のSn濃度を溶解度に置き換えて解析する必要がある。

以上のことを考慮して著者が算出した分配比と酸素分圧の関係をFig. 5-18(c)に示す。Kojimaの測定データのばらつきが修正されたことがわかる。また、本研究で得られた、1523K、 $P_{CO_2} = 0.08\text{MPa}$ の分配比と修正したKojimaの値を比較すると両者はよく一致しており、50Kの温度差による分配比への影響はみられない。

5-6-3 固液共存スラグ-溶銅間のSnの分配比

固液共存スラグと平衡する溶銅中の[%Sn]は、すでに、1523Kにおいて、種々の P_{CO_2} 、 P_{O_2} に対して計算し、Fig. 5-17に示した。また、第5-3節の溶解度の測定結果より、スラグの相平衡関係がわかっているため、スラグ組成 N に対して(%Sn)を計算で求めることができる(Fig. 5-10参照)。したがって、これらを組み合わせることにより、固液共存領域における、本系スラグ-溶銅間のSnの分配比 L_{Sn} を計算することができる。

Fig. 5-19, 5-20および5-21に1523K、 $P_{CO_2} = 0.08, 0.03$ および 0.01MPa において推算したSnの L_{Sn} とスラグ組成 N の関係を示す。これらの図より、 N が大きくなるにつれて L_{Sn} の値は、単調に減少することがわかる。また、 CO_2 分圧が低いほど、酸素分圧が高いほど L_{Sn} が大きくなることがわかる。図中の各プロットは、 $N = 1$ の近傍(均一液相領域)における分配比の実測値である。

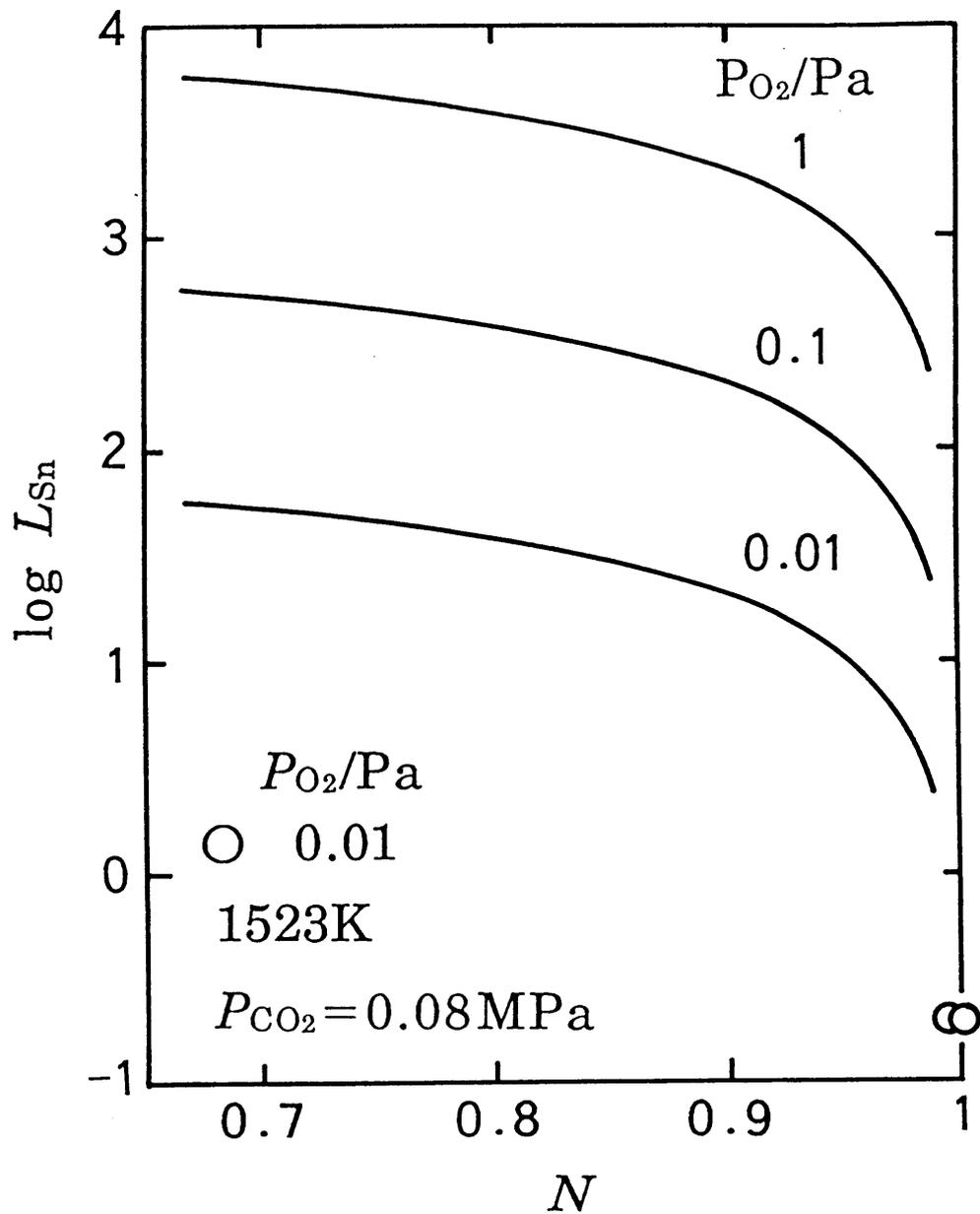


Fig. 5-19 Estimated distribution ratio of Sn between $\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-SnO}_2$ slag and molten copper for $P_{\text{CO}_2} = 0.08 \text{ MPa}$ at 1523K.

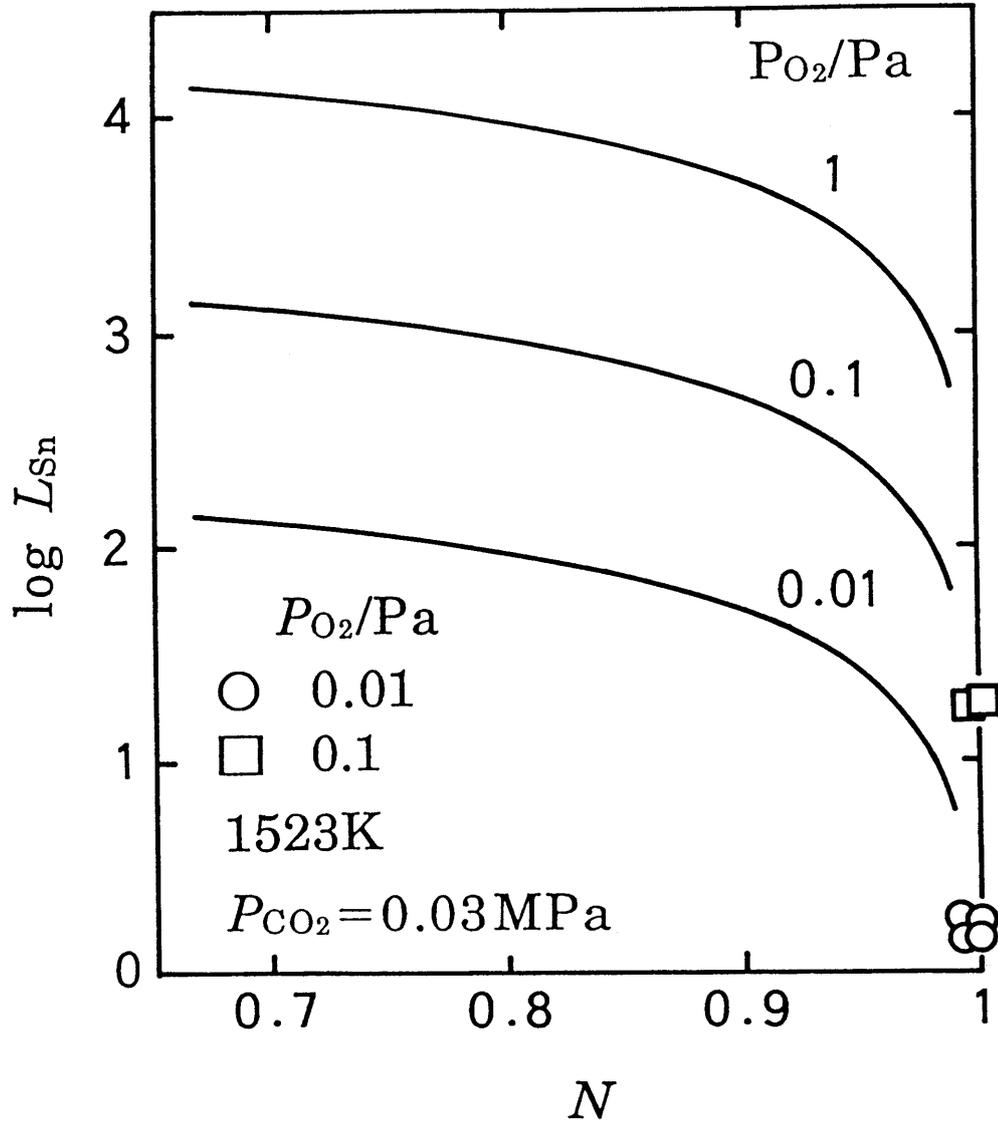


Fig. 5-20 Estimated distribution ratio of Sn between $NaO_{0.5}-CO_2-SnO_2$ slag and molten copper for $P_{CO_2}=0.03MPa$ at $1523K$.

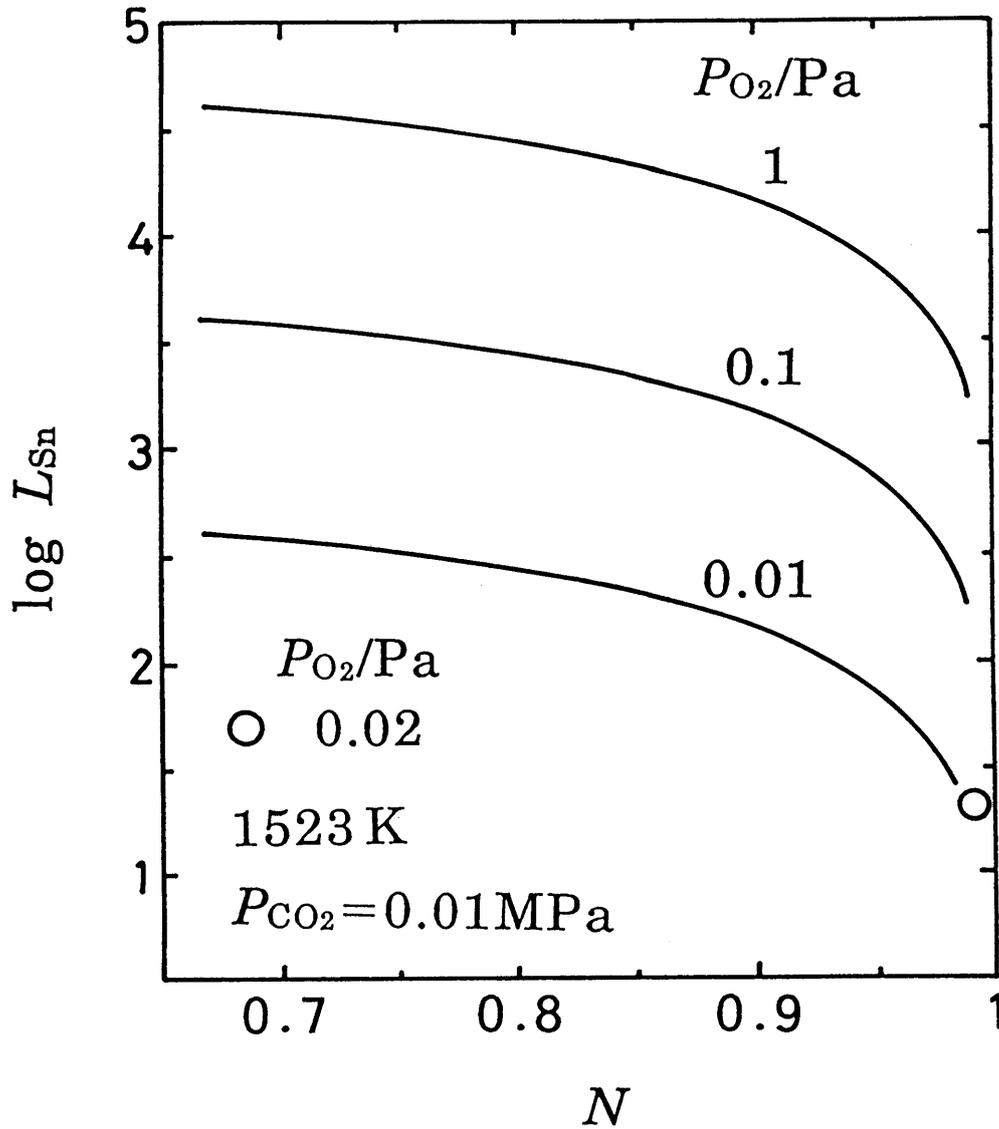


Fig. 5-21 Estimated distribution ratio of Sn between $\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-SnO}_2$ slag and molten copper for $P_{\text{CO}_2} = 0.01 \text{ MPa}$ at 1523K.

第5-7節 結 言

Na_{0.5}-CO₂-SnO₂系スラグの熱力学的性質ならびに本系スラグ-溶銅間のSnの分配について次のような研究を行った。得られた結果を要約すると次の通りである。

(1)本系スラグの熱力学的性質を知るために、温度1423~1523K、CO₂分圧0.001~0.08MPaにおけるスラグ中のNa_{0.5}およびNa(CO₃)_{0.5}の活量をβ"-アルミナ固体電解質を用いた電気化学的方法により測定した。

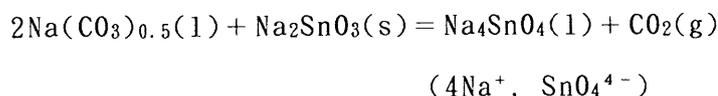
スラグ中のNa_{0.5}およびNa(CO₃)_{0.5}の活量には、スラグ組成 $N (= n_{Na} / (n_{Na} + n_{Sn}))$ 、 n ：モル数)依存性がなく、本系スラグは純粋なNa₂CO₃に近い挙動を示した。これとX線回折の結果より、スラグは、Na_{0.5}：SnO₂=2：1の化合物(Na₂SnO₃)の固相と微量のNa₂SnO₃が溶解したNa₂CO₃の液相とに分離していることがわかった。

(2)そこで、スラグの固液共存組成範囲を決定し、さらに、Na₂CO₃(1)に溶解しているSnの賦存状態を知るために、Na₂CO₃(1)へのNa₂SnO₃の溶解度を測定した。

Na₂SnO₃の溶解度は、下表に示すように、CO₂分圧(スラグのNa_{0.5}の活量)に依存し、CO₂分圧が減少するほど増大したが、酸素分圧の影響は認められなかった。

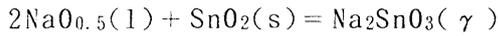
T/K	P_{CO_2}/MPa	P_{O_2}/MPa	(% Sn) _{sat.}
1523	0.08	0.02	0.28
	0.08	5×10^{-4}	0.28
	0.03	0.02	0.64
	0.01	0.02	1.60
	0.001	0.02	13.0
1473	0.10	5×10^{-4}	0.10
	0.08	0.02	0.14

溶解反応は、



で表される。これより、均一液相スラグ中のSnは4価(SnO₄⁴⁻)で存在していることがわかる。

(3)固液共存スラグ-溶銅間でSnの分配平衡実験を行い、得られたSnO₂の活量とNa_{0.5}の活量とを組み合わせ、次式の反応のΔG°として、下記の値を得た。



$$\Delta G^\circ / \text{kJ} = -159 \quad (\text{at } 1523\text{K})$$

の値を得た。この値を用いて、固液共存スラグの SnO_2 の活量を、(1)で測定した $\text{NaO}_{0.5}$ の活量から決定した。

(4)均一液相スラグ-溶銅間でSnの分配平衡実験を行い、 SnO_2 の活量を評価した。この活量を用いて、Gibbs-Duhem積分により、同領域の $\text{NaO}_{0.5}$ の活量を計算した。

これらの実験を総括して、Snの分配比を固液共存領域と均一液相領域のスラグに分けて推定した。どちらの領域においてもSnの分配比は、 CO_2 分圧が低いほど、酸素分圧が高いほど大きくなる。固液共存領域のSnの分配比は、スラグ組成 N が大きくなるほど減少する。また、均一液相領域のSnの分配比の酸素分圧依存性からもスラグ中のSnは4価で存在していると推察される。

第5章の参考文献

- (1) I. V. Kojo : Acta Polytechnica Scandinavica, Chemical Technology and Metallurgy Series No.161, Helsinki University of Technology, (1985), p. 1.
- (2) 講座・現代の金属学, 製錬編2, "非鉄金属製錬", 日本金属学会, (1980), p. 315-321.
- (3) 日本化学会編, 化学便覧基礎編 I, 改訂2版, 丸善, (1975), p. 117.
- (4) 最新 原子吸光分析 原理と応用 I 総論, 廣川書店, (1980), p. 102.
- (5) 日本化学会編, 新実験化学講座9 分析化学[I], 丸善, (1976), p. 129.
- (6) 大石敏雄, 小野勝敏 : 日本金属学会報, 25(1986), 291.
- (7) S. H. Sadat-Darbandi : Dissertation, T. U. Berlin, (1977).
- (8) 東原 巖 : 日本金属学会誌, 34(1970), 679.
- (9) J. P. Hagaer, S. M. Howard and J. H. Jones : Metall. Trans., 1(1970), 415.
- (10) P. Taskinen and L. E. K. Holappa : Scand. J. Metall., 11(1982), 243.

第 6 章 Fe の分配比

第 6 - 1 節 緒 言

高純度銅の製造の場合，特にFeや硫黄を効果的に除去することを目的として，通常の硫酸銅浴を用いた電解精製に加えて，硝酸銅浴を用いた電解精製を行なう場合がある⁽¹⁾．また，FeはSnと同様に銅基合金元素として銅スクラップから粗銅中に混入する可能性がある．このように，高純度銅の製造からばかりではなく，スクラップの処理の観点からも，乾式法による有効な除去法が望まれている．

著者の知る限りでは， Na_2CO_3 スラグ-溶銅間のFeの分配比についての報告は見あたらない．本章では， Na_2CO_3 スラグを用いたFeの除去に関連して， $\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-FeO}_{1.5}$ 系スラグの熱力学的な性質を明らかにするため，以下の測定を行った．Feの場合も前章のSnと同様に，実験温度でスラグ中に安定な固体化合物 NaFeO_2 が存在し，広いスラグ組成にわたって固液共存範囲が存在するので，

第 6 - 2 節では， $\text{NaO}_{0.5}$ の活量測定，

第 6 - 3 節では， Na_2CO_3 融体への $\text{NaFeO}_2(\text{s})$ の溶解度測定

第 6 - 4 節では， NaFeO_2 の標準生成自由エネルギーの測定，

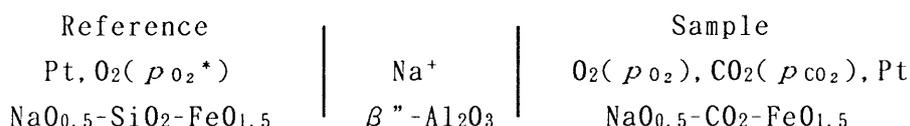
第 6 - 5 節では，溶銅中のFe-酸素間の相互作用係数の測定，

を行い，固液共存領域と均一液相領域に分けて活量を決定した．これらの結果を総合して，分配比を広いスラグ組成 $N \{ = n_{\text{Na}} / (n_{\text{Na}} + n_{\text{Fe}}), n : \text{モル数} \}$ にわたって推算した結果について述べる．

第6-2節 Na_{0.5}(1)の活量

6-2-1 測定原理

本実験で用いた方法は、第3-2節でNa_{0.5}-CO₂-As_{0.5}系スラグ中のNa_{0.5}の活量を測定したのと同様であるので、測定原理や方法についてはごく簡単に説明するにとどめる。β"-アルミナ（日本特殊陶業社製）を隔膜として用い、次に示すような電池を構成し、起電力法によってスラグ中のNa_{0.5}の活量を測定した。

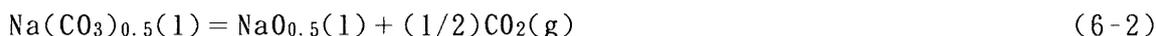


この電池の起電力を E ，絶対温度を T で表すと試料極側の Na_{0.5} の活量

$a_{\text{Na}_{0.5}}$ は、

$$\ln a_{\text{Na}_{0.5}} = -FE/(RT) + \ln a_{\text{Na}_{0.5}^*} + (1/4)\ln(p_{\text{O}_2}/p_{\text{O}_2}^*) \quad (6-1)$$

で表される。ここで、 F はファラデー一定数、 R は気体定数を表し、*印を付した記号は参照極側での、ついていないものは試料極側での値を表す。試料極側では、



$$\Delta G^\circ_{(6-2)}/J = 155685 - 63.85 T^{(2)} \quad (6-3)$$

の平衡も成立しているので、この関係を式(6-1)に代入すると、

$$\begin{aligned} \ln a_{\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}} &= (\Delta G^\circ_{(6-2)} - FE)/(RT) + \ln a_{\text{Na}_{0.5}^*} \\ &\quad + (1/4)\ln(p_{\text{O}_2}/p_{\text{O}_2}^*) + (1/2)\ln(p_{\text{CO}_2}) \end{aligned} \quad (6-4)$$

が得られる。これより、Na(CO₃)_{0.5}の活量を求めることができる。

参照融体中の $a_{\text{Na}_{0.5}^*}$ は、試料極側に純粋な Na₂CO₃ を用い、 $a_{\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}} = 1$ とすることにより式(6-4)から求めることができる。 $a_{\text{Na}_{0.5}^*}$ の値としては、第3-2節で得た次式を用いた。

$$\log a_{\text{Na}_{0.5}^*} = -(9541.8/T) + 0.1429 \quad (1223 \sim 1473\text{K}) \quad (6-5)$$

6-2-2 試料の調製

参照融体は第3-2節で用いたのと同じであるので、その調製法については省略する。

試料極側には、443Kで1.21Ms(14d)以上乾燥させた試薬特級の Na_2CO_3 と Fe_2O_3 を使用し、これらを秤量して所定のモル比とした。充分混合した後、Pt坩堝に入れ、 $P_{\text{CO}_2}=0.08\text{MPa}$ 、 $P_{\text{O}_2}=0.02\text{MPa}$ の雰囲気下、473Kで3.6ks(1h)、673、973および1373Kの温度でそれぞれ7.2ks(2h)保持して充分反応させた。ついで測定温度に昇温し、7.2ks(2h)保持してそのまま測定に供した。

試料のスラグ組成を $N \{ = n_{\text{Na}} / (n_{\text{Na}} + n_{\text{Fe}}), n : \text{モル数} \}$ で表し、初期配合組成を N_0 とした。 $N_0=0.70$ と 0.90 について測定を行った。

6-2-3 実験装置および手順

本研究で使用した電池の構造および実験手順は第3-2節と同様であるので省略する(Fig.3-1参照)。測定は、1423~1523K、 $P_{\text{O}_2}=0.02\text{MPa}$ 、 $P_{\text{CO}_2}=0.08\sim 0.001\text{MPa}$ の範囲で行った。

起電力の値が7.2ks(2h)以上、1mV以内で一定であることを確かめて平衡起電力とした。

6-2-4 実験結果および考察

(1) β'' -アルミナの安定性

β'' -アルミナは初期組成 $N_0=0.90$ の試料に対しては、きわめて安定で、侵食はほとんど認められず、0.864Ms(10d)以上にわたり起電力の測定が可能であった。ただし、 $N_0=0.70$ の組成では、測定開始後、約300ks後に起電力を示さなくなり、電池の破壊が起きたと推定された。そこで、実験を中止し、炉冷後、目視観察したところ、 β'' -アルミナ管に侵食が認められた。侵食は β'' -アルミナ管の底から1cm程の所に帯状に進んでおり、その数カ所に穴が空いていた。また、この侵食は、 β'' -アルミナ管の外側から進行しており、内側からの侵食は認められなかった。

(2) $\text{NaO}_{0.5}(1)$ の活量

各温度における $a_{\text{NaO}_{0.5}}$ を、 CO_2 分圧に対して両対数グラフにプロットするとFig.6-1のようになる。ここで、白抜きの点は昇温法、黒塗の点は降温法による測定点を示している。両者の差はほとんどなく再現性は非常に良かった。図中

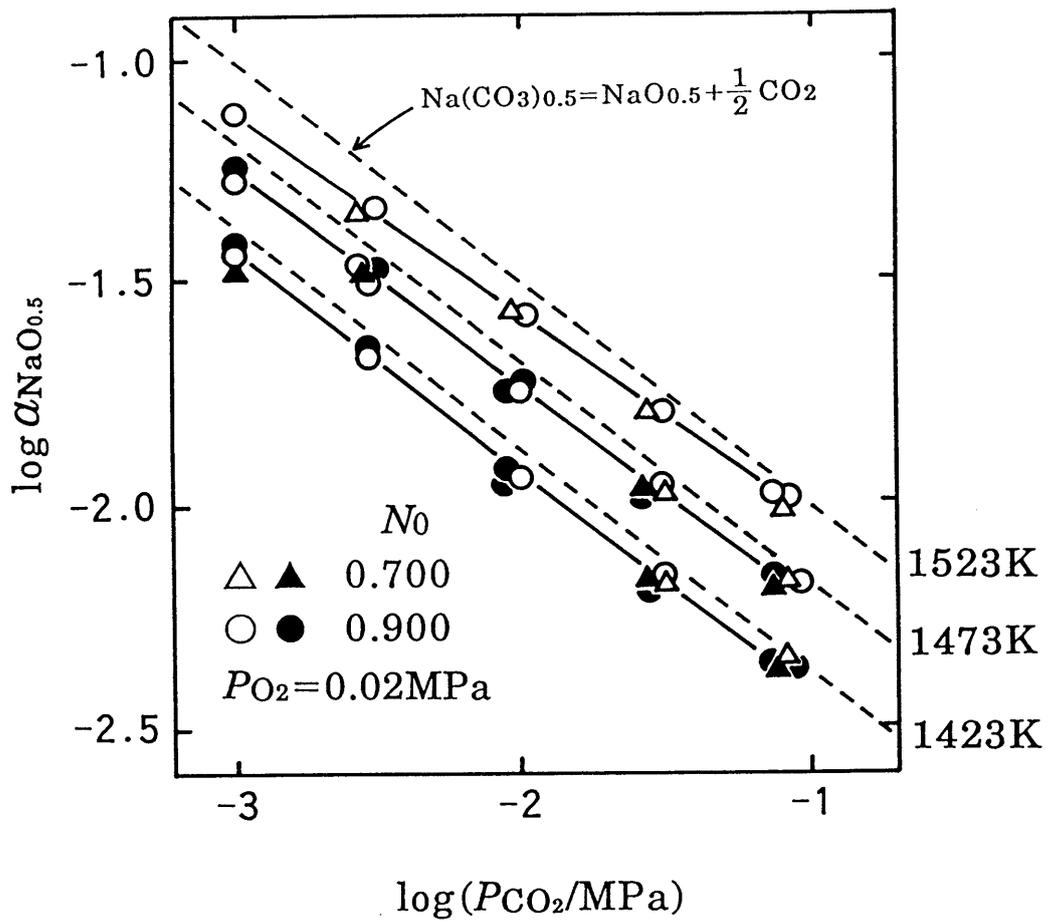
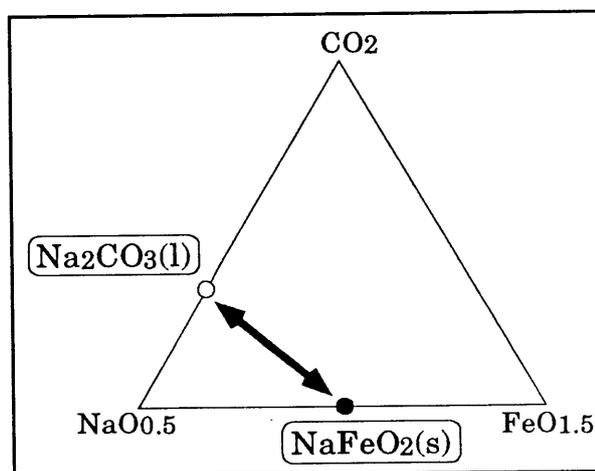


Fig. 6-1 Effect of partial pressure of CO_2 on the activity of $\text{NaO}_{0.5}(\text{l})$ in $\text{NaO}_{0.5}-\text{CO}_2-\text{FeO}_{1.5}$ system.

の破線は、式(6-2)の平衡関係より、 $a_{\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}} = 1$ として計算した $a_{\text{NaO}_{0.5}}$ の値である。これは、 $N=1$ 、すなわち純粋な Na_2CO_3 の分解反応に相当する。この図から、温度と P_{CO_2} が一定の条件でみると、 $a_{\text{NaO}_{0.5}}$ は、初期配合組成 N_0 には依存しないことがわかる。また、すべてのプロットが破線に近い値を持つことから、純粋な Na_2CO_3 に近い挙動をとることがわかる。

これらのプロットの起電力測定後の試料採取の際、どの初期配合組成の試料にも固相の析出が観察された。すなわち、この試料は、固液共存の状態にあったものと考えられる。そこで、試料をX線回折にかけ、相の同定を行った結果、 Na_2CO_3 と NaFeO_2 が検出された。 NaFeO_2 は融点 $1620\text{K}^{(3)}$ あるいは $1618\text{K}^{(4)}$ と報告されている。X線回折の結果と活量測定の結果(Fig.6-1参照)から、本実験の組成範囲では、本系スラグは、安定な固体の化合物の NaFeO_2 と、 Na_2CO_3 に近い組成の液相との固液共存状態にあったものと推察される。このことを、 $\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-FeO}_{1.5}$ 三成分系状態図に模式的に示すと右下図のようになる。

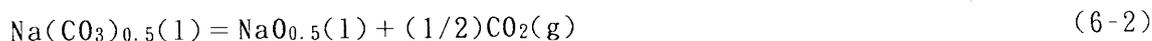
各 CO_2 分圧における $a_{\text{NaO}_{0.5}}$ に及ぼす温度の影響をFig.6-2に示す。図中の破線は式(6-2)の平衡関係より、 $a_{\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}} = 1$ として計算した $a_{\text{NaO}_{0.5}}$ の値である。この図からもスラグ中の $\text{NaO}_{0.5}$ の活量は、初期配合組成 N_0 には依存せず、純粋な Na_2CO_3 に近い挙動をとることがわかる。



(3) $\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{l})$ の活量

各温度における $\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{l})$ の活量と CO_2 分圧の関係をFig.6-3~6-5に示す。 $a_{\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}}$ の値は、どの測定点においても1に近く、組成依存性は見られない。

高温で CO_2 分圧が低いときには、他の測定点と比べて $a_{\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}}$ は低くなっているが、これには2つの原因が考えられる。すなわち、高温で CO_2 分圧が低くなると、



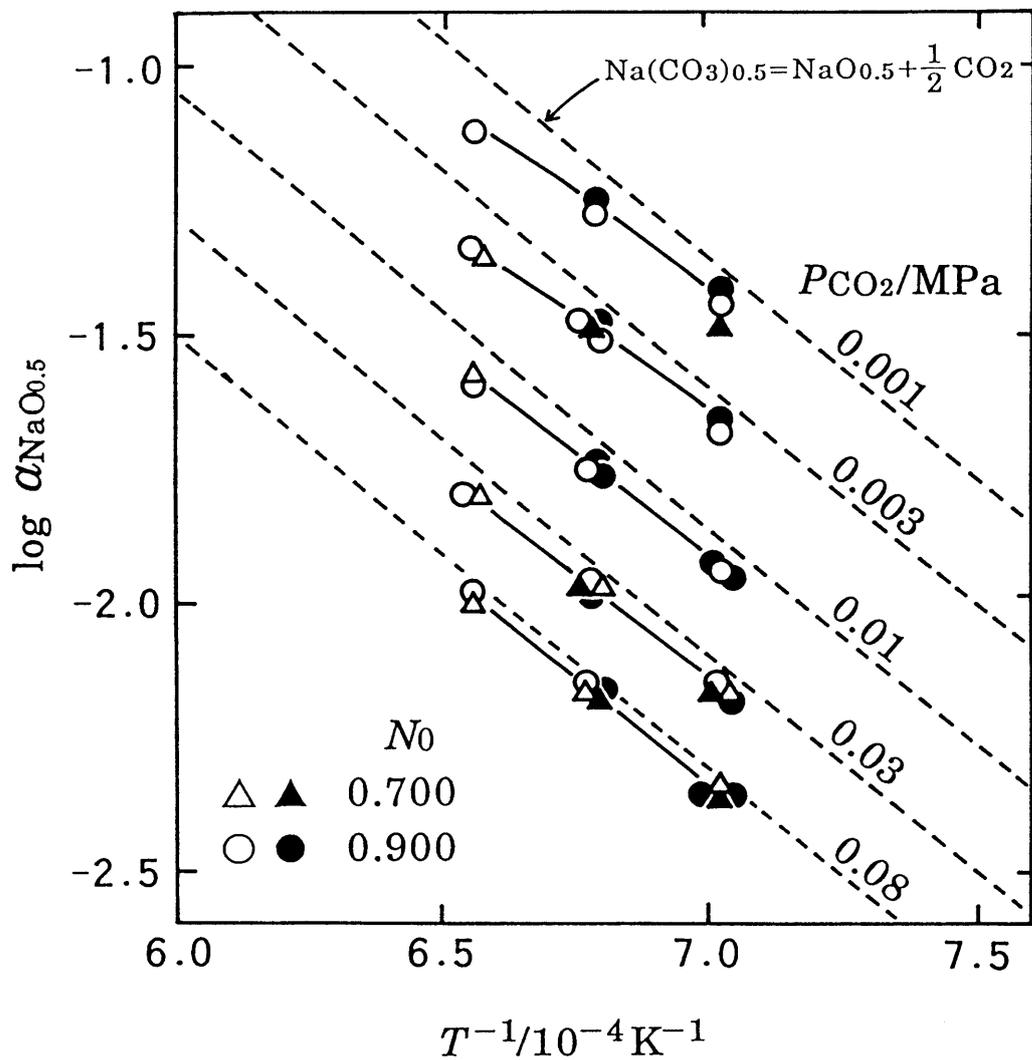


Fig. 6-2 Effect of temperature on the activity of $\text{NaO}_{0.5}(\text{l})$ in $\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-FeO}_{1.5}$ system.

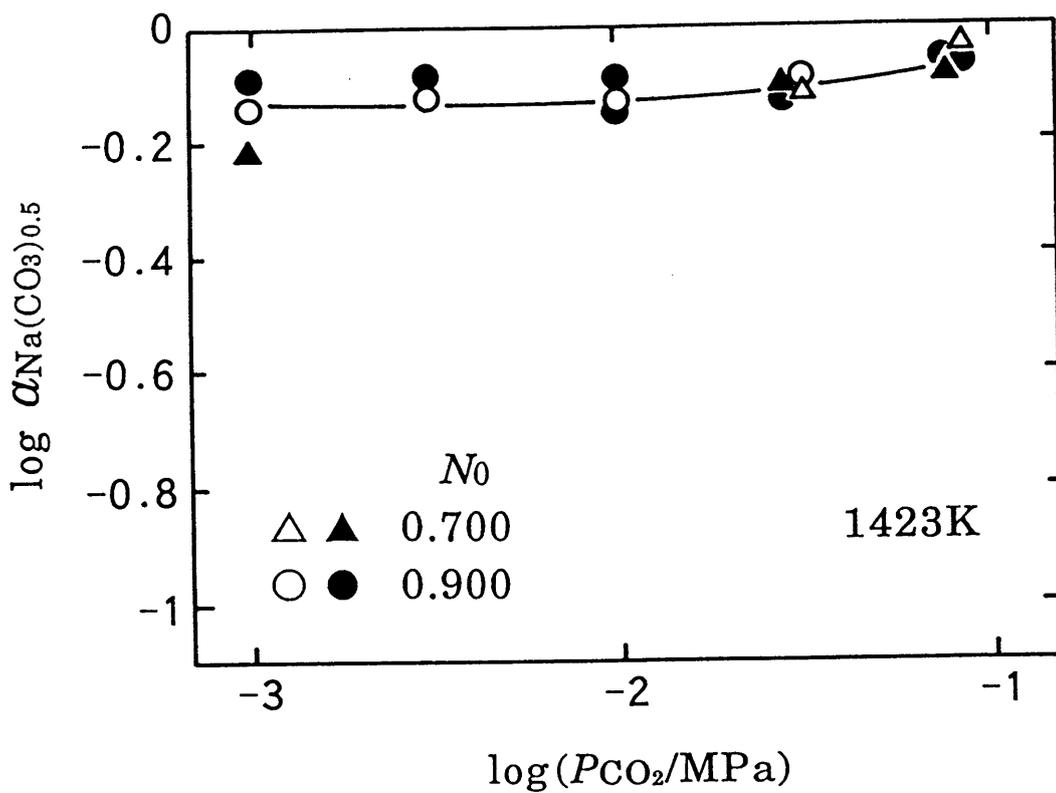


Fig. 6-3 Effect of partial pressure of CO_2 on the activity of $\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{l})$ in $\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-FeO}_{1.5}$ system at 1423K.

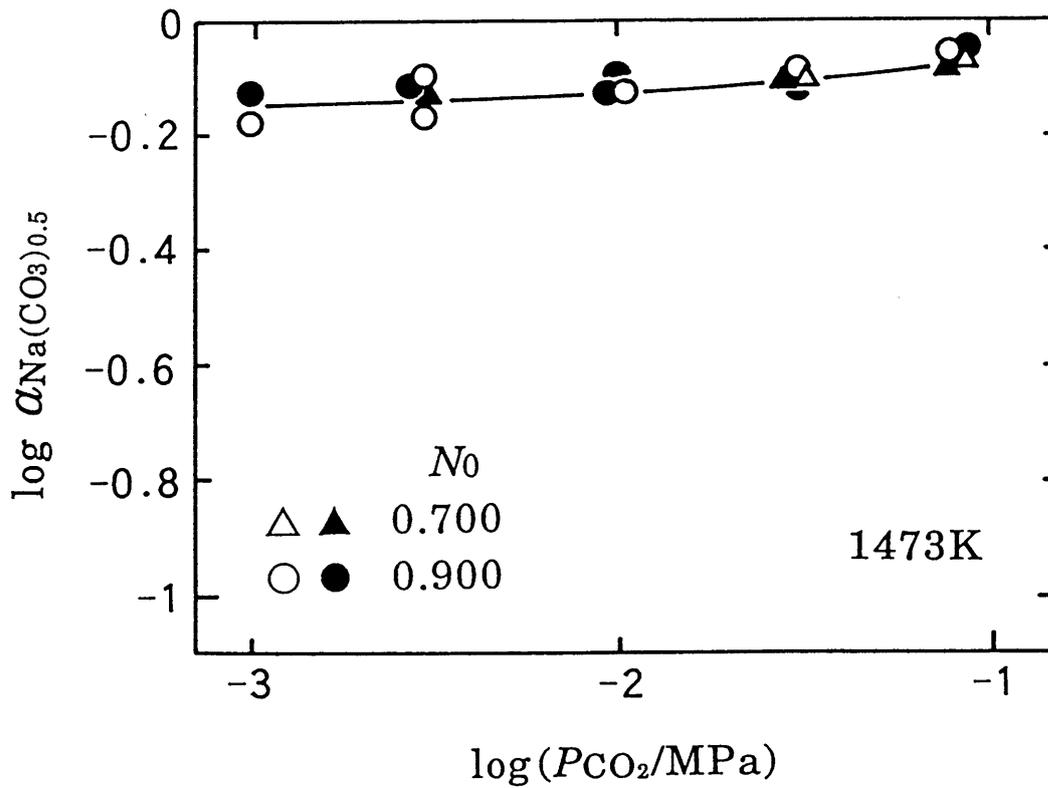


Fig. 6-4 Effect of partial pressure of CO_2 on the activity of $\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{l})$ in $\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-FeO}_{1.5}$ system at 1473K.

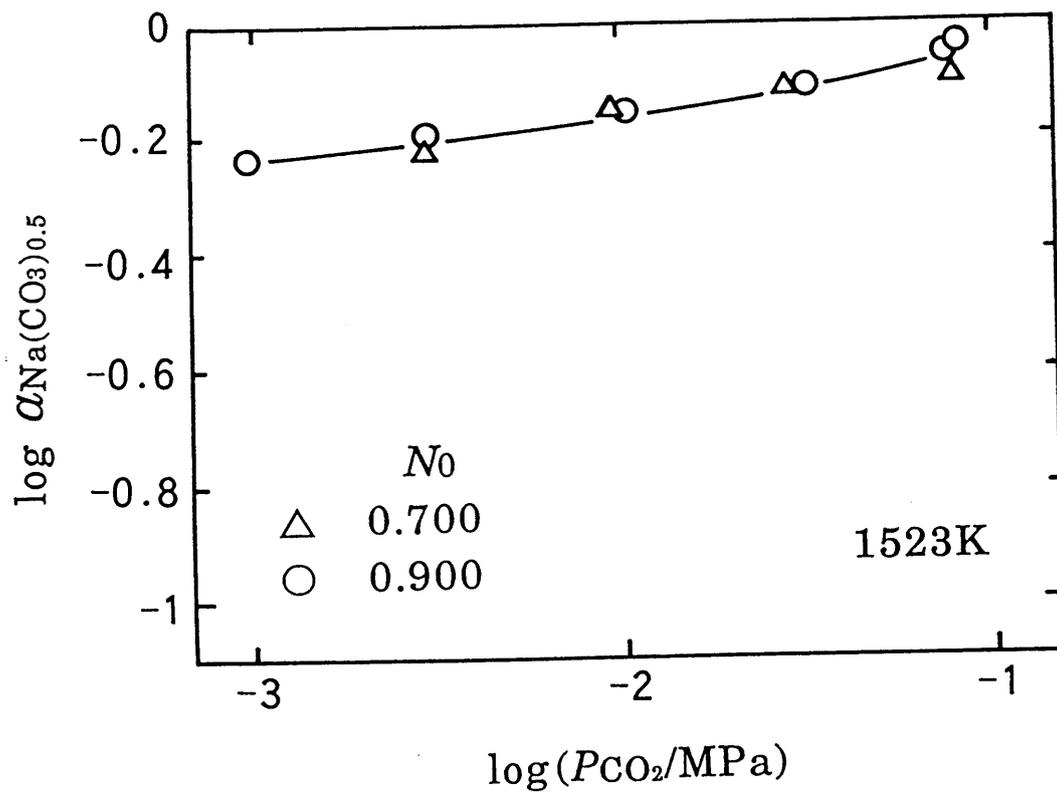
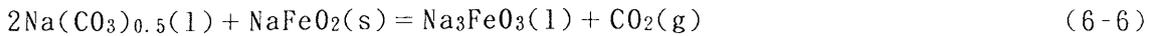


Fig. 6-5 Effect of partial pressure of CO_2 on the activity of $\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{l})$ in $\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-FeO}_{1.5}$ system at 1523K.

の熱分解反応が促進されることに加えて、 Na_2CO_3 融体への NaFeO_2 の溶解反応、

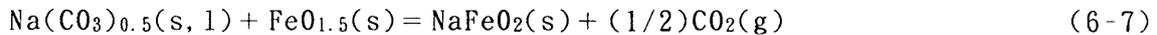


も促進されるために、 $\alpha_{\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}}$ の値が低くなるからであると考えられる。この溶解反応式については、第6-3節で説明する。

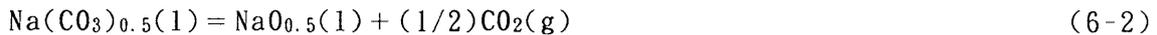
高温で CO_2 分圧が低くなるとこれらの原因により、 $\alpha_{\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}}$ の値が低下するために、Fig. 6-1および6-2においても $\alpha_{\text{NaO}_{0.5}}$ が純粋な Na_2CO_3 の熱分解反応に相当する直線関係から下方へ逸脱しているものと考えられる。

(4) スラグ組成の変動

実験終了後のスラグ組成の分析結果を $\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-FeO}_{1.5}$ 三成分系としてFig. 6-6に示す。実験後のスラグ組成(黒塗りの点)は、試料配合組成(白抜きの点)から大きく変化しているが、どの試料の分析結果も Na_2CO_3 と NaFeO_2 を結ぶ直線上にあることがわかる。そこで、試料組成は次のように変化したと考えられる。まず、測定温度に達するまでの間に、



の反応により CO_2 を放出する。 $\text{NaFeO}_2(\text{s})$ が生成された後は、



および



の反応で示される熱分解反応に起因する Na_2CO_3 の蒸発ロスにより液相が減少する。Fig. 6-6に示された組成変動はこうした機構によるものと理解される。

本系スラグは、第3-2節の $\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-AsO}_{2.5}$ 系および第4-2節の $\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-SbO}_{2.5}$ 系と比較すると、第5-2節の $\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-SnO}_2$ 系と同様に、 Na_2CO_3 の蒸発による組成変化が顕著であるが、この理由は $\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-SnO}_2$ 系の場合と同じである。

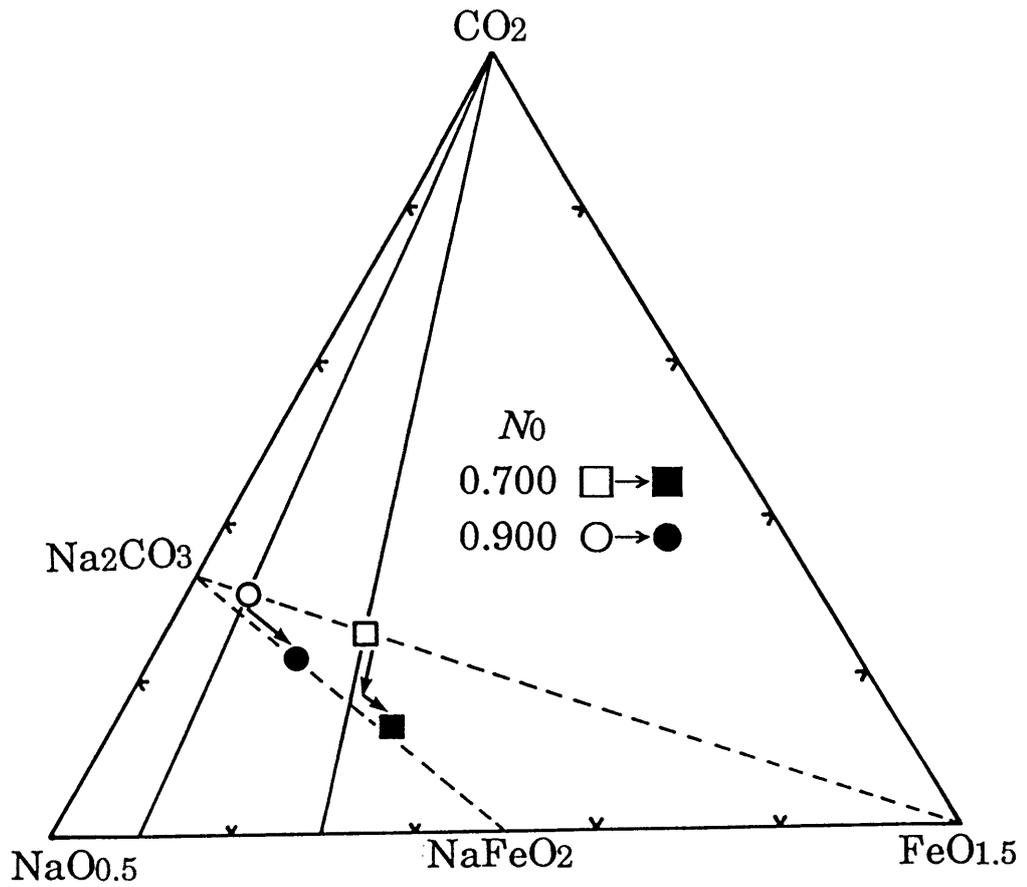


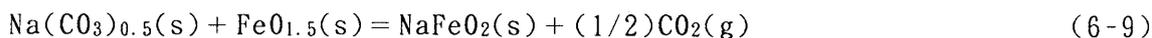
Fig. 6-6 Changes of the slag composition during the EMF measurement.

第6-3節 Na₂CO₃融体へのNaFeO₂(s)の溶解度

前節において、Na_{0.5}-CO₂-Fe_{0.5}系スラグは、本研究に用いた組成範囲では固液共存状態にあることが分かった。Na_{0.5}-CO₂-Fe_{0.5}系の状態図は、文献に報告がある⁽⁴⁾ものの、その詳細は不明である。そこで、固液共存組成範囲（液相線）を決定し、Na₂CO₃融体へのNaFeO₂(s)の溶解反応と溶解しているFeの賦存状態を明らかにするために、Na₂CO₃融体へのNaFeO₂(s)の溶解度測定を行った。

6-3-1 NaFeO₂(s)の作製

443Kで1.2Ms(14d)以上乾燥させた特級試薬のNa₂CO₃とFe₂O₃をモル比で1:1になるように混合し、アルミナ坩堝に詰めた。固相反応を利用して、穏やかに、



の反応を進行させるため、段階的に973K, 1223K, 1423Kまで昇温し、それぞれの温度で18ks(5h), 172.8ks(48h), 7.2ks(2h)保持した後、炉冷した⁽⁵⁾。雰囲気は、3%CO-CO₂ガスをArガスで希釈して、CO₂分圧を0.08MPa, 酸素分圧を0.005Paに保持した。作成した固体は、X線回折によってNaFeO₂であることを確認した。

6-3-2 実験装置および手順

実験装置は、第5-3節で用いたのと同様であるので(Fig.5-7参照)、ここでは、手順についてだけ簡単に説明する。アルミナタンマン管の底に、作成した固体(NaFeO₂)を入れ、その上にNa₂CO₃を詰めた。CO₂, CO, O₂およびArガスを適宜混合し、所定のCO₂分圧, 酸素分圧になるように雰囲気を調整して、1523Kまで昇温した。液相部分を一定時間毎にステンレス棒に付着させる方法で急冷採取し、Feの濃度を原子吸光法により測定した。濃度が一定の値に安定するまで実験を続け、溶解度を決定した。

測定は、1523K, $P_{\text{CO}_2} = 0.001 \sim 0.08\text{MPa}$, $P_{\text{O}_2} = 0.02\text{MPa}$ の条件の下で行った。3価のFeはスラグ中で条件によっては2価に還元される可能性があり、それが、溶解度に影響を与えることが予想される。このため、Feの還元が起こりやすいと考えられる。CO₂分圧が高く、酸素分圧の低い、 $P_{\text{CO}_2} = 0.08\text{MPa}$, $P_{\text{O}_2} = 5 \times 10^{-9}\text{MPa}$ の条件においても測定を行ない、2価のFeの定量も行った。また、最

も溶解度の大きかった、 $P_{\text{CO}_2} = 0.001\text{MPa}$ 、 $P_{\text{O}_2} = 0.02\text{MPa}$ の条件においては、2 価のFe、 CO_2 (B_2O_3 融解電量滴定法、第3-3節参照) およびNaの定量(原子吸光法による)を行った。

2 価のFeの定量には、 KMnO_4 溶液を用いた電位差滴定法により行った⁽⁶⁾⁽⁷⁾。参照電極には飽和甘コウ電極を、指示電極にはPt電極を用いた。電解鉄粉を還元性の酸であるHClで溶解することにより、2 価のFeイオン溶液を作成し、これに Na_2CO_3 を加えて定量操作を行ない、試料の酸溶解時にFeのRedox比が変化しないような条件を確立した。試料の酸化を防止するため、HClは使用直前にAr脱気をしたものを用いた。試料の溶解にはこのHClを用い、Zimmermann-Reinhardt溶液⁽⁸⁾を添加した後、滴定した。滴定は、大気中、室温にて行なった。この結果、2 価のFeは、相対誤差 $\pm 3\%$ 以内で定量できることを確認した。

6-3-3 実験結果および考察

(1) $\text{NaFeO}_2(\text{s})$ の溶解度

1523K、種々の CO_2 分圧、酸素分圧における Na_2CO_3 融体中のFe濃度の経時変化をFig.6-7に示す。炉内の温度が1523Kに達した時点を経時変化の開始点にとった。この図より、どの条件においても、100h後には平衡に達することがわかった。

$P_{\text{CO}_2} = 0.08\text{MPa}$ の条件においては、 0.02MPa および $5 \times 10^{-9}\text{MPa}$ という大きく異なる2つの酸素分圧で溶解度の測定を行ったが、図に示されるように両者に差はみられず、酸素分圧の影響はないことがわかった。 $P_{\text{O}_2} = 5 \times 10^{-9}\text{MPa}$ におけるスラグ中の2 価のFeの定量を行った結果、スラグ中には2 価のFeはほとんど存在しておらず、Feの酸化還元反応の溶解度への影響がないために、溶解度に酸素分圧の依存性がないものと考えられる。

同図によれば、 P_{CO_2} は溶解度に大きく影響し、 P_{CO_2} が低いほど溶解度は高くなる。Feの溶解度と P_{CO_2} の関係を両対数グラフにプロットするとFig.6-8となる。この結果から、 $\log(\% \text{Fe})$ と $\log P_{\text{CO}_2}$ の間には傾きが約-1の直線関係が存在することがわかる。この P_{CO_2} 依存性については後述する。

(2) スラグの液相組成

Feの溶解度が最も高い $P_{\text{CO}_2} = 0.001\text{MPa}$ 、 $P_{\text{O}_2} = 0.02\text{MPa}$ の条件において得られ

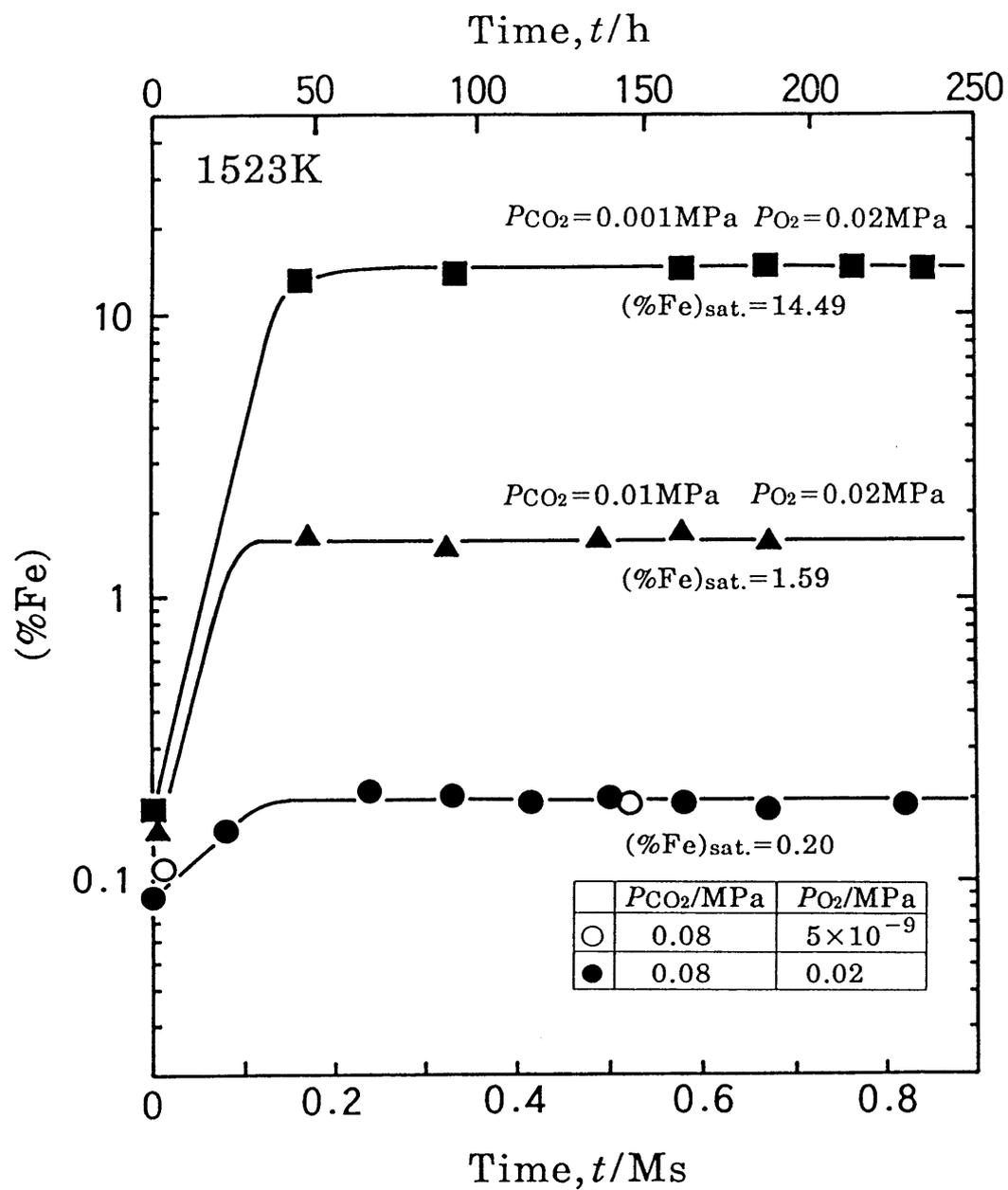


Fig. 6-7 Time dependence of dissolution of $\text{NaFeO}_2(\text{s})$ into Na_2CO_3 melt under various partial pressures of CO_2 and O_2 at 1523K.

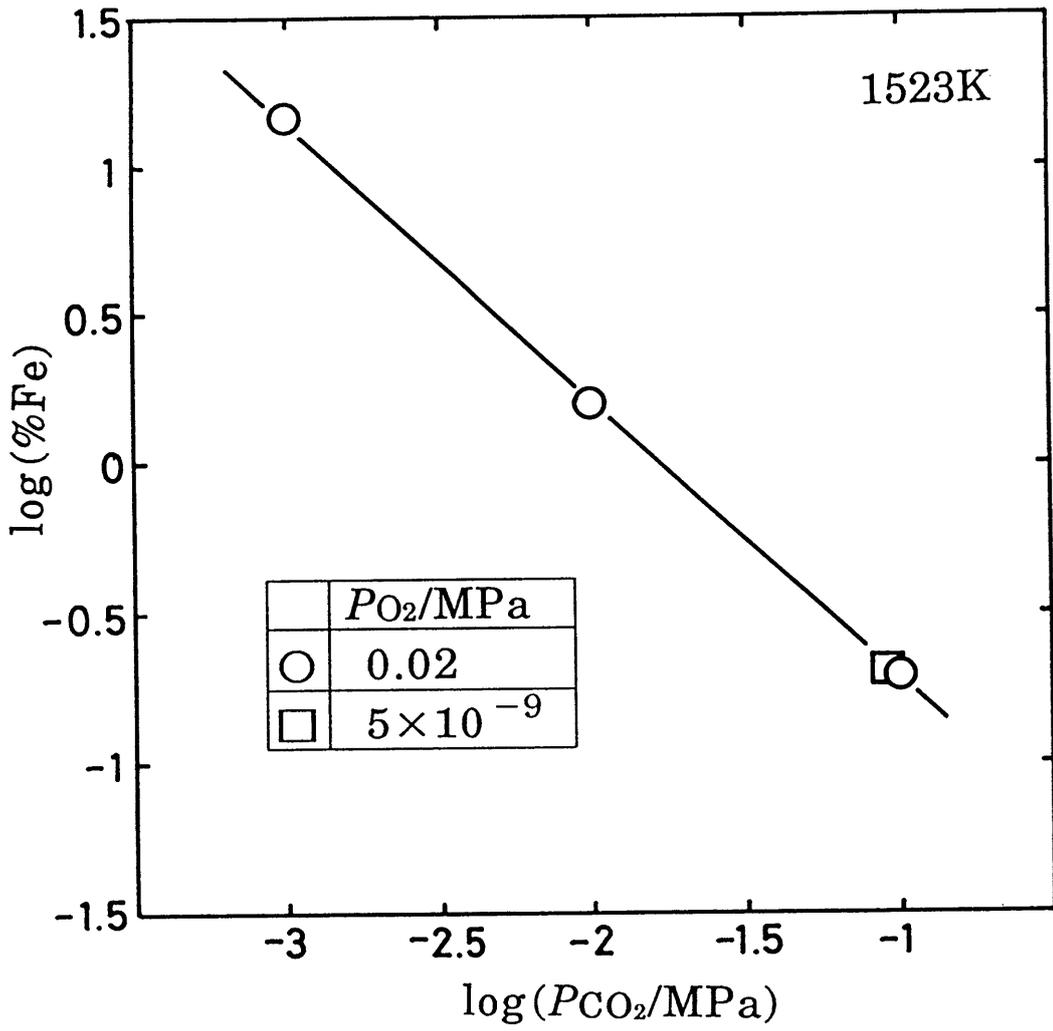


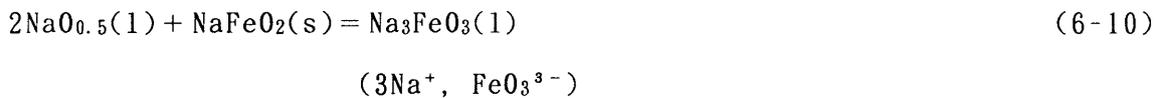
Fig. 6-8 Effect of partial pressure of CO_2 on the solubility of $\text{NaFeO}_2(\text{s})$ at 1523K.

た、Fe濃度、CO₂濃度、2価のFeの全Fe量に対する割合 { $n_{Fe^{2+}} / (n_{Fe^{2+}} + n_{Fe^{3+}})$ } およびスラグ組成 N の経時変化をFig. 6-9に示す。この図によれば、スラグ中のFe濃度が高くなるにつれて、CO₂濃度およびスラグ組成 N は小さくなる。また、この条件でも2価のFeは存在しないことが確認された。

溶解度をNa_{0.5}-CO₂-Fe_{0.5}三成分系状態図に示すとFig. 6-10のようになる。各CO₂分圧における溶解度を示す点は、Na₂CO₃を示す点とNa₃FeO₃を示す点とを結んだ直線上に存在していることがわかる。

(3) NaFeO₂(s)の溶解機構

Fig. 6-10に示した組成から、NaFeO₂は、Na_{0.5}とNaFeO₂がモル比で、2 : 1に結合して、Na₃FeO₃ができる次の反応によってスラグ中に溶解していくものと推測される。



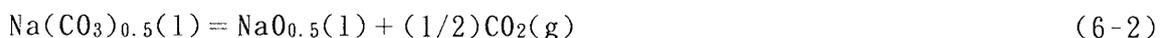
この反応の平衡定数 $K_{(6-10)}$ は、

$$K_{(6-10)} = \frac{f_{\text{Na}_3\text{FeO}_3} \cdot (\% \text{Na}_3\text{FeO}_3)}{a_{\text{Na}_{0.5}}^2 \cdot a_{\text{NaFeO}_2}} \quad (6-11)$$

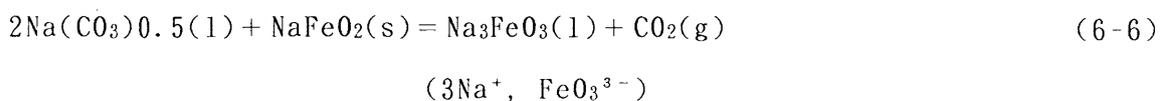
のように表される。ここで、 $f_{\text{Na}_3\text{FeO}_3}$ は、Na₃FeO₃の質量%表示のHenry基準の活量係数を表す。 $a_{\text{NaFeO}_2} = 1$ であるから、 $f_{\text{Na}_3\text{FeO}_3}$ を一定と仮定して、両辺の対数をとって整理すると、一定温度では、

$$\log(\% \text{Fe}) = 2 \log a_{\text{Na}_{0.5}} + \text{const.} \quad (6-12)$$

の関係が得られる。そこで、前節で行ったNa_{0.5}の活量測定の結果から、 P_{CO_2} を $a_{\text{Na}_{0.5}}$ に置き換えてFe濃度との関係をプロットすると、Fig. 6-11に示すように、勾配が2の直線関係が得られた。この結果から、式(6-10)によって溶解反応が進行することが確認された。また、式(6-10)と同時に、



の平衡も成り立っているので、これを式(6-10)と組み合わせることにより、溶解反応は、



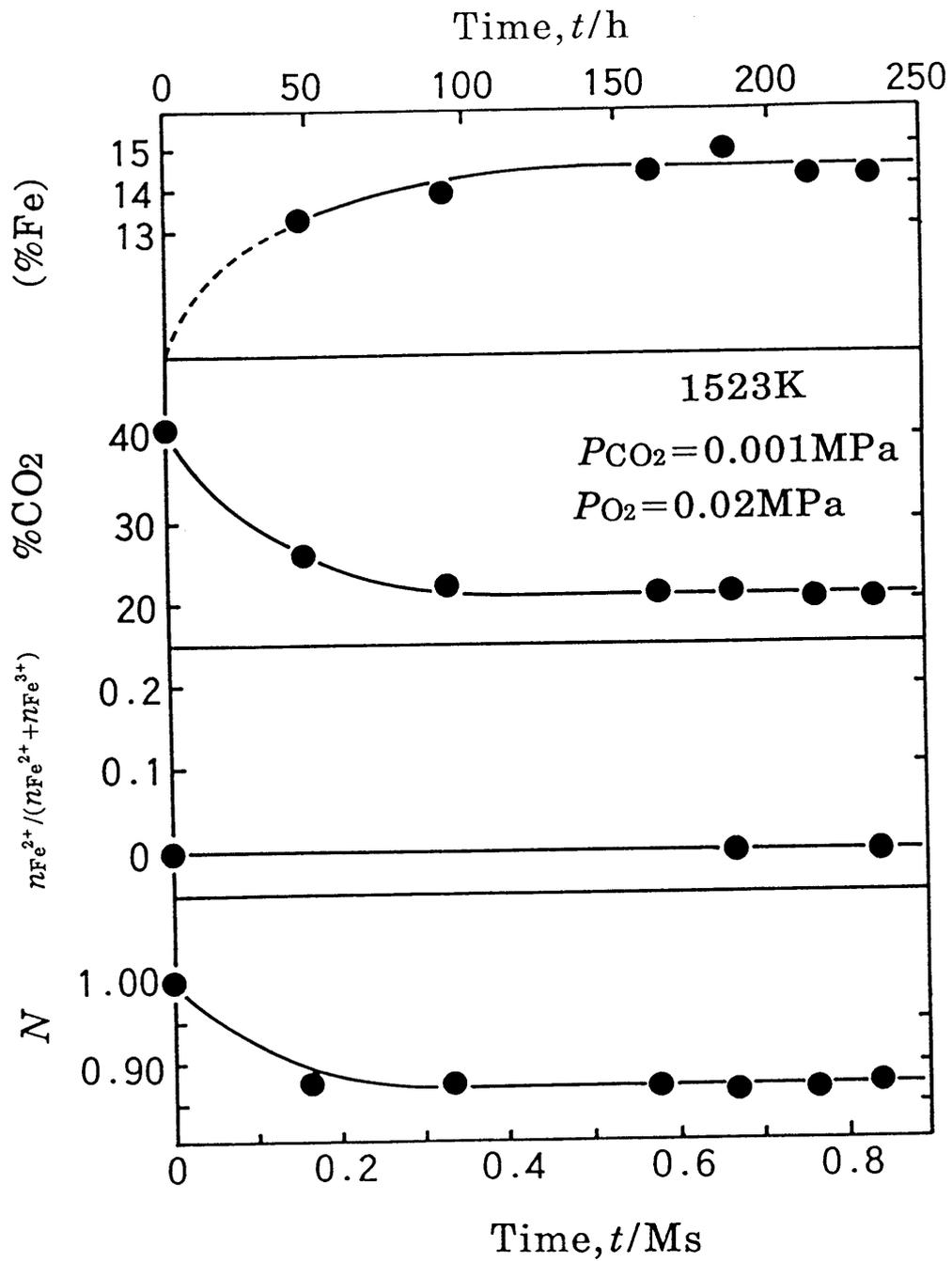


Fig. 6-9 Time dependence of Fe-content, CO₂ content, molar ratio of Fe²⁺ to (Fe²⁺+Fe³⁺), and the slag composition N under $P_{CO_2}=0.001MPa$ and $P_{O_2}=0.02MPa$ at 1523K.

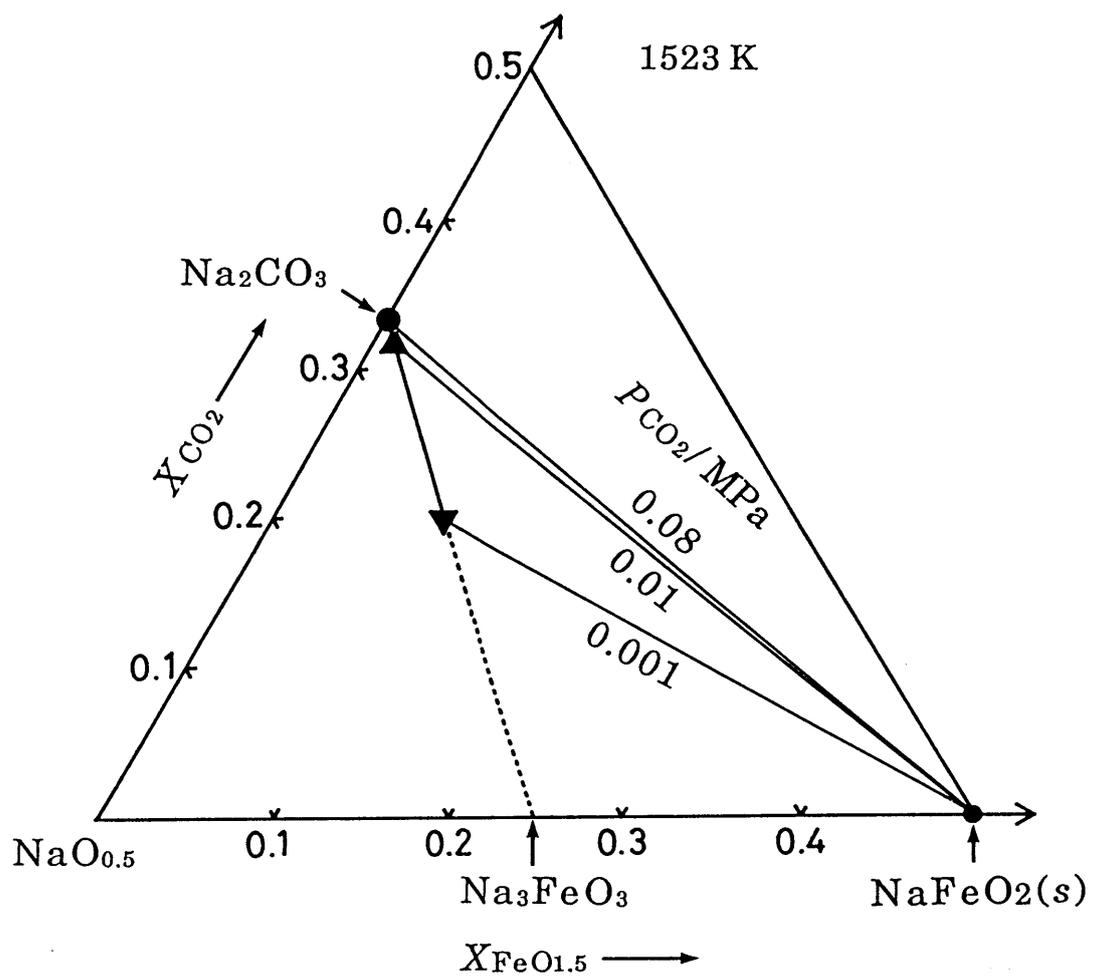


Fig. 6-10 Solubility of $\text{NaFeO}_2(\text{s})$ into Na_2CO_3 melt at 1523K.

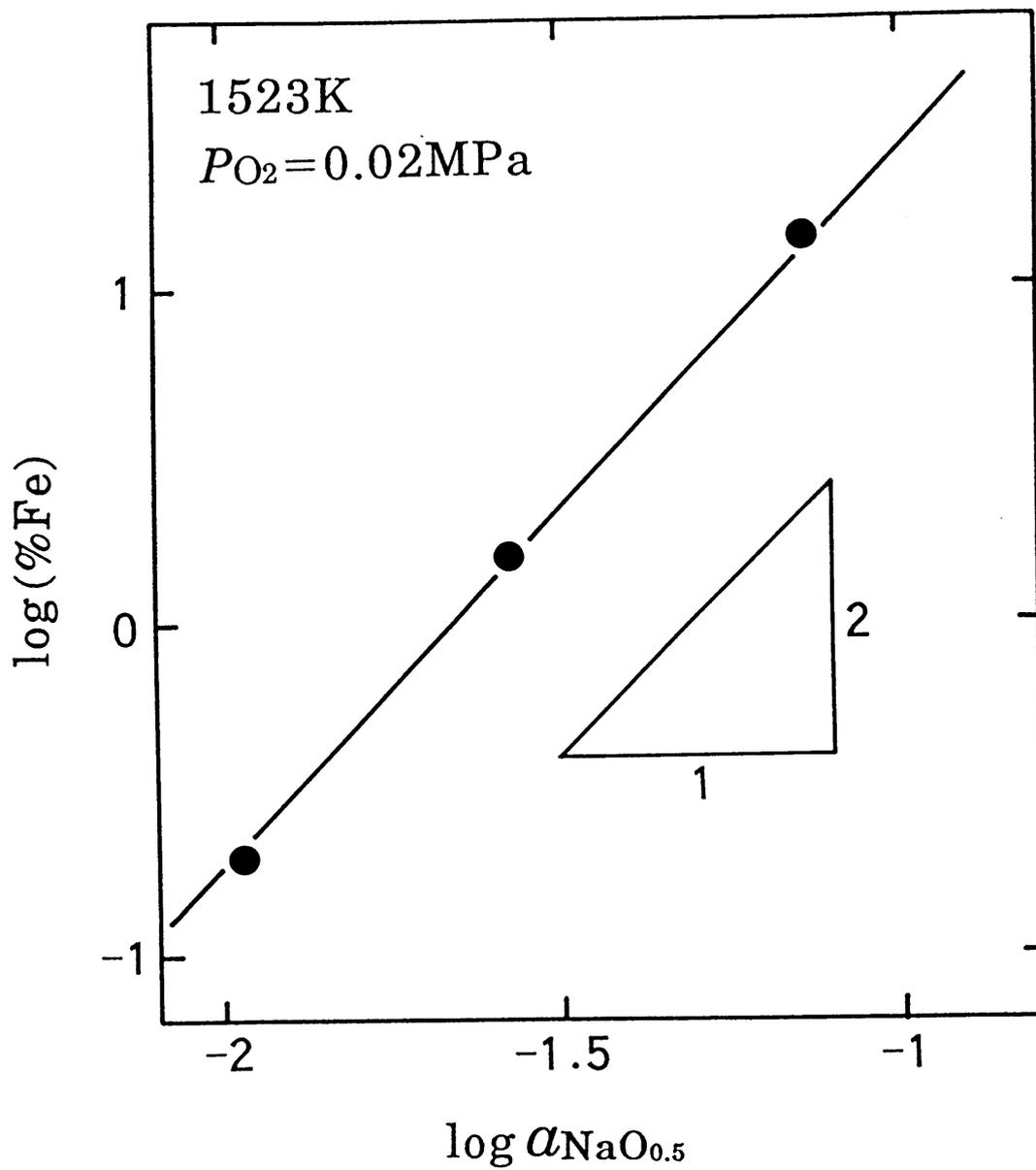


Fig. 6-11 Effect of activity of $NaO_{0.5}(l)$ on the solubility of $NaFeO_2(s)$ at 1523K.

$$K_{(6-6)} = \frac{f_{\text{Na}_3\text{FeO}_3} \cdot (\% \text{Na}_3\text{FeO}_3) \cdot P_{\text{CO}_2}}{a_{\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}^2} \cdot a_{\text{NaFeO}_2}} \quad (6-13)$$

と表すこともできる。前節の活量測定の結果より、 $a_{\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}}$ はほぼ一定とみなすことができるので、先ほどと同様に、 $a_{\text{NaFeO}_2} = 1$ 、 $f_{\text{Na}_3\text{FeO}_3}$ を一定とすると、一定温度では、式(6-13)より次式が得られる。

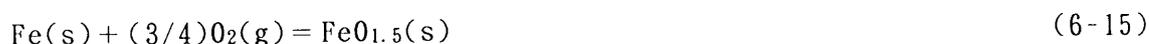
$$\log(\% \text{Fe}) = -\log P_{\text{CO}_2} + \text{const.} \quad (6-14)$$

Fig. 6-8において $\log(\% \text{Fe})$ と $\log P_{\text{CO}_2}$ との間に勾配が -1 の直線関係が存在することは、このことによる。

第 6 - 4 節 固液共存領域の $\text{FeO}_{1.5}(\text{s})$ の活量

前節で、固液共存の範囲が明かとなったので、本系スラグの $\text{FeO}_{1.5}$ の活量を固液共存領域と均一液相領域にわけて決定する。本節では、固液共存領域の $\text{FeO}_{1.5}$ の活量を決定する。 $\text{FeO}_{1.5}$ の活量を決定するためには、次の2つの方法が考えられる。

(i) 本系スラグ-溶銅間の分配平衡実験の結果から、次の反応の平衡関係より決定する方法。



(ii) 第 6 - 2 節の $\text{NaO}_{0.5}$ の活量測定の結果から、次の反応の平衡を利用して決定する方法。



(i) の方法により、 $\text{FeO}_{1.5}$ の活量を求めるためには、 Cu-O-Fe 合金に関する熱力学的データが必要であるが、そのうちの1つである、溶銅中の Fe -酸素間の相互作用係数 $\varepsilon_{\text{O}}^{\text{Fe}}$ の値は、 Fig. 6-12 に示されるように、その絶対値が大きい上に、研究者により報告値に大きな相違が認められる⁽⁹⁾⁻⁽¹⁶⁾。したがって、(i) の方法では、 $\text{FeO}_{1.5}$ の活量を決定できない。そこで、(ii) の方法を採用することにした。また、本節の結果を用いれば、 $\varepsilon_{\text{O}}^{\text{Fe}}$ の値を決定することができ、これについては次節で述べる。

ただし、(ii) の方法を採用する場合でも、式(6-16)の標準自由エネルギー変化 ΔG° の報告値にばらつきがあるので⁽³⁾⁽⁵⁾⁽¹⁷⁾、まず、起電力法により ΔG° を決定した。

6 - 4 - 1 $\text{NaFeO}_2(\text{s})$ の標準生成自由エネルギー

(1) $\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-FeO}_{1.5}$ 三成分系状態図

$\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-FeO}_{1.5}$ 三成分系に関する状態図を Fig. 6-13 に示す。Thery⁽¹⁸⁾ によると、1033~1373K の温度範囲において $\text{FeO}_{1.5}$ ($N=0$ に相当する) と NaFeO_2 ($N=0.5$) の間に中間化合物 $\text{Na}_{10}\text{Fe}_{16}\text{O}_{29}$ が存在する (Fig. 6-13(a))。ただし、その中間化合物は、 $\text{Na}_{10}\text{Fe}_{16}\text{O}_{29}$ ($N=0.385$) の他にも、この状態図には示されていないが、 $\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_9$ ($N=0.375$) も報告されている⁽¹⁹⁾⁻⁽²²⁾。この2相は、組成が接近して

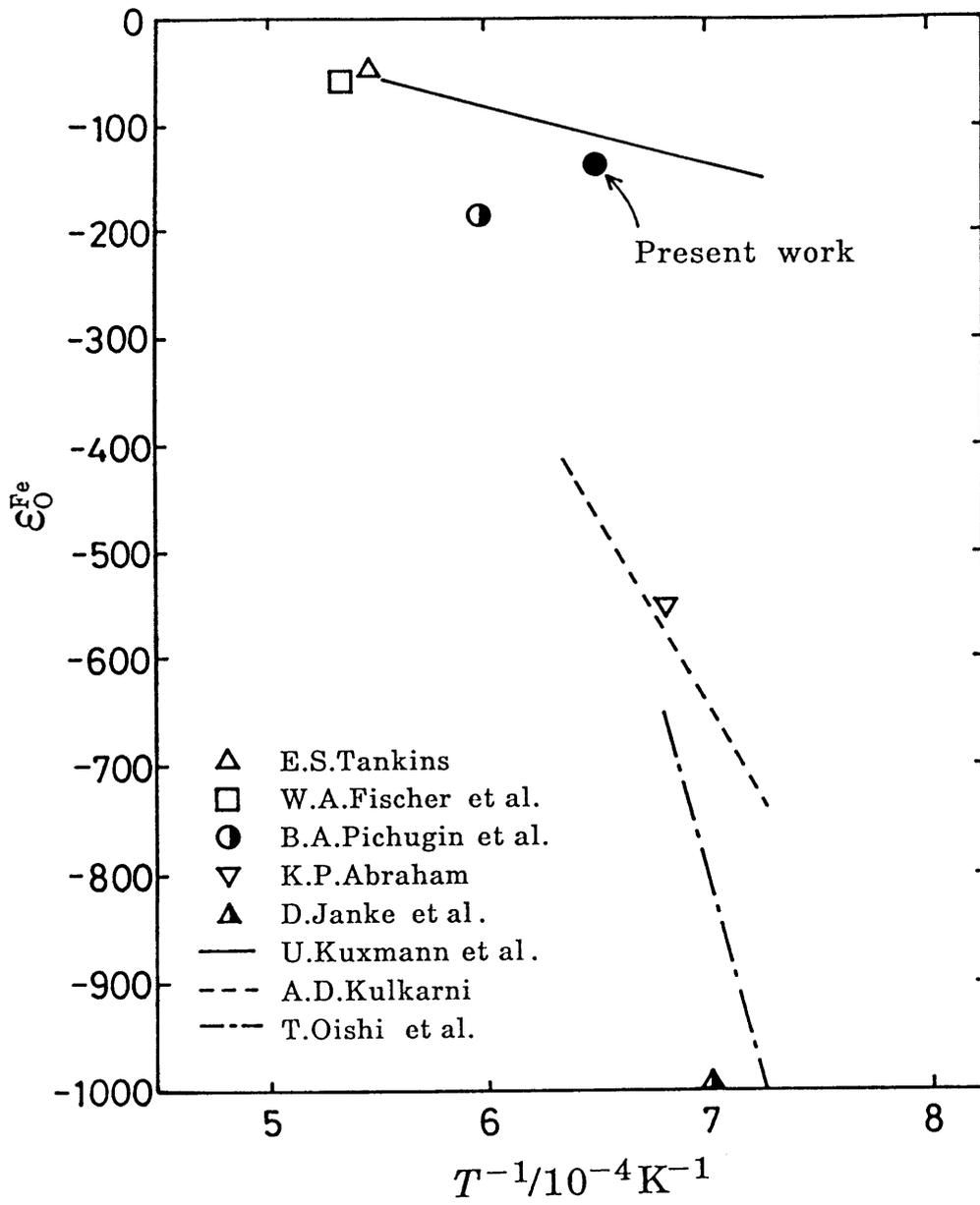


Fig. 6-12 Comparison of the interaction parameter ϵ_{O}^{Fe} in molten copper.

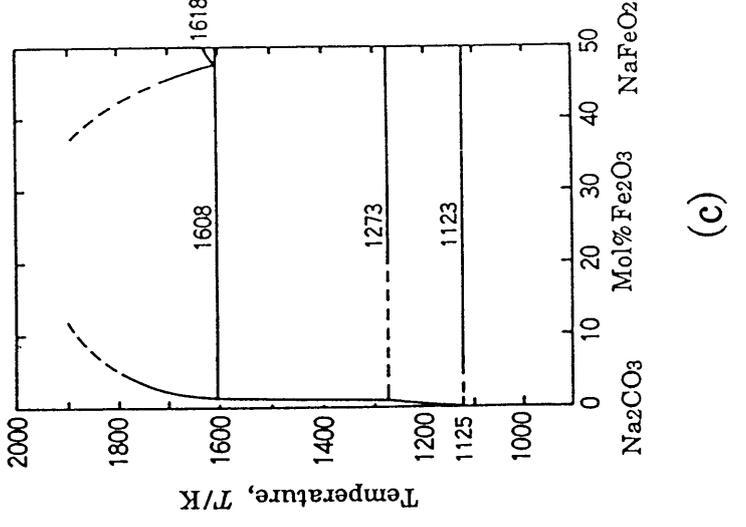
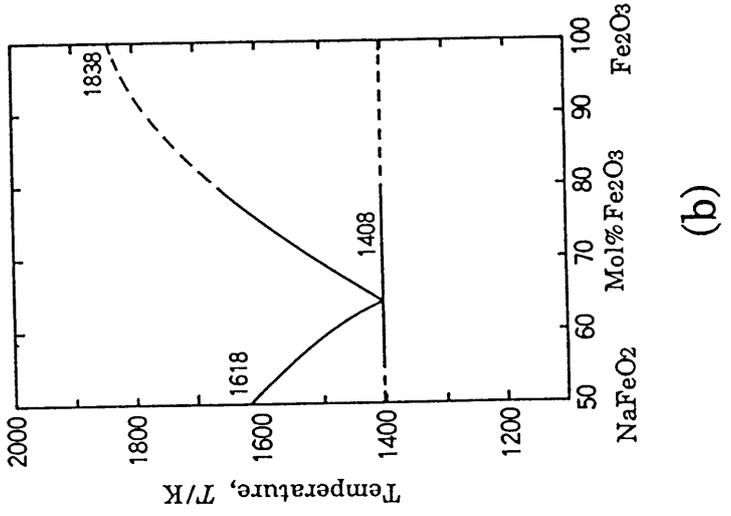
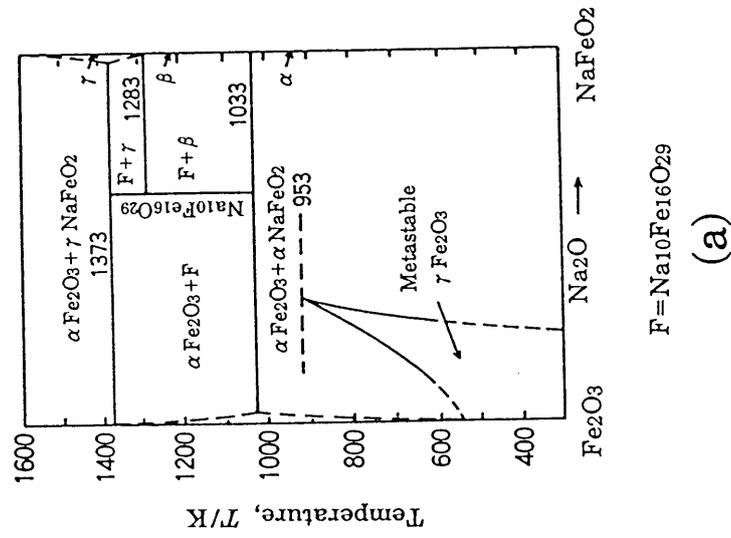


Fig. 6-13 Partial phase diagrams of (a) the $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ system⁽¹⁸⁾, (b) the $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ system⁽⁴⁾ and (c) the $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ system⁽⁴⁾.

おり、X線のピークもよく似ていることから、同一のものであると考えた。そこで、中間化合物がどちらの組成であるか確認するために $N=0.375$ および 0.385 の組成の試料を調製し、X線回折に供した。

X線回折の結果の一部をFig. 6-14に示す。 $N=0.375$ のピークは、X線回折のデータに報告されている $\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_9$ のピークに一致した。一方、 $N=0.385$ のピークには、 $\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_9$ のピークに加えて、 NaFeO_2 に相当するピークも認められた。したがって、 $N=0.375$ に調製したスラグが、中間化合物に相当する組成であると考えられる。このことから、 $\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_9$ を中間化合物と決定した。

$\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_9$ ($N=0.375$)の安定領域や $\text{FeO}_{1.5}$ ($N=0$)と NaFeO_2 ($N=0.5$)の共晶反応については、確立されていないが、この3つの状態図を1つにまとめるとFig. 6-15のようになると推測される。ただし、図中、 NaFeO_2 の相変態点は、次に述べる本研究の起電力測定の結果も考慮に入れて決定した。

(2) 測定原理

Fig. 6-15において① ($N=0.25$)あるいは② ($N=0.33$)で示される領域では、次の反応、



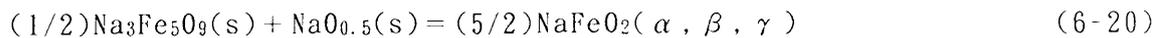
の平衡関係、

$$\Delta G^\circ_{(6-17)} = -RT \ln \frac{a_{\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_9}^{1/3}}{a_{\text{FeO}_{1.5}}^{5/3} \cdot a_{\text{NaO}_{0.5}}} \quad (6-18)$$

が成立する。すなわち、①および②の領域では、 $\text{FeO}_{1.5}$ および $\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_9$ の両固相が純粋な状態で平衡しており、 $a_{\text{FeO}_{1.5}} = 1$ 、 $a_{\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_9} = 1$ とおけるので、式(6-18)は、

$$\Delta G^\circ_{(6-17)} = RT \ln a_{\text{NaO}_{0.5}} \quad (6-19)$$

となる。また、同図中、③ ($N=0.45$)で示される領域では、 $\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_9$ と NaFeO_2 の両固相が平衡しているので、



$$\Delta G^\circ_{(6-20)} = -RT \ln \frac{a_{\text{NaFeO}_2}^{5/2}}{a_{\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_9}^{1/2} \cdot a_{\text{NaO}_{0.5}}} \quad (6-21)$$

$$= RT \ln a_{\text{NaO}_{0.5}} \quad (6-22)$$

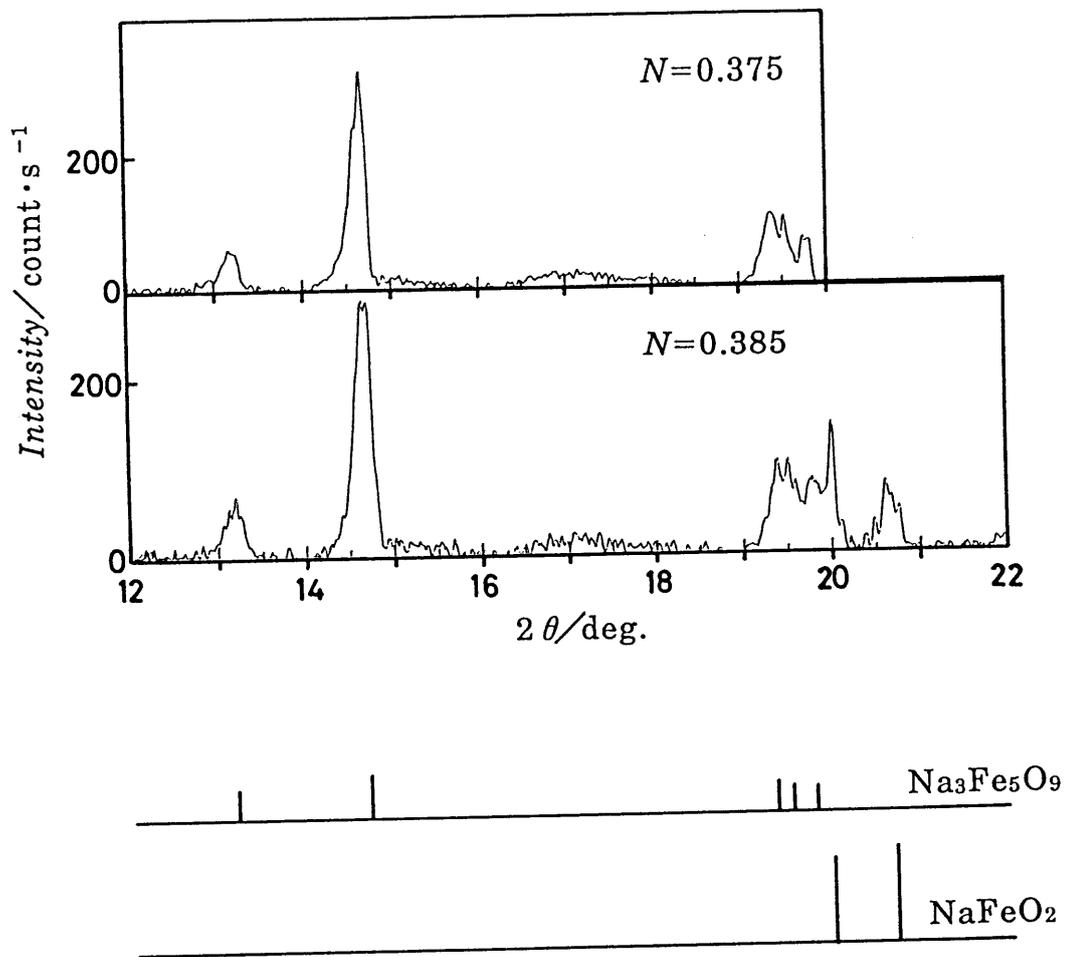


Fig. 6-14 X-ray diffraction pattern of the specimen.

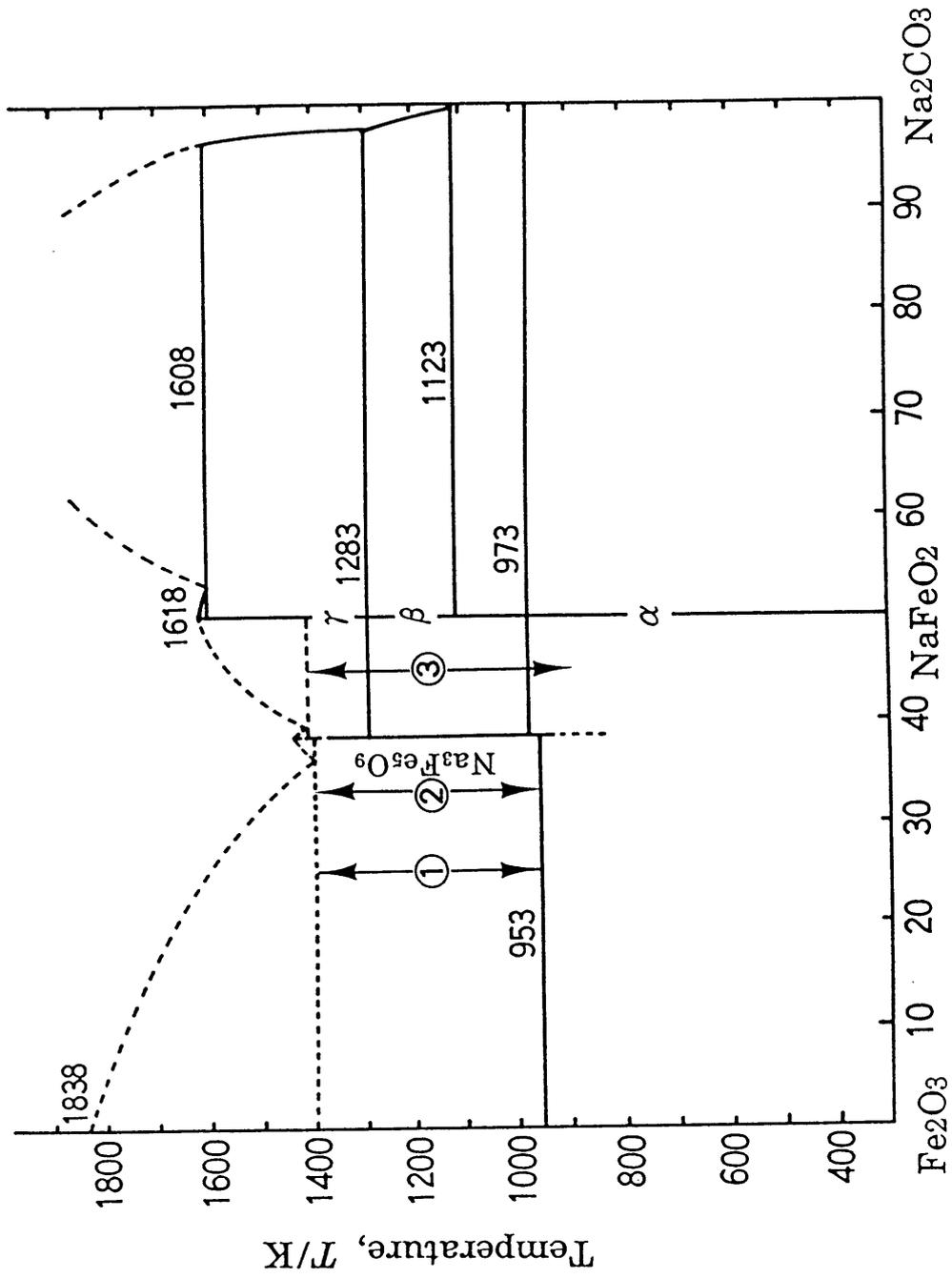
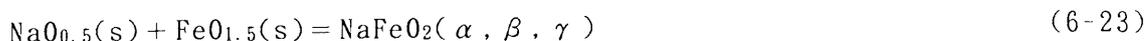


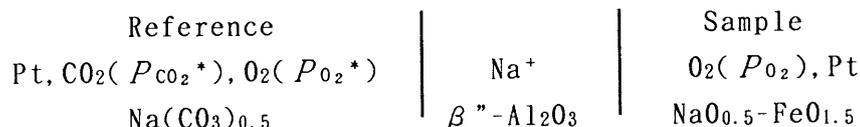
Fig. 6-15 Phase diagram of the Na_2CO_3 - Fe_2O_3 system.

となる。このように、 $\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_9$ と $\text{FeO}_{1.5}$ が平衡する領域および $\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_9$ と NaFeO_2 が平衡する領域で $a_{\text{NaO}_{0.5}}$ を測定すれば、両反応式の ΔG° を決定することができ、これらを組み合わせれば、



の反応の ΔG° を決定することができる。

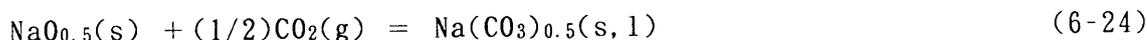
本研究では、上記の領域で $a_{\text{NaO}_{0.5}}$ を測定するために、 β'' -アルミナを介して、下記のような電池を構成した。参照極側には純粋な Na_2CO_3 を用いた。



この電池の原理は第6-2節と同じである。電池の起電力を E 、絶対温度を T で表すと試料中の $\text{NaO}_{0.5}$ の活量 $a_{\text{NaO}_{0.5}}$ は次式で表される。

$$\ln a_{\text{NaO}_{0.5}} = -FE/(RT) + \ln a_{\text{NaO}_{0.5}}^* + (1/4)\ln(p_{\text{O}_2}/p_{\text{O}_2}^*) \quad (6-1)$$

ここで、参照極側の $\text{NaO}_{0.5}$ の活量 $a_{\text{NaO}_{0.5}}^*$ の決定には、次の式を用いた。



$$\Delta G^\circ_{(6-24)}/J = -161000 - 8.29 T \ln T + 129.7 T^{(3)} \quad (900 \sim 1123\text{K}) \quad (6-25)$$

$$\Delta G^\circ_{(6-24)}/J = -124400 + 10.33 T \ln T - 33.62 T^{(3)} \quad (1123 \sim 1405\text{K}) \quad (6-26)$$

式(6-25)および(6-26)において、 $a_{\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{s}, 1)} = 1$ とおき、 P_{CO_2} を規定した条件で実験を行うことにより、 $a_{\text{NaO}_{0.5}}^*$ を決定できる。

(3) 試料の調製

443Kで1.21Ms(14d)以上乾燥させた特級試薬の Na_2CO_3 と Fe_2O_3 を使用した。これらをよくすりつぶした後、所定のモル比に秤量した。充分混合した後、アルミナタンマン管に詰め、Air雰囲気の下、1273Kで520ks(6d)保持して Na_2CO_3 と Fe_2O_3 の反応を十分に進行させた後、Heガスを噴射して急冷した。

(4) 実験装置および手順

実験装置の構造をFig.6-16に示す。試料を入れた β'' -アルミナの一端閉管(日本特殊陶業製、 $\phi 16 \times \phi 13 \times 120\text{mm}$)を $\phi 13 \times \phi 9\text{mm}$ のアルミナ管にアルミナセメントで接着、固定した。この内部に挿入した $\phi 6 \times \phi 4\text{mm}$ のアルミナ管の先にア

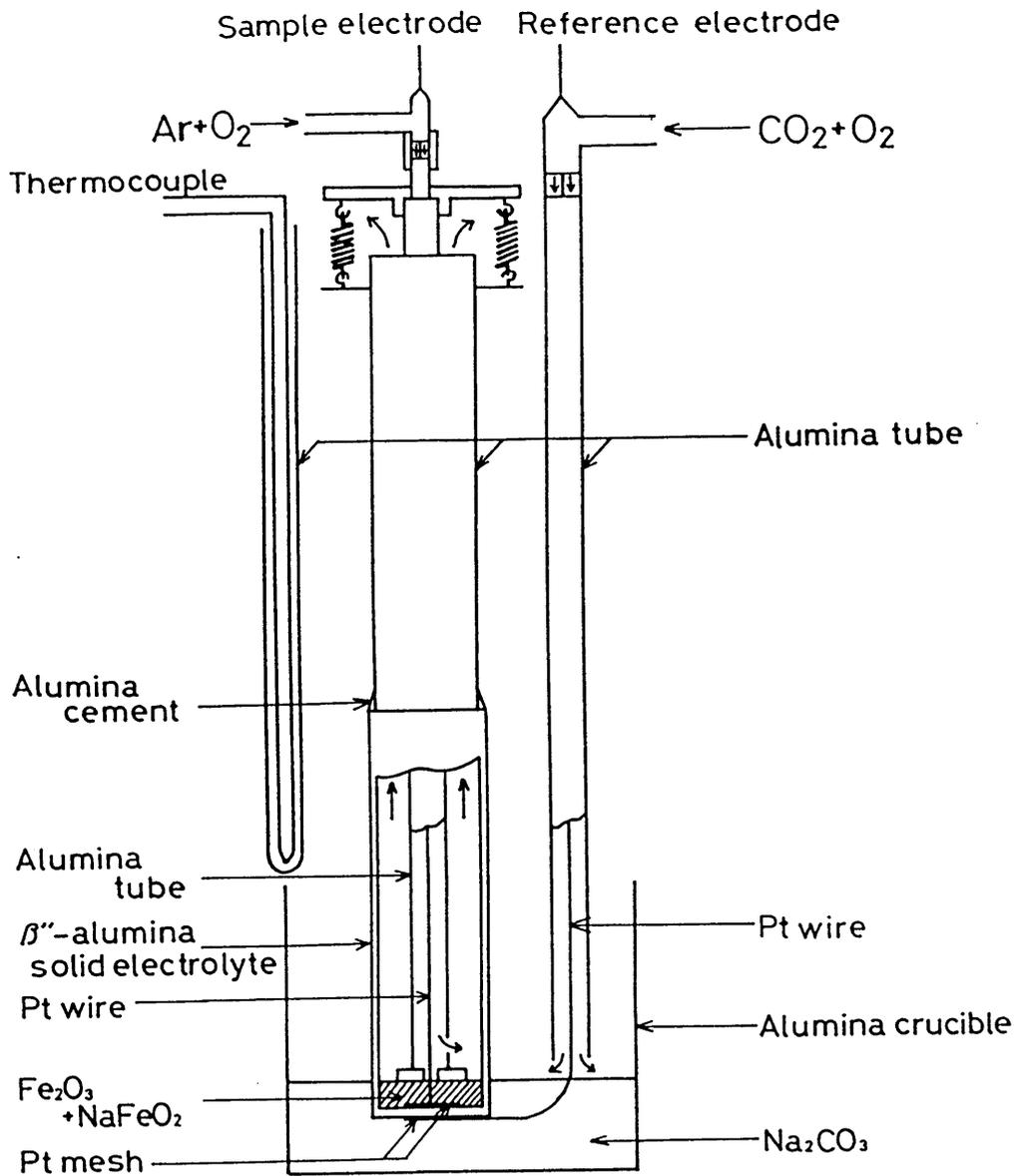


Fig. 6-16 Schematic diagram of the galvanic cell to determine the activity of $\text{NaO}_{0.5}(\text{s})$ in the $\text{NaFeO}_2 + \text{FeO}_{1.5}$ mixture.

ルミナボタン(2つ穴, $\phi 10 \times \phi 2 \times 2\text{mm}$)を接着し, これに $\phi 0.5\text{mm}$ のPt線を通し, その下端に10mm角のPtメッシュを接続して, Pt試料電極とした. 参照極についても, $\phi 0.5\text{mm}$ のPt線の下端に20mm角のPtメッシュを接続して電極とした. 両Pt電極共 β -アルミナに直接接触するように配して, さらにスプリングで押さえつけた. 炉には複ラ管型SiC炉を使用して炉電源からの誘導の影響を防止し, PID方式の温度調節器を用いて炉均熱部の温度を $\pm 0.5\text{K}$ 以内に制御した. 所定の温度にて, 電池の起電力をデジタルマルチメーター(タケダ理研, TR6843, 入力抵抗 $100\text{M}\Omega$ 以上)で測定した.

起電力の測定は, 初期配合組成 $N_0 = 0.33$ の試料については, 参照極側に $P_{\text{CO}_2} = 0.0195\text{MPa}$ の $\text{O}_2 + \text{CO}_2$ 混合ガスを流量 74.5Nml/min ($1.24 \times 10^{-6}\text{Nm}^3/\text{s}$)で供給し, $N_0 = 0.25, 0.45$ の試料については参照極側に $P_{\text{CO}_2} = 0.08\text{MPa}$ の $\text{O}_2 + \text{CO}_2$ 混合ガスを流量 300Nml/min ($5 \times 10^{-6}\text{Nm}^3/\text{s}$)で供給した. 測定は, $823 \sim 1473\text{K}$ の温度範囲で行った. いずれも試料極側には, $\text{Ar}-20.1\%\text{O}_2$ 混合ガスを流量 60Nml/min ($1 \times 10^{-6}\text{Nm}^3/\text{s}$)で供給した.

β -アルミナは使用した試料に対して極めて安定で侵食は認められず, 1.3Ms (15d)以上にわたって起電力の測定が可能であった.

(5) 実験結果および考察

起電力と温度の関係をFig. 6-17に示す. 白抜きの点は昇温法により, 黒塗りの点は降温法により測定した値である. 両者はよく一致しており, 再現性は良好であった. 起電力から計算した $R T \ln a_{\text{NaO}_{0.5}}(s)$ と温度の関係をFig. 6-18に示す. $N_0 = 0.25$ および 0.33 で測定した結果は, 参照極側を異なる $P_{\text{CO}_2}^*$ および $P_{\text{O}_2}^*$ に制御したため, 起電力の値は異なるが, 活量に換算すると同一の値を示すことがわかる. $N_0 = 0.25$ および 0.33 の試料の測定結果は1本の直線で表されるが, $N_0 = 0.45$ の試料の測定結果には, 2つの屈折点があり, 3つの直線領域からなることがわかる.

$N_0 = 0.45$ と $N_0 = 0.25$ および 0.33 の測定結果との間には 1423K 以下で明らかな差が認められる. これは, この温度範囲では中間化合物($\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_9$)が存在していることを示している. また, $N_0 = 0.45$ の測定結果にみられる3つの直線領域は, それぞれ NaFeO_2 の α , β , γ 相の安定領域に相当しているものと推測される. な

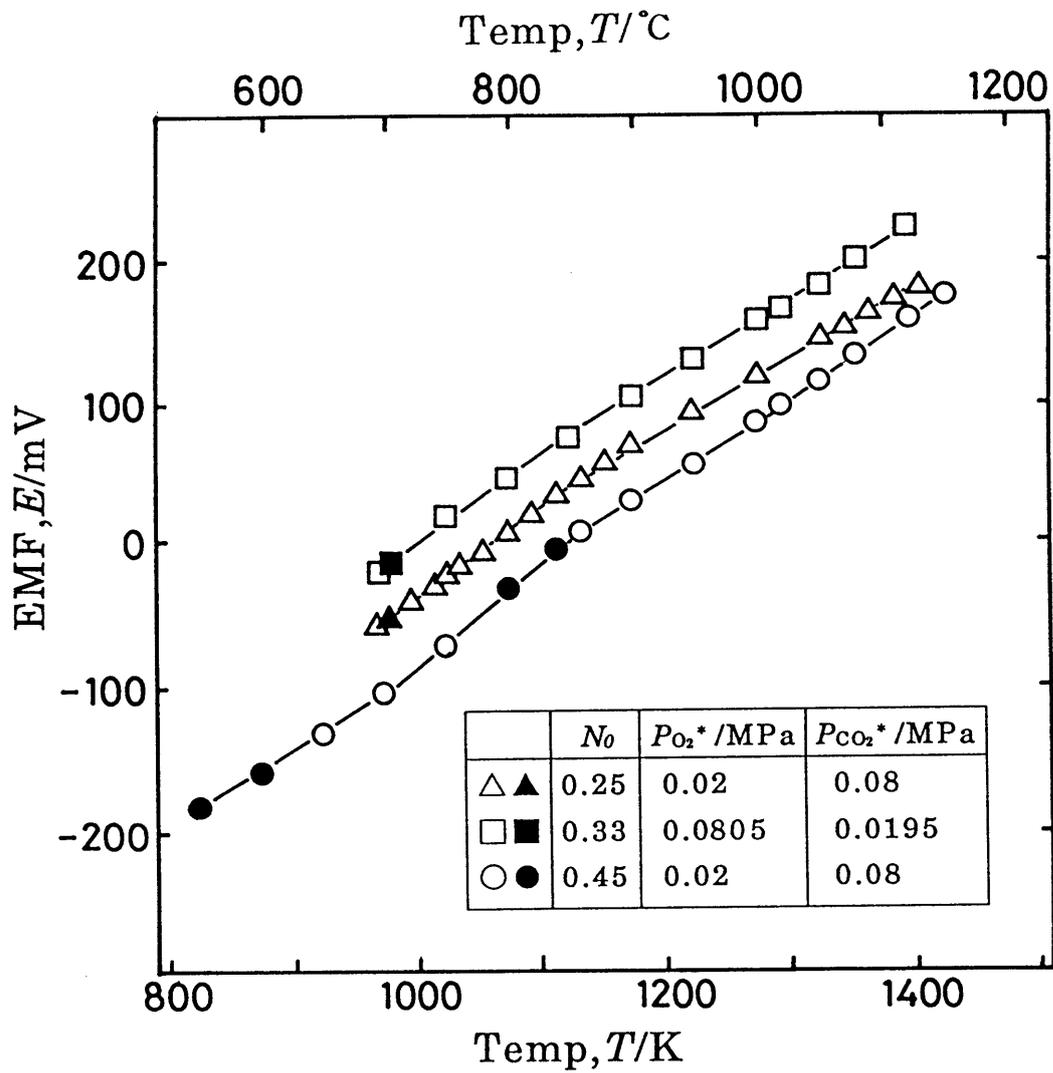


Fig. 6-17 Measured EMF values as a function of temperature.

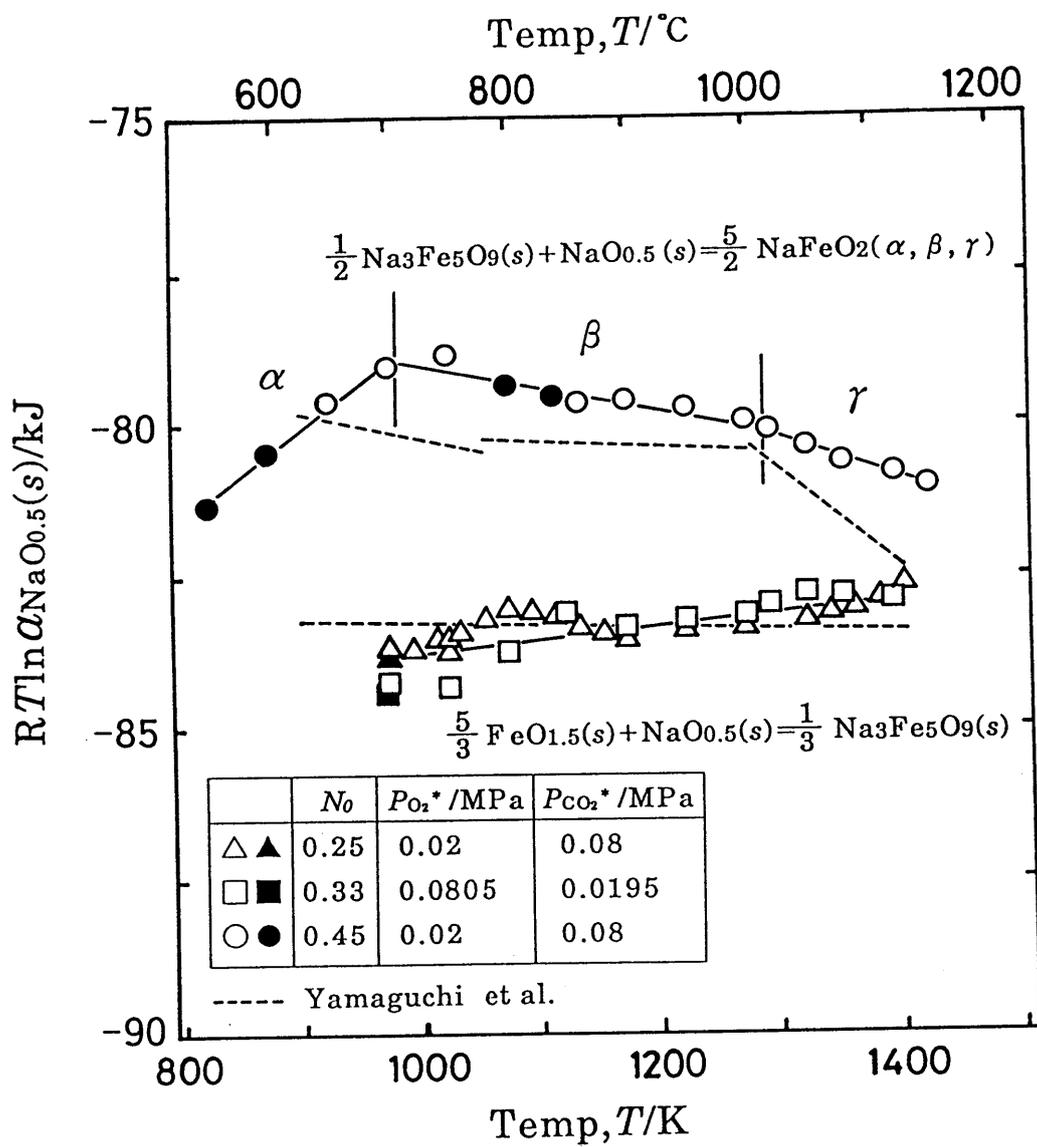
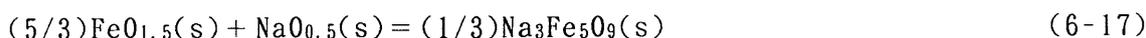


Fig. 6-18 Relation between $RT \ln a_{\text{NaO}_{0.5}(\text{s})}$ and temperature.

お、1423Kを越える温度範囲では起電力がこの直線から大きく逸脱するようになったため測定を断念した。炉冷後、観察したところ試料が融解していたことがわかった。

Fig. 6-18に示した $R T \ln a_{\text{NaO}_{0.5}(\text{s})}$ の値は、前述のように、それぞれ次の反応の ΔG° に相当する。

$N_0 = 0.25$ と 0.33 では、



$$\begin{aligned} \Delta G^\circ_{(6-17)}/\text{J} &= R T \ln a_{\text{NaO}_{0.5}} \\ &= -85950 + 2.20 T \quad (973 \sim 1403\text{K}) \end{aligned} \quad (6-27)$$

$N_0 = 0.45$ では、



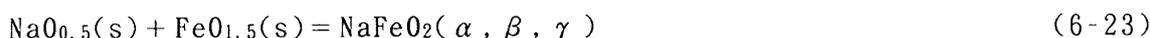
$$\begin{aligned} \Delta G^\circ_{(6-20)}/\text{J} &= R T \ln a_{\text{NaO}_{0.5}} \\ &= -93950 + 15.40 T \quad (\alpha, 823 \sim 973\text{K}) \end{aligned} \quad (6-28)$$

$$= -75200 - 3.82 T \quad (\beta, 973 \sim 1283\text{K}) \quad (6-29)$$

$$= -71300 - 6.88 T \quad (\gamma, 1283 \sim 1423\text{K}) \quad (6-30)$$

Yamaguchiら⁽¹⁷⁾は、 β -アルミナを用いて本系の $N = 0.30, 0.32, 0.435$ に相当する組成で $\text{NaO}_{0.5}$ の活量測定を行っており、その結果をFig. 6-18に破線で示した。本研究の結果と比較すると、 $R T \ln a_{\text{NaO}_{0.5}(\text{s})}$ の差は最大3kJである。

式(6-17)と式(6-20)を組み合わせるにより、式(6-23)の反応の ΔG° を決定した。



$$\Delta G^\circ_{(6-23)}/\text{J} = -89150 + 7.48 T \quad (\alpha, 823 \sim 973\text{K}) \quad (6-31)$$

$$\Delta G^\circ_{(6-23)}/\text{J} = -81650 - 0.21 T \quad (\beta, 973 \sim 1283\text{K}) \quad (6-32)$$

$$\Delta G^\circ_{(6-23)}/\text{J} = -80100 - 1.43 T \quad (\gamma, 1283 \sim 1423\text{K}) \quad (6-33)$$

6-4-2 固液共存領域の $\text{FeO}_{1.5}(\text{s})$ の活量

6-4-1 で決定した次の反応、



$$\Delta G^\circ_{(6-23)}/\text{J} = -80100 - 1.43 T \quad (\gamma, 1283 \sim 1423\text{K}) \quad (6-33)$$

と $\text{NaO}_{0.5}$ の融解反応、

$$\text{NaO}_{0.5}(\text{s}) = \text{NaO}_{0.5}(\text{l}) \quad (6-34)$$

$$\Delta G^{\circ}_{(6-34)}/\text{J} = 34940 + 10.33 T \ln T - 99.75 T^{(3)} \quad (6-35)$$

を組み合わせると,



$$\Delta G^{\circ}_{(6-36)}/\text{J} = -115000 - 10.33 T \ln T + 98.32 T \quad (\gamma, 1283 \sim 1423\text{K}) \quad (6-37)$$

が得られ, この平衡関係より,

$$a_{\text{FeO}_{1.5}} = a_{\text{NaFeO}_2} / (K_{(6-36)} \cdot a_{\text{NaO}_{0.5}}) \quad (6-38)$$

を得る. ここで, $K_{(6-36)}$ は, 式(6-36)の平衡定数である. 固液共存領域では, NaFeO_2 により飽和しているので, $a_{\text{NaFeO}_2} = 1$ とすることができ, 式(6-37)を 1523Kまで外挿して用いると, 第6-2節において決定した $a_{\text{NaO}_{0.5}}$ の結果から, $a_{\text{FeO}_{1.5}}$ を計算することができる. その結果をFig.6-19に示す. 図中, 実線で描かれた曲線は, 第6-3節で決定された溶解度曲線である. この曲線の左側が, 固液共存領域を示し, $a_{\text{FeO}_{1.5}}$ の値は, 各 P_{CO_2} でスラグ組成によらず, 一定値をとる. 溶解度曲線の右側の破線は, 均一液相領域における $a_{\text{FeO}_{1.5}}$ の値を示す. この破線およびプロットについては後述する.

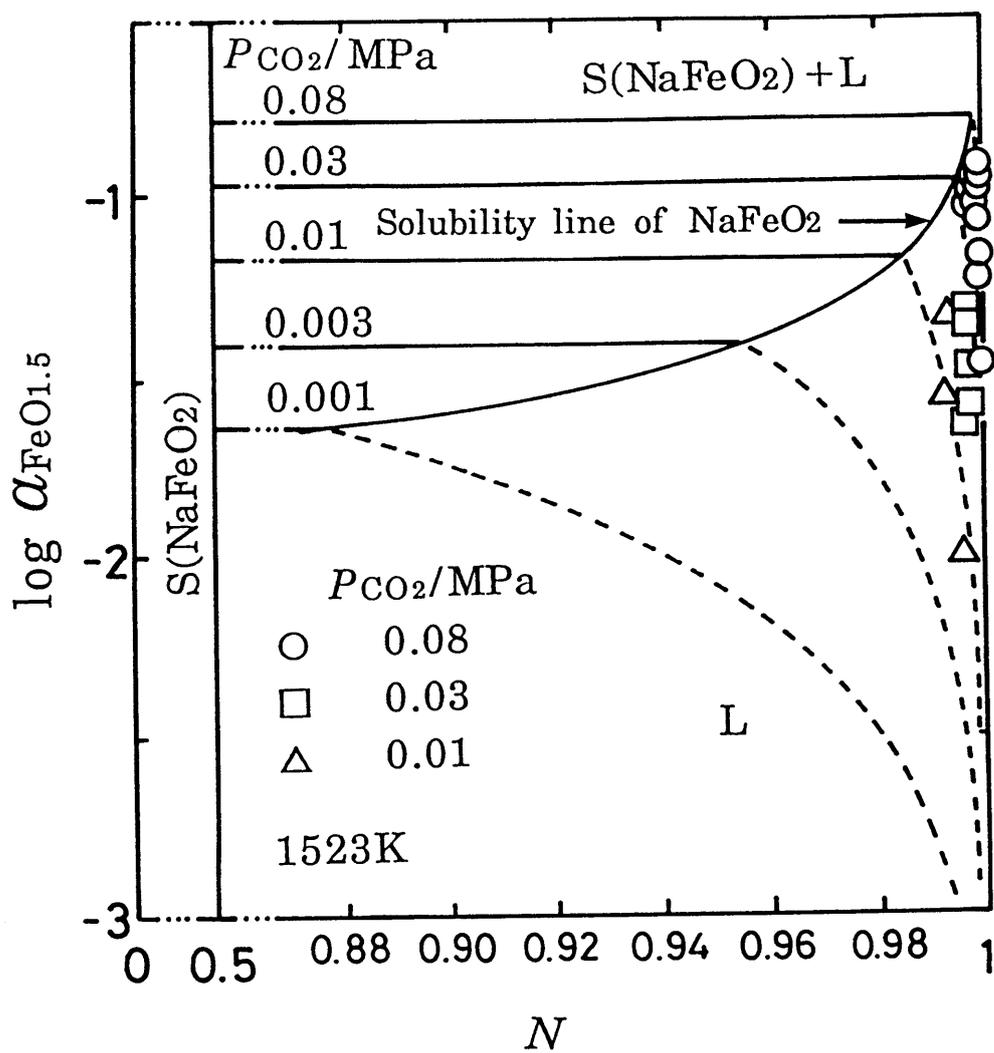


Fig. 6-19 Activity of $FeO_{1.5}(s)$ in $NaO_{0.5}-CO_2-FeO_{1.5}$ slag at 1523K.

第6-5節 溶銅中のFe-酸素間の相互作用係数

前節において固液共存領域のFeO_{1.5}の活量を求めた。次に、均一液相領域のFeO_{1.5}の活量を決定する。分配平衡実験により均一液相領域における活量を評価しようとする場合には、Cu-0-Fe合金に関する熱力学的データが必要である。その中で、溶銅中のFe-酸素間の相互作用係数に関する報告値は、前出のFig.6-12に示したように、その絶対値が大きい上にばらつきも大きい。そこで、本節では、CO₂分圧と酸素分圧をパラメータにして、固液共存スラグ-溶銅間でFeの分配平衡実験を行い、前節で得られたFeO_{1.5}の活量と組み合わせることにより、溶銅中のFe-酸素間の相互作用係数を決定した。

6-5-1 測定原理

スラグ-溶銅間のFeの分配反応は、Feが3価の酸化物としてスラグ中に存在するとすれば、



$$\Delta G^{\circ(6-15)}/\text{J} = -403550 + 123.3 T^{(3)} \quad (1000 \sim 1700\text{K}) \quad (6-39)$$

で表される。溶銅中のFeの無限希薄濃度における活量係数 γ_{Fe° の値⁽²³⁾⁻⁽²⁷⁾をまとめてFig.6-20に示す。A. D. Kulkarniの報告値⁽²³⁾は、より高温における他の報告値とよく一致しているので、ここでは次式で示されるKulkarniの値を用いた。

$$\log \gamma_{\text{Fe}^\circ} = -1.41 + (4430/T)^{(23)} \quad (1373 \sim 1473\text{K}) \quad (6-40)$$

溶銅中の酸素の無限希薄濃度におけるRaoult基準の活量係数 γ_{O° の値については、

$$\log \gamma_{\text{O}^\circ} = 2.028 - (3999/T)^{(28)(29)} \quad (1373 \sim 1673\text{K}) \quad (6-41)$$

を用いた。 γ_{O° は、 $P^\circ (= 101325\text{Pa})$ を標準状態として、

$$(P_{\text{O}_2}/P^\circ)^{1/2} = \gamma_{\text{O}^\circ} \cdot X_{\text{O}} \quad (6-42)$$

のように定義した。ここで、 X_{O} は溶銅中の酸素のモル分率を表す。これらの活量係数を用いると、次の反応の標準自由エネルギー変化は、



$$\begin{aligned} \Delta G^{\circ(6-43)}/\text{J} &= R T \ln \frac{\gamma_{\text{O}^\circ} \cdot M_{\text{Cu}}}{100 \cdot M_{\text{O}}} \\ &= -76580 + 12.01 T \end{aligned} \quad (6-44)$$

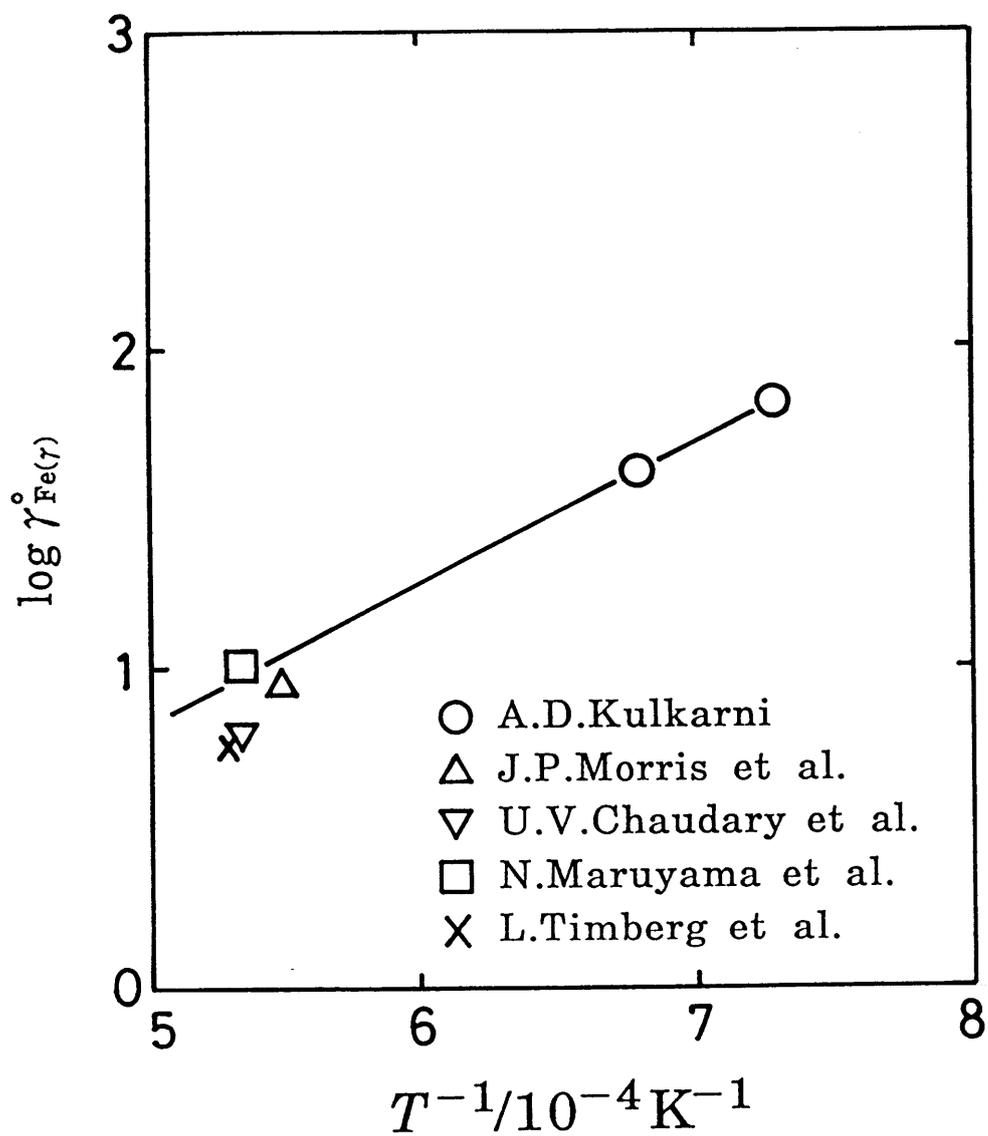


Fig. 6-20 Comparison of the activity coefficient of Fe(γ) at infinite dilution in molten copper.

$$\text{Fe}(s) = \underline{\text{Fe}}(\%, \text{Henry}) \quad (6-45)$$

$$\begin{aligned} \Delta G^{\circ}_{(6-45)}/J &= R T \ln \frac{\gamma_{\text{Fe}}^{\circ} \cdot M_{\text{Cu}}}{100 \cdot M_{\text{Fe}}} \\ &= 84830 - 64.22 T \end{aligned} \quad (6-46)$$

のように計算される。ここで、 M は原子量あるいは分子量を表す。

上式を組み合わせて、式(6-15)のFeとO₂の活量基準を変換すると、

$$\underline{\text{Fe}}(\%, \text{Henry}) + (3/2)\underline{\text{O}}(\%, \text{Henry}) = \text{FeO}_{1.5}(s) \quad (6-47)$$

$$\Delta G^{\circ}_{(6-47)}/J = -747000 + 339.0 T \quad (6-48)$$

が得られる。溶銅中のFe-酸素間の相互作用が1次の相互作用助係数 e によって近似できるとすれば、式(6-47)の平衡関係より、

$$\begin{aligned} \log K_{(6-47)} &= \log a_{\text{FeO}_{1.5}} - (\log [\% \text{Fe}] + e_{\text{Fe}^{\text{F}}} [\% \text{Fe}] + e_{\text{Fe}^{\text{O}}} [\% \text{O}]) \\ &\quad - (3/2) (\log [\% \text{O}] + e_{\text{O}^{\text{O}}} [\% \text{O}] + e_{\text{O}^{\text{F}}} [\% \text{Fe}]) \end{aligned} \quad (6-49)$$

が得られる。溶銅中のFeと酸素の自己相互作用母係数 ϵ は次のように報告されている。

$$\epsilon_{\text{Fe}^{\text{F}}} = 67.2 - (132800/T)^{(14)} \quad (6-50)$$

$$\epsilon_{\text{O}^{\text{O}}} = 14.159 - (31929/T)^{(28)(29)} \quad (6-51)$$

両式からそれぞれFeと酸素の自己相互作用助係数 e を求めると次式を得る。

$$e_{\text{Fe}^{\text{F}}} = 0.3314 - (656.1/T) \quad (6-52)$$

$$e_{\text{O}^{\text{O}}} = 0.2312 - (550.6/T) \quad (6-53)$$

また、 $e_{\text{Fe}^{\text{O}}}$ と $e_{\text{O}^{\text{F}}}$ の関係は、

$$e_{\text{O}^{\text{F}}} = e_{\text{Fe}^{\text{O}}} \times \frac{M_{\text{O}}}{M_{\text{Fe}}} + (0.434 \times 10^{-2}) \times \frac{M_{\text{Fe}} - M_{\text{O}}}{M_{\text{Fe}}} \quad (6-54)$$

で表される。1523Kにおける式(6-52)、(6-53)および(6-54)の値を式(6-49)に代入すると、溶銅中のFe濃度と酸素濃度の関係は、

$$\begin{aligned} \log [\% \text{Fe}] + (3/2) \log [\% \text{O}] - 0.0948 [\% \text{Fe}] - 0.1955 [\% \text{O}] \\ = e_{\text{Fe}^{\text{O}}} (-[\% \text{O}] - 0.429 [\% \text{Fe}]) + \log a_{\text{FeO}_{1.5}} - \log K_{(6-47)} \end{aligned} \quad (6-55)$$

となる。固液共存領域では、温度、CO₂分圧を規定すれば式(6-55)の右辺の

$a_{\text{FeO}_{1.5}} - \log K_{(6-47)}$ はスラグ組成に依存せず、定数となる。したがって、固液共存スラグを用いた分配平衡実験を行い、式(6-55)の左辺の値を縦軸に、右辺第1項の()内の値を横軸にとれば、その勾配から $e_{\text{Fe}^{\text{O}}}$ を決定することができる。

6-5-2 実験装置および手順

分配平衡実験の装置は、第3-4節で説明したものと同様であるが（Fig. 3-19参照）、平衡到達を確認するため次の2つの手順を用いた。

(i) Feをメタル側からスラグ側へ分配させる方法

あらかじめ反応管内をArガスで置換し、金属銅（純度99.99%以上）20gと、初期酸素濃度を制御するために所定量のCu₂Oをいれたアルミナ坩堝をSiC電気炉内にセットした。温度が1523Kで一定になったことを確認して金属Feを投入し、予備溶製してあったNa₂CO₃スラグ5gを投入した。

(ii) Feをスラグ側からメタル側へ分配させる方法

あらかじめ反応管内をArガスで置換し、金属銅20gと固液共存スラグである初期組成 $N_0 = 0.9$ のスラグ5gおよび所定量のCu₂Oをいれたアルミナ坩堝を炉内にセットした。

酸素分圧とCO₂分圧を同時に制御するため、CO、CO₂とArガスを適宜混合したガスを用いて雰囲気調整を行い、CO₂分圧は0.08MPa、酸素分圧は0.00025~0.5Pa、温度は1523Kで測定を行った。採取した銅合金試料については、不活性ガス—インパルス加熱融解法により酸素を一酸化炭素に転化して抽出し、高感度型非分散赤外線検出器で測定する酸素分析装置（堀場製作所、EMGA-650）により、銅中の酸素分析を行うとともに、ICP発光分光法および原子吸光法によりFeを分析した。銅合金試料中のFeを定量するにあたっては、共存するCuの影響を補正するために、6N（99.9999質量%）のCuを用いてFe標準溶液を作成し、分析した。

6-5-3 実験結果および考察

（1）固相(NaFeO₂)の確認

実験後、吹き込み管および坩堝内壁に黒色の固相の付着物が観察された。その付着物を採取してX線回折を行ったところ、NaFeO₂が同定された。このことより、スラグがNaFeO₂により飽和していたことを確認した。

（2）Fe-酸素間の相互作用係数

実験によって求めた溶銅中のFeおよび酸素の平衡濃度[%Fe]および[%O]を用いて、式(6-55),

$$\begin{aligned} & \log[\%Fe] + (3/2)\log[\%O] - 0.0948[\%Fe] - 0.1955[\%O] \\ & = e_{Fe^0}(-[\%O] - 0.429[\%Fe]) + \log Q_{FeO_{1.5}} - \log K^{(6-47)} \end{aligned} \quad (6-55)$$

の左辺の値を計算し、右辺第1項の () 内の値に対してプロットするとFig. 6-21のようになる。黒塗りの点は、式(6-55)の $\log Q_{FeO_{1.5}} - \log K^{(6-47)}$ の値である。この $\log Q_{FeO_{1.5}}$ の値は、固液共存領域で、1523K、 $P_{CO_2} = 0.08\text{MPa}$ における値を用いた (Fig. 6-19参照)。この黒塗りの点を切片の値として固定し、分配平衡実験で得た各プロットを最小自乗法によって直線回帰すると、勾配 (e_{Fe^0}) として、

$$e_{Fe^0} = -2.46 \quad ([\%O] + 0.429[\%Fe] < 0.2) \quad (\text{at } 1523\text{K}) \quad (6-56)$$

を得た。式(6-54)により、 $e_{O^{F^0}}$ は、

$$e_{O^{F^0}} = -0.701 \quad (\text{at } 1523\text{K}) \quad (6-57)$$

となり、また、 ε_{Fe^0} が次の関係から求められる。

$$\begin{aligned} \varepsilon_{Fe^0} &= 230 e_{Fe^0} \times \frac{M_0}{M_{Cu}} + \frac{M_{Cu} - M_0}{M_{Cu}} \\ &= -141 (= \varepsilon_{O^{F^0}}) \quad (\text{at } 1523\text{K}) \end{aligned} \quad (6-58)$$

式(6-58)の値と他の報告値との比較をFig. 6-12に示す。本実験結果はKuxmannらの値⁽¹⁴⁾とよく一致していることがわかる。

第6-3節において、 $P_{O_2} = 0.005\text{Pa}$ の条件では、スラグ中に2価のFeはほとんど存在しないことを報告したが、Fig. 6-21には $P_{O_2} = 0.00025\text{Pa}$ という低い酸素分圧で行った分配平衡実験による値も含まれており、2価のFeの存在が考えられる。しかし、第6-7節で考察するようにこの低い酸素分圧においても、スラグ中のFeは3価で存在していると考えられる。

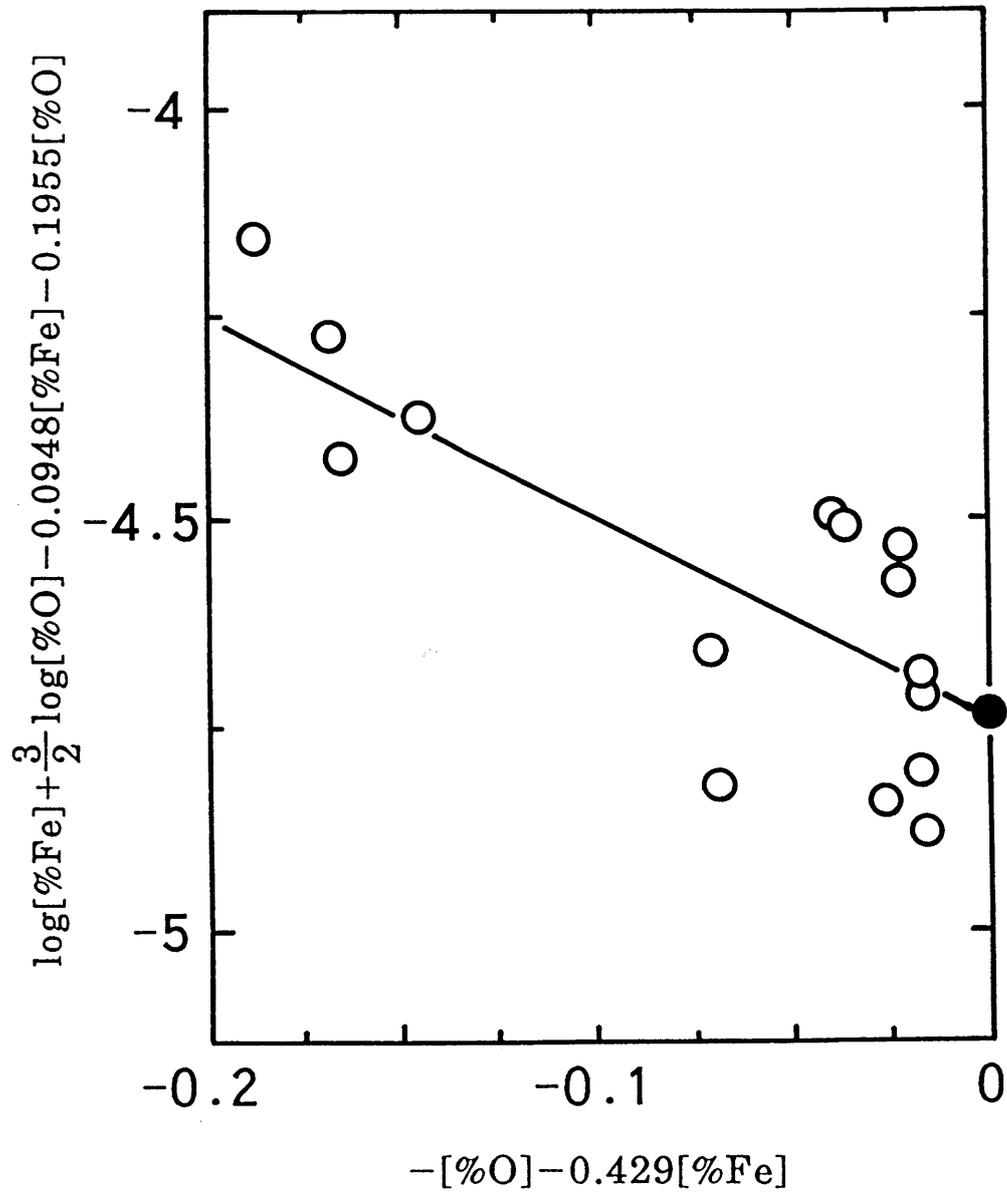


Fig. 6-21 Determination of the interaction parameter e_{Fe}^O in molten copper at 1523K.

第 6 - 6 節 均一液相領域の活量

この節では、本系スラグおよびCu-0-Fe合金についてこれまで得られたデータを用いて、均一液相領域におけるFe_{0.5}およびNa_{0.5}の活量を推算する方法について説明する。

6 - 6 - 1 均一液相領域のFe_{0.5}(s)の活量係数

均一液相領域におけるFe_{0.5}の活量を評価するために、均一液相スラグを用いて分配平衡実験を行った。

実験装置および手順は、第 3 - 4 節と同様である (Fig. 3-19参照)。ただし、スラグ中のFe濃度が液相線組成を越えないように添加するFeの量を調整した。実験は、1523K、 $P_{CO_2} = 0.08, 0.03$ および0.01MPaについて行った。

スラグ-溶銅間のFeの分配反応は、



$$\Delta G^\circ_{(6-15)}/J = -403550 + 123.3 T^{(3)} \quad (6-39)$$

により表され、その平衡関係から $a_{FeO_{1.5}}$ は、

$$a_{FeO_{1.5}(s)} = K_{(6-15)} \cdot \gamma_{Fe} \cdot X_{Fe} \cdot p_{O_2}^{3/4} \quad (6-59)$$

により求められる。ここで、 $K_{(6-15)}$ は式(6-15)の平衡定数を表し、反応の標準自由エネルギー変化 $\Delta G^\circ_{(6-15)}$ から計算で求められる。 X_{Fe} と γ_{Fe} はそれぞれ溶銅中のFeのモル分率およびRaoult基準の活量係数を表す。 $a_{FeO_{1.5}(s)}$ を算出する際に用いた熱力学データをTable 6-1に示す。 p_{O_2} は、

$$p_{O_2}^{1/2} = (P_{O_2}/P^\circ)^{1/2} = \gamma_O \cdot X_O$$

の関係より、銅中の酸素濃度から計算できる。ここで、 P_{O_2} は、スラグ-溶銅界面の酸素分圧を表す。

Fe_{0.5}の活量係数 $\gamma_{FeO_{1.5}}$ は、

$$\gamma_{FeO_{1.5}} = a_{FeO_{1.5}} / X_{FeO_{1.5}} \quad (6-60)$$

で与えられる。均一液相領域における $a_{FeO_{1.5}}$ の値より、 $\gamma_{FeO_{1.5}}$ と $X_{FeO_{1.5}}$ の関係を両対数グラフにプロットするとFig. 6-22となる。図中、白抜きのプロットは分配平衡実験による実測値で、黒塗りの点は、飽和組成における値を示す。

飽和組成における $\gamma_{FeO_{1.5}}$ の値 $\gamma_{FeO_{1.5}(sat.)}$ は、次のようにして求めた。飽和組

Table 6-1 Thermodynamic data used in calculations.

Activity coefficients and interaction parameters		
	Temp. range	Ref.
$\log \gamma_{\text{O}^\circ} = (-3999/T) + 2.03$	1373-1673K	(28)(29)
$\log \gamma_{\text{Fe(s)}^\circ} = (4430/T) - 1.41$	1373-1473K	(23)
$\varepsilon_{\text{O}^\circ} = (-31929/T) + 14.157$	1373-1673K	(28)(29)
$\varepsilon_{\text{Fe}^\circ} = (-132800/T) + 67.2$	1473-1873K	(14)
$\varepsilon_{\text{Fe}^\circ} = -141$	1523K	P. W.

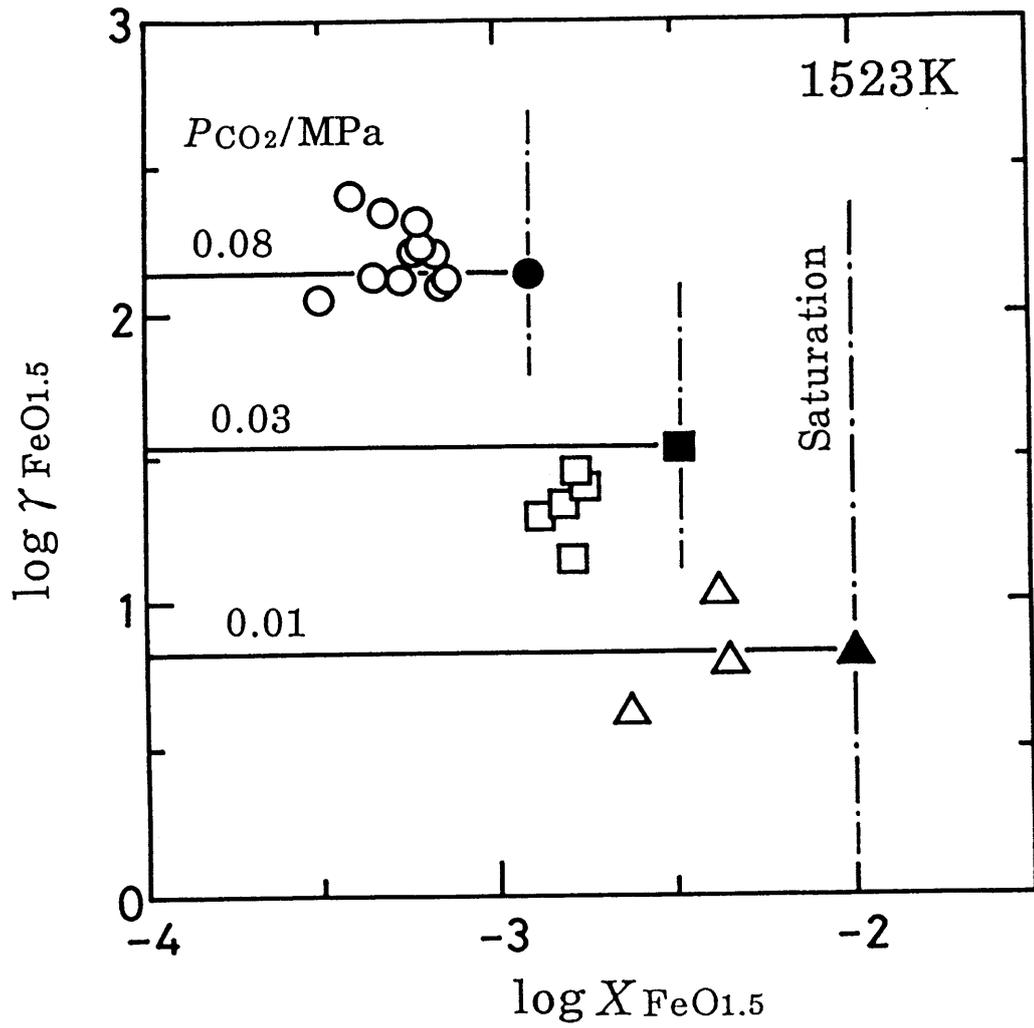


Fig. 6-22 Activity coefficient of $FeO_{1.5}(s)$ in $NaO_{0.5}-CO_2-FeO_{1.5}$ melt at 1523K.

成における $a_{\text{FeO}_{1.5}(\text{sat.})}$ の値には、固液共存領域の活量の値を用い（Fig. 6-19 参照）、飽和組成に相当するスラグ組成を $N_{\text{sat.}}$ ($X_{\text{FeO}_{1.5}(\text{sat.})}$) とすると、

$\gamma_{\text{FeO}_{1.5}(\text{sat.})}$ は、

$$\gamma_{\text{FeO}_{1.5}(\text{sat.})} = a_{\text{FeO}_{1.5}(\text{sat.})} / X_{\text{FeO}_{1.5}(\text{sat.})} \quad (6-61)$$

から求められる。同図より、分配平衡実験により求めた均一液相中の $\gamma_{\text{FeO}_{1.5}}$ は、 $\gamma_{\text{FeO}_{1.5}(\text{sat.})}$ に等しく、 CO_2 分圧が一定であれば組成に依存せず、ほぼ一定の値をとることがわかる。すなわち、均一液相領域では Henry 則が成立しているとみなすことができる。

ただし、この結果は、スラグ成分のとり方によって異なる傾向を示す。スラグ成分を $\text{Na}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 三成分系にとった場合の Fe_2O_3 の活量係数 $\gamma_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ について Fig. 6-22 と同様の関係を Fig. 6-23 に示す。この場合は、 $\gamma_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ に明かなスラグ組成依存性が見られる。すなわち、スラグ中で酸化鉄の濃度が希薄になったとき、成分を Fe_2O_3 でとると、Henry の法則が成立せず、不合理を生じる。

同様の実験事実は、矢澤ら⁽³⁰⁾⁽³¹⁾による、カルシウムフェライトスラグ-溶銅間の Ag, Cu, As, Sb および Bi の分配平衡実験、あるいは武津ら⁽³²⁾による、 $\text{PbO}-\text{SiO}_2$ 系スラグ-Pb 間の Bi の分配平衡実験においても認められている。

これはスラグ中での不純物成分の賦存状態を反映した結果であると考えられる。本実験におけるスラグ組成範囲では、Fe はモノマーの錯イオン FeO_3^{3-} で存在している。すなわち、分子論的には、これを Fe 1 原子を単位にとった $\text{FeO}_{1.5}$ と表示して、熱力学的な挙動を解析する方が合理的であると考えられる。

本論文では、Fe の場合と同様に、As は AsO_4^{3-} 、Sb は SbO_4^{3-} および Sn は SnO_4^{4-} と、いずれもモノマーの陰イオンで存在することを明らかにしており、熱力学的な検討を行うときに、スラグ成分を、 $\text{NaO}_{0.5}$ 、 $\text{AsO}_{2.5}$ 、 $\text{SbO}_{2.5}$ 、 SnO_2 および $\text{FeO}_{1.5}$ 等のように表示したのは上記の理由による。

6-6-2 均一液相領域の $\text{FeO}_{1.5}(\text{s})$ の活量

Na_2CO_3 融体中への NaFeO_2 の溶解度を Fig. 6-10 に示した（第 6-3 節参照）。この図から、スラグの液相組成が分かるので、均一液相領域において、 $X_{\text{FeO}_{1.5}}$ と N の関係を数式化することができる。この求め方を、Fig. 6-10 を模式的に表した Fig. 6-24 を用いて説明する。いま、 NaFeO_2 で飽和している平衡スラグ組成を点

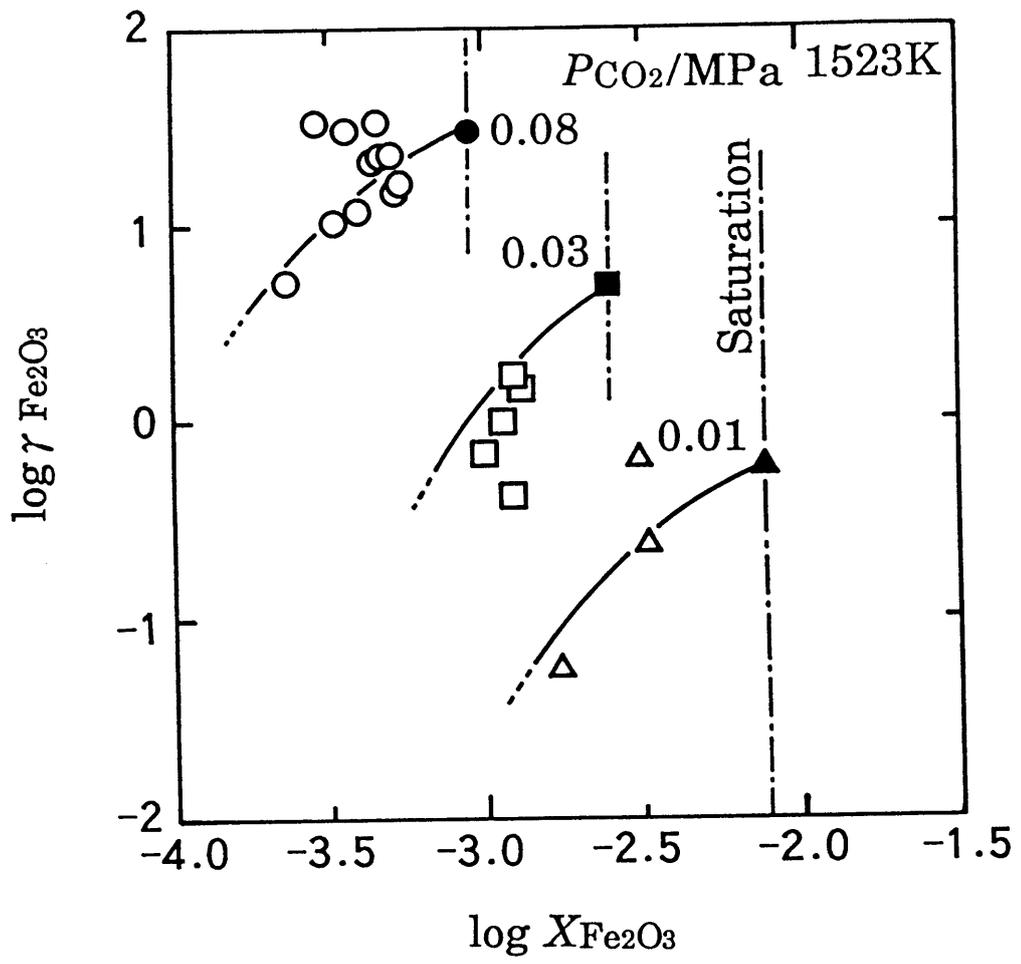


Fig. 6-23 Activity coefficient of $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$ in $\text{Na}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ melt at 1523K.

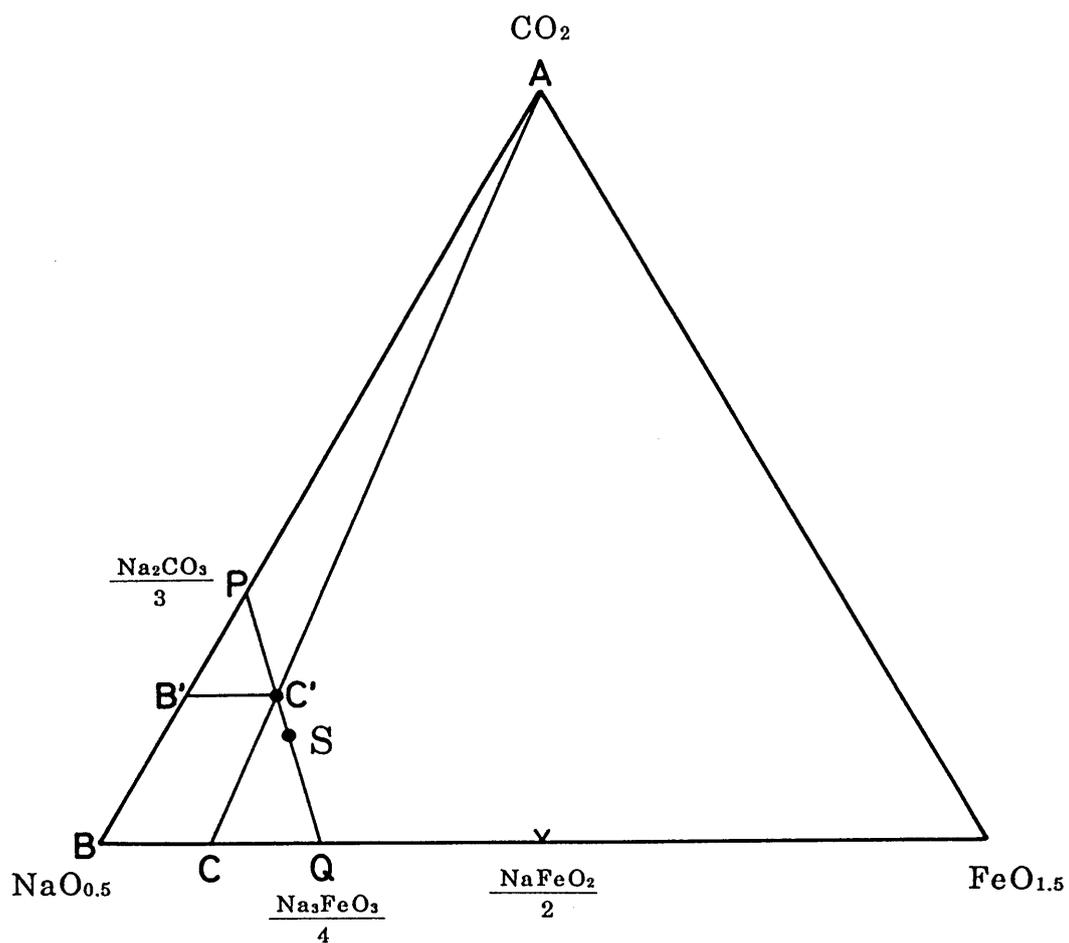


Fig. 6-24 Liquidus composition of $\text{NaO}_{0.5}$ - CO_2 - $\text{FeO}_{1.5}$ slag at 1523K.

Sで表すと、点Sは点P(Na₂CO₃)/3と点Q(Na₃FeO₃)/4を結ぶ直線PQ上にあり、均一液相領域のスラグ組成C'は直線PS上にある。直線B'C'は正三角形の底辺に対する平行線である。また、点Aから点C'を通る直線を引き、底辺との交点をCとする。同図において、BCとB'C'はそれぞれ(1-N)とX_{FeO_{1.5}}に相当し、また、AB=1とするとBQ=1/4となることから、X_{FeO_{1.5}}とNの関係は、

$$X_{\text{FeO}_{1.5}} = \frac{2-2N}{4N-1} \quad (6-62)$$

で与えられる。均一液相領域の $a_{\text{FeO}_{1.5}}$ は、

$$a_{\text{FeO}_{1.5}} = \gamma_{\text{FeO}_{1.5}} \cdot X_{\text{FeO}_{1.5}} \quad (6-63)$$

により表されるが、P_{CO₂}が一定なら、均一液相領域における $\gamma_{\text{FeO}_{1.5}}$ は、前述したように、飽和組成における値と同じ値をとるので、

$$a_{\text{FeO}_{1.5}} = \frac{a_{\text{FeO}_{1.5}(\text{sat.})}}{X_{\text{FeO}_{1.5}(\text{sat.})}} \cdot X_{\text{FeO}_{1.5}} \quad (6-64)$$

で与えられる。これに、式(6-62)を代入すると、

$$a_{\text{FeO}_{1.5}} = a_{\text{FeO}_{1.5}(\text{sat.})} \cdot \frac{(1-N)(4N_{\text{sat.}}-1)}{(4N-1)(1-N_{\text{sat.}})} \quad (6-65)$$

を得る。この式を用いると、均一液相領域にわたって、 $a_{\text{FeO}_{1.5}}$ をNの関数として計算することができる。得られた結果を、Fig.6-19に破線で示した。図中のプロットは、均一液相領域における分配平衡実験により得られた値である。

固液共存領域および均一液相領域で行った、分配平衡実験のデータをTable 6-2にまとめて示す。

6-6-3 均一液相領域のNaO_{0.5}(l)の活量

Nの関数として求められたFeO_{1.5}の活量を用いて、均一液相領域のNaO_{0.5}の活量をGibbs-Duhemの積分により計算することができる。NaO_{0.5}-CO₂-FeO_{1.5}系のGibbs-Duhem式は、

$$n_{\text{NaO}_{0.5}} d \ln a_{\text{NaO}_{0.5}} + n_{\text{CO}_2} d \ln a_{\text{CO}_2} + n_{\text{FeO}_{1.5}} d \ln a_{\text{FeO}_{1.5}} = 0 \quad (6-66)$$

で与えられる。CO₂分圧一定の条件下においては、 $d \ln a_{\text{CO}_2} = 0$ であり、式(6-66)は、

$$n_{\text{NaO}_{0.5}} d \ln a_{\text{NaO}_{0.5}} + n_{\text{FeO}_{1.5}} d \ln a_{\text{FeO}_{1.5}} = 0 \quad (6-67)$$

Table 6-2 Data of the equilibrium distribution measurement between
 $\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-FeO}_{1.5}$ slag and molten copper at 1523K.

(a) in the $(\text{NaFeO}_2(\text{s}) + \text{melt})$ coexisting region.

P_{O_2}/Pa	$[\% \text{O}]$	$[\% \text{Fe}]$
0.0062	0.025	0.0035
0.0002	0.006	0.0764
0.0002	0.006	0.0787
0.3119	0.187	0.0009
0.1914	0.144	0.0008
0.2535	0.167	0.0008
0.2460	0.165	0.0007
0.0018	0.014	0.0095
0.0015	0.013	0.0091
0.0012	0.012	0.0245
0.0010	0.010	0.0252
0.0011	0.011	0.0181
0.0011	0.011	0.0168
0.0483	0.071	0.0012
0.0468	0.070	0.0008

(b) in the homogeneous liquid region.

$P_{\text{CO}_2}/\text{MPa}$	P_{O_2}/Pa	$[\% \text{O}]$	$[\% \text{Fe}]$	$(\% \text{Fe})$	$(\% \text{Cu})$	$\log Q_{\text{FeO}_{1.5}}$	$\log L_{\text{Fe}}$	$X_{\text{FeO}_{1.5}}$
0.08	0.0065	0.026	0.0011	0.049	0.101	-1.467	1.655	3.1×10^{-4}
0.08	0.0049	0.022	0.0026	0.083	0.069	-1.173	1.514	5.3×10^{-4}
0.08	0.0054	0.023	0.0021	0.070	0.068	-1.236	1.525	4.5×10^{-4}
0.08	0.0094	0.031	0.0021	0.110	0.143	-1.060	1.713	7.0×10^{-4}
0.08	0.0081	0.029	0.0029	0.105	0.089	-0.981	1.567	6.7×10^{-4}
0.08	0.0083	0.029	0.0026	0.096	0.092	-1.006	1.561	6.1×10^{-4}
0.08	0.0085	0.029	0.0024	0.114	0.095	-1.038	1.672	7.2×10^{-4}
0.08	0.0661	0.083	0.0007	0.092	0.170	-1.026	2.106	5.8×10^{-4}
0.08	0.0596	0.079	0.0010	0.095	0.154	-0.920	1.992	6.0×10^{-4}
0.08	0.5636	0.256	0.0004	0.061	0.304	-1.017	2.189	3.9×10^{-4}
0.08	0.3622	0.202	0.0004	0.076	0.290	-0.984	2.242	4.8×10^{-4}
0.03	0.0095	0.031	0.0011	0.262	0.147	-1.347	2.378	1.2×10^{-3}
0.03	0.0085	0.029	0.0009	0.243	0.138	-1.484	2.449	1.2×10^{-3}
0.03	0.0077	0.028	0.0007	0.210	0.159	-1.595	2.466	1.0×10^{-3}
0.03	0.0618	0.080	0.0002	0.260	0.313	-1.654	3.170	1.2×10^{-3}
0.03	0.0653	0.083	0.0003	0.275	0.339	-1.368	2.920	1.3×10^{-3}
0.01	0.0173	0.042	0.0002	0.357	0.378	-2.016	3.350	1.7×10^{-3}
0.01	0.0184	0.043	0.0007	0.648	0.602	-1.354	2.964	3.1×10^{-3}
0.01	0.0168	0.042	0.0005	0.695	0.710	-1.561	3.175	3.3×10^{-3}

となる。これに $N = n_{\text{Na}} / (n_{\text{Na}} + n_{\text{Fe}})$ を代入すると、

$$N d \ln a_{\text{NaO}_{0.5}} + (1 - N) d \ln a_{\text{FeO}_{1.5}} = 0 \quad (6-68)$$

が得られる。すなわち、 CO_2 分圧一定の条件下においては、2成分系としての取り扱いが可能である。式(6-68)を積分形に直すと、

$$\int_{N_{\text{sat.}}}^N d \ln a_{\text{NaO}_{0.5}} = - \int_{N_{\text{sat.}}}^N \left\{ (1 - N) / N \right\} \ln a_{\text{FeO}_{1.5}} \quad (6-69)$$

となる。この場合の積分開始点には、飽和溶解度における $N_{\text{sat.}}$ を用いた。前述の通り、均一液相領域においては、 CO_2 分圧が一定ならば $\gamma_{\text{FeO}_{1.5}} = \text{const.}$ とみなすことができるので、

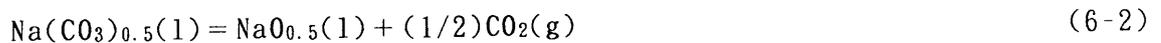
$$d \ln a_{\text{FeO}_{1.5}} = d \ln X_{\text{FeO}_{1.5}} \quad (6-70)$$

となる。これと式(6-62)を式(6-69)に代入して、積分すると、

$$\ln a_{\text{NaO}_{0.5}} - \ln a_{\text{NaO}_{0.5}(\text{sat.})} = 3 \ln \frac{N_{\text{sat.}} \cdot (4N - 1)}{N \cdot (4N_{\text{sat.}} - 1)} \quad (6-71)$$

が得られる。この式を用いると、均一液相領域において、 $a_{\text{NaO}_{0.5}}$ を N の関数として計算することができる。

Fig. 6-25に、第6-2節で測定した固液共存領域における $a_{\text{NaO}_{0.5}}$ の値（実線）と上記の計算で求めた均一液相領域における値（破線）とをあわせて示す。同図の $N = 1$ の組成上にプロットした●印は、 $a_{\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}} = 1$ として、



の平衡関係より求めた $a_{\text{NaO}_{0.5}}$ の値を示す。この値と上記の積分によって得た値とを比較すると、 CO_2 分圧が高いときは両者はよく一致しているが、 CO_2 分圧が低くなると、両者のずれが次第に大きくなる。このずれは、 CO_2 分圧が低くなるほど Na_2CO_3 の熱分解が促進されて、 $a_{\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}}$ が1より次第に小さくなることによる。

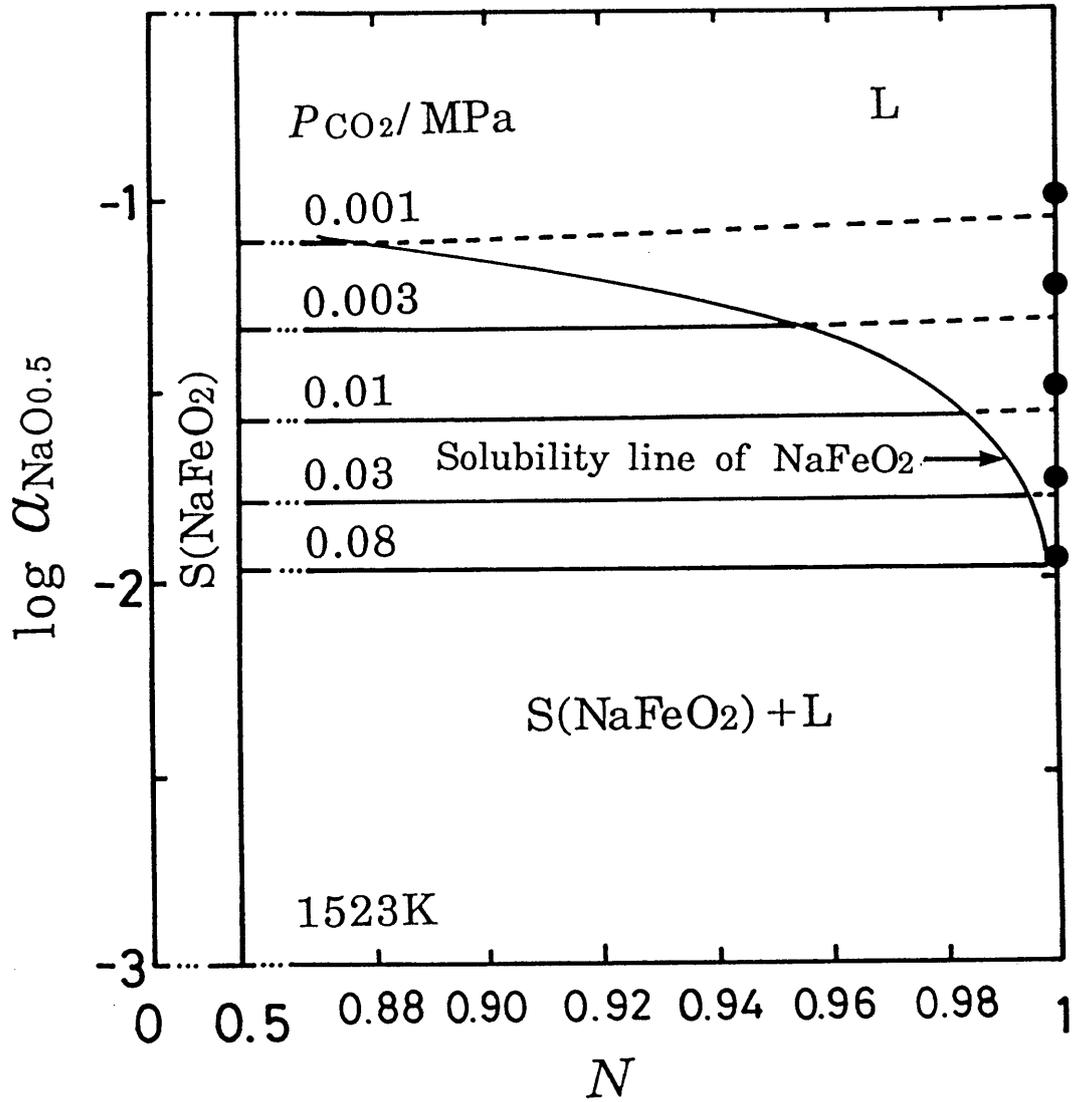


Fig. 6-25 Activity of $\text{NaO}_{0.5}(\text{l})$ in $\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-FeO}_{1.5}$ slags at 1523K.

第6-7節 Feの平衡分配比

本節では、第6-2～6-6節で得られた本系スラグおよびメタルの熱力学的データをもとに、固液共存領域と均一液相領域における本系スラグ-溶銅間のFeの分配比を推算する。

6-7-1 固液共存スラグと平衡する溶銅中のFe濃度

(1) 固液共存スラグと平衡する溶銅中の[%O]と[%Fe]の関係

第6-5節において溶銅中の e_{Fe^0} を求めた。この値を、

$$\log[\%Fe] + (3/2)\log[\%O] - 0.0948[\%Fe] - 0.1955[\%O] \\ = e_{Fe^0}(-[\%O] - 0.429[\%Fe]) + \log a_{FeO_{1.5}} - \log K_{(6-47)} \quad (6-55)$$

に代入することにより、1523K、各CO₂分圧において固液共存スラグと平衡する溶銅中の[%Fe]と[%O]の関係を求めることができる。その結果をFig. 6-26に示す。この図から、[%Fe]が[%O]に対して極値を持つことがわかる。

(2) 固液共存スラグと平衡する溶銅中の[%Fe]とP_{O₂}の関係

銅中の酸素濃度およびFe濃度から、平衡するP_{O₂}を求める方法は、前節で述べた通りである。固液共存スラグと平衡する溶銅中の[%Fe]とP_{O₂}の関係をFig. 6-27に示す。この図から、固液共存スラグを用いて溶銅中のFeを除去する場合、 $\log(P_{O_2}/Pa) = -0.3$ (P_{O₂} = 0.5Pa) の条件のとき、[%Fe]を最小にすることができることがわかる。例えば、P_{CO₂} = 0.01MPa、P_{O₂} = 0.5Paでは、溶銅中のFe濃度は、2.68 mass ppmとなる。

6-7-2 均一液相スラグ-溶銅間のFeの分配比

(1) Feの分配比

Feのスラグ-メタル間の分配反応を、



のように表すと、この平衡関係からFeの分配比 L_{Fe} は、

$$L_{Fe} = \frac{(\%Fe)}{[\%Fe]} = \frac{K_{(6-15)} \cdot (n_T) \cdot \gamma_{Fe}}{(n_T) \cdot \gamma_{FeO_{1.5}}} P_{O_2}^{3/4} \quad (6-72)$$

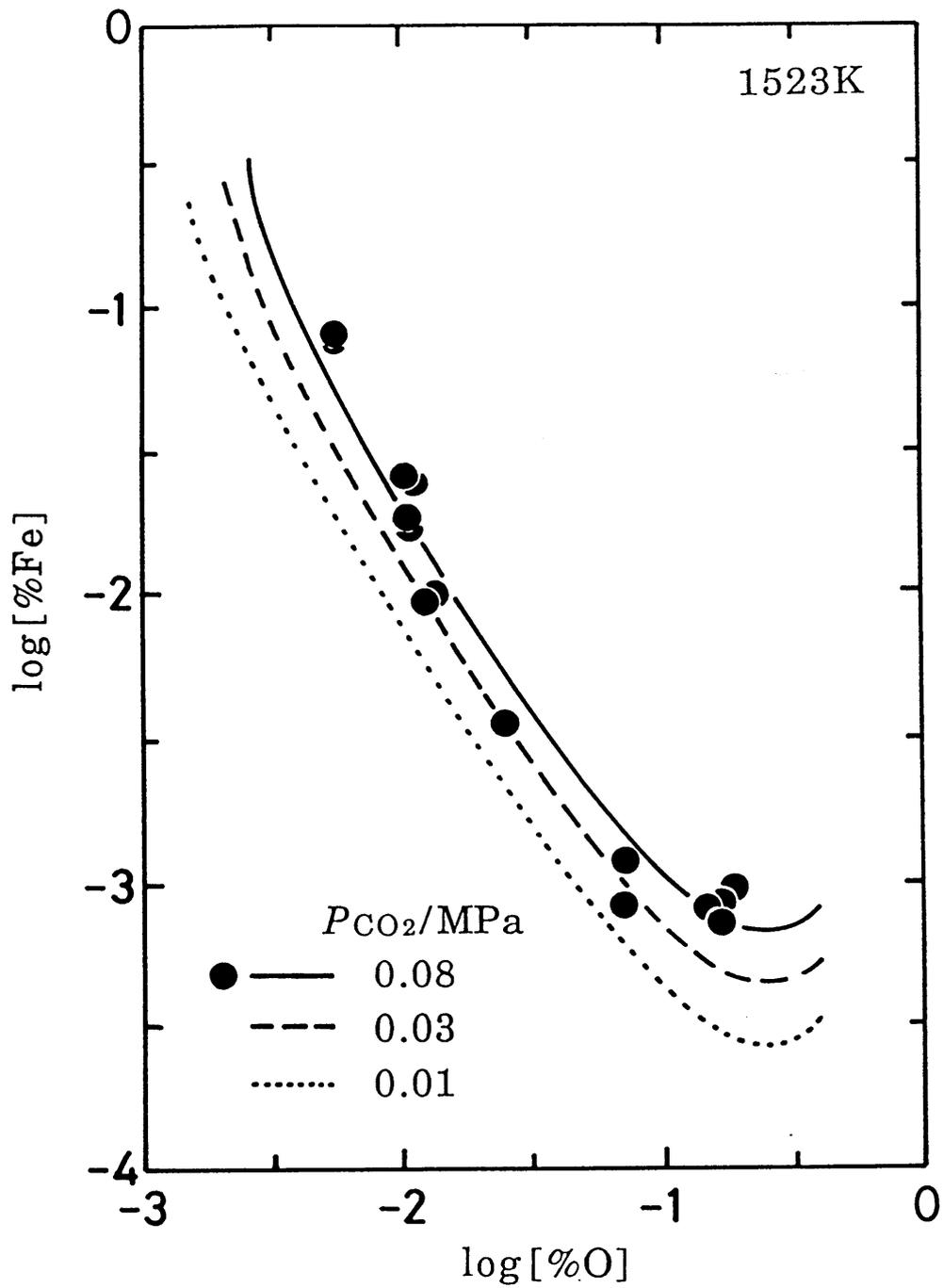


Fig. 6-26 Relation between the concentration of Fe and of oxygen in molten copper equilibrated with Na_2CO_3 -based slag saturated with $NaFeO_2(s)$ at 1523K.

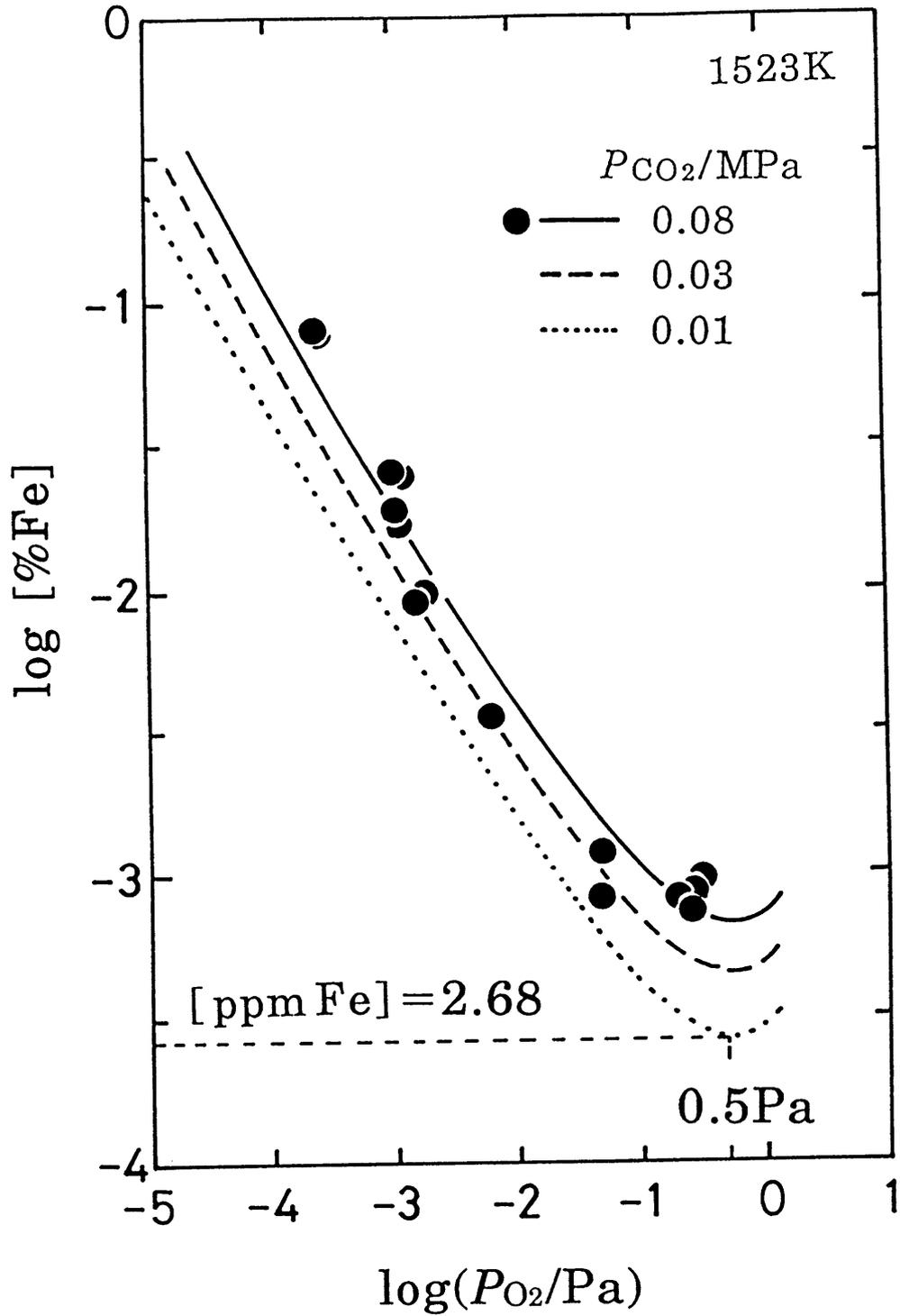


Fig. 6-27 Relation between the Fe content and partial pressure of oxygen in molten copper equilibrated with Na_2CO_3 -based slag saturated with $NaFeO_2(s)$ at 1523K.

で表される。ここで、 $K_{(6-15)}$ は、式(6-15)の平衡定数、 (n_T) と $[n_T]$ は、それぞれスラグおよびメタル100g中の構成成分のモル数の総和、 γ_{Fe} と $\gamma_{FeO_{1.5}}$ は、メタル中のFeおよびスラグ中の $FeO_{1.5}$ のRaoult基準の活量係数を表す。CO₂分圧が一定ならば、均一液相領域にわたって $\gamma_{FeO_{1.5}}$ は一定である（Fig.6-22参照）。また、溶銅中の平衡Fe濃度は低いため、酸素分圧を一定にすれば、狭い均一液相領域にわたってスラグの組成が変化しても、 γ_{Fe} がほぼ一定と見なせる。したがって、均一液相領域における分配比を、飽和組成における分配比に等しいとみなして次のように計算した。

溶銅中のFe濃度には、固液共存スラグと平衡するFe濃度を取り（Fig.6-27参照）、スラグ中のFe濃度としては、第6-3節で決定した飽和溶解度の値を用いて分配比を計算した。このようにして3種のCO₂分圧について計算した結果をFig.6-28に示す。同図には、固液共存スラグを用いた分配平衡実験の結果を黒塗りの点で、均一液相スラグを用いた分配実験の結果を白抜きの点で示した。

同図より、スラグの飽和組成において計算で求めた分配比の値と、均一液相組成において実測した分配比の値がよく一致していることがわかる。黒塗りの固液共存スラグを用いた分配実験の結果は、スラグ中のFe濃度を飽和濃度にとり直して分配比を求めたものを図に示した（この理由については、前章のSnの分配比を参照されたい）。

P_{O_2} が高い領域では、 $\log L_{Fe}$ と $\log P_{O_2}$ の関係が直線では近似できなくなってくるが、これは、溶銅中の酸素濃度が高くなるにつれて、Fe-酸素間の相互作用が強いために γ_{Fe} を P_{O_2} に対して定数とおくことができないためである。

(2) Feの価数

スラグ-メタル間のFeの分配反応を、



のように表し、この平衡関係から、スラグ中のFe濃度(%Fe)とメタル中のFeの活量 h_{Fe} を用いて、新たに、分配比 L'_{Fe} ($= (\%Fe) / h_{Fe}$) を、

$$L'_{Fe} = \frac{(\%Fe)}{h_{Fe}} = \frac{(\%Fe)}{f_{Fe} \cdot [\%Fe]} = \frac{K_{(6-73)} \cdot M_{Fe} \cdot (n_T)}{\gamma_{FeO_{1.5}}} P_{O_2}^{3/4} \quad (6-74)$$

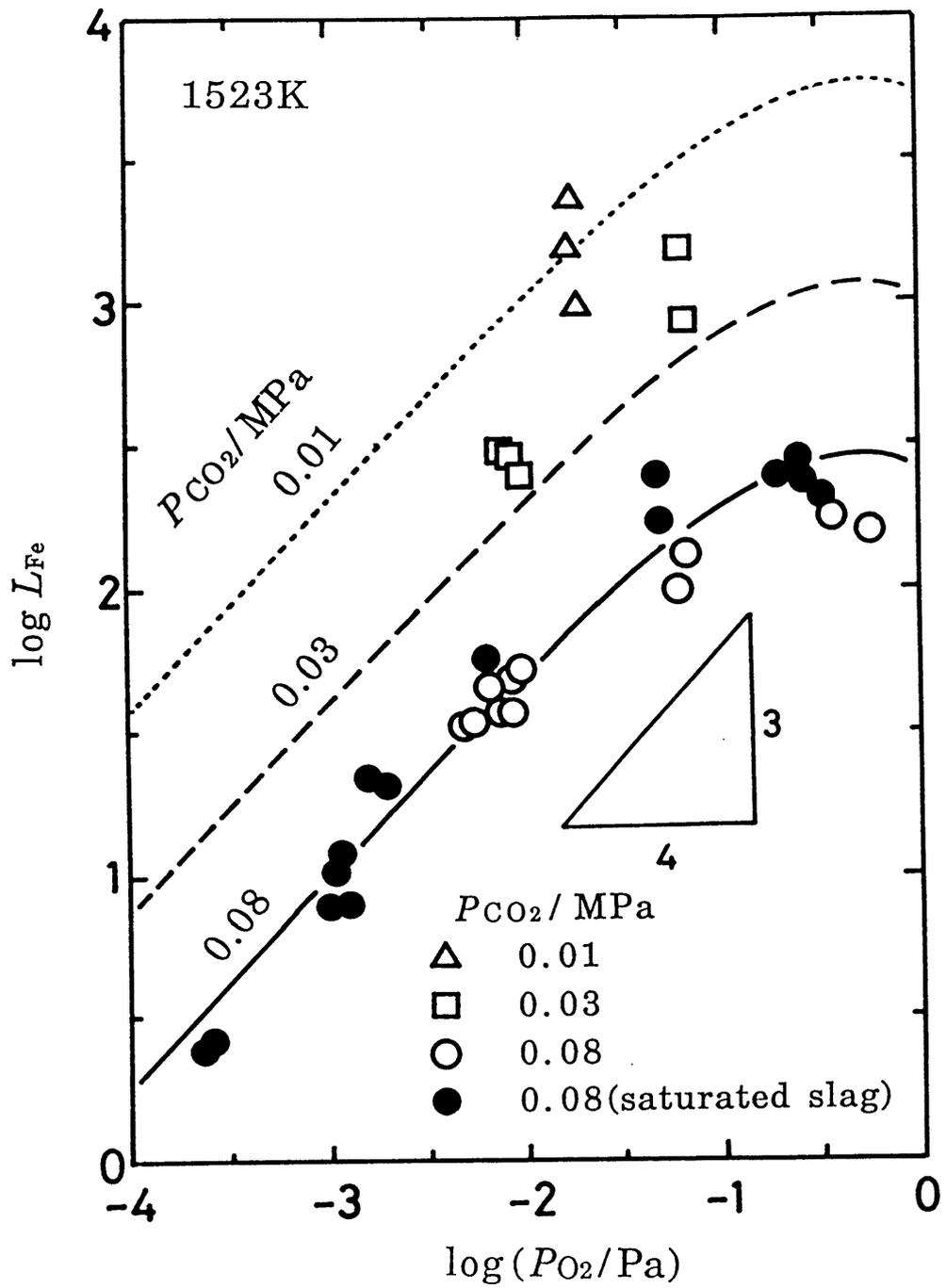


Fig. 6-28 Estimated distribution ratio of Fe between $NaO_{0.5}-CO_2-FeO_{1.5}$ slag in the homogeneous liquid region and molten copper at 1523K.

と定義する。ここで、 h_{Fe} および f_{Fe} は、それぞれ銅中のFeの質量%表示Henry基準の活量および活量係数を表す。式(6-74)において、温度、スラグ組成、 CO_2 分圧を一定にすれば右辺の分数部分を定数とおくことができるので、 $\log L'_{\text{Fe}}$ と $\log P_{\text{O}_2}$ の間には直線関係が期待される。Fig. 6-29に示すように、高酸素分圧域まで直線関係が成立する。各プロットは、分配平衡実験から得た値を用いて計算した L'_{Fe} の値である。計算値で求めた直線と各プロットは、全酸素分圧域にわたってよく一致していることがわかる。このことは、Feの分配反応が式(6-73)によって表される、つまりスラグ中のFeは3価で存在していることを意味している。

6-7-3 固液共存スラグ-溶銅間のFeの分配比

固液共存スラグと平衡する溶銅中の $[\% \text{Fe}]$ は、すでに、1523Kにおいて、種々の P_{CO_2} 、 P_{O_2} に対して計算し、Fig. 6-27に示した。また、第6-3節の溶解度の測定結果より、スラグの相平衡関係がわかっているので、 N に対して($\% \text{Fe}$)を計算で求めることができる(Fig. 6-10参照)。したがって、これらを組み合わせることにより、固液共存領域における、本系スラグ-溶銅間のFeの分配比 L_{Fe} を計算することができる。

Figs. 6-30, 6-31および6-32に1523K、 $P_{\text{CO}_2} = 0.08, 0.03$ および 0.01MPa において推算した L_{Fe} とスラグ組成 N の関係を示す。これらの図より、スラグ組成 N が大きくなるにつれて L_{Fe} の値は、単調に減少することがわかる。また、 CO_2 分圧が低いほど L_{Fe} が大きくなることがわかる。酸素分圧が高いほど L_{Fe} は大きくなり、Fig. 6-27で示した極値に相当する $P_{\text{O}_2} = 0.5 \text{Pa}$ で最大になる。図中の各プロットは、 $N=1$ の近傍(均一液相領域)における分配比の実測値である。

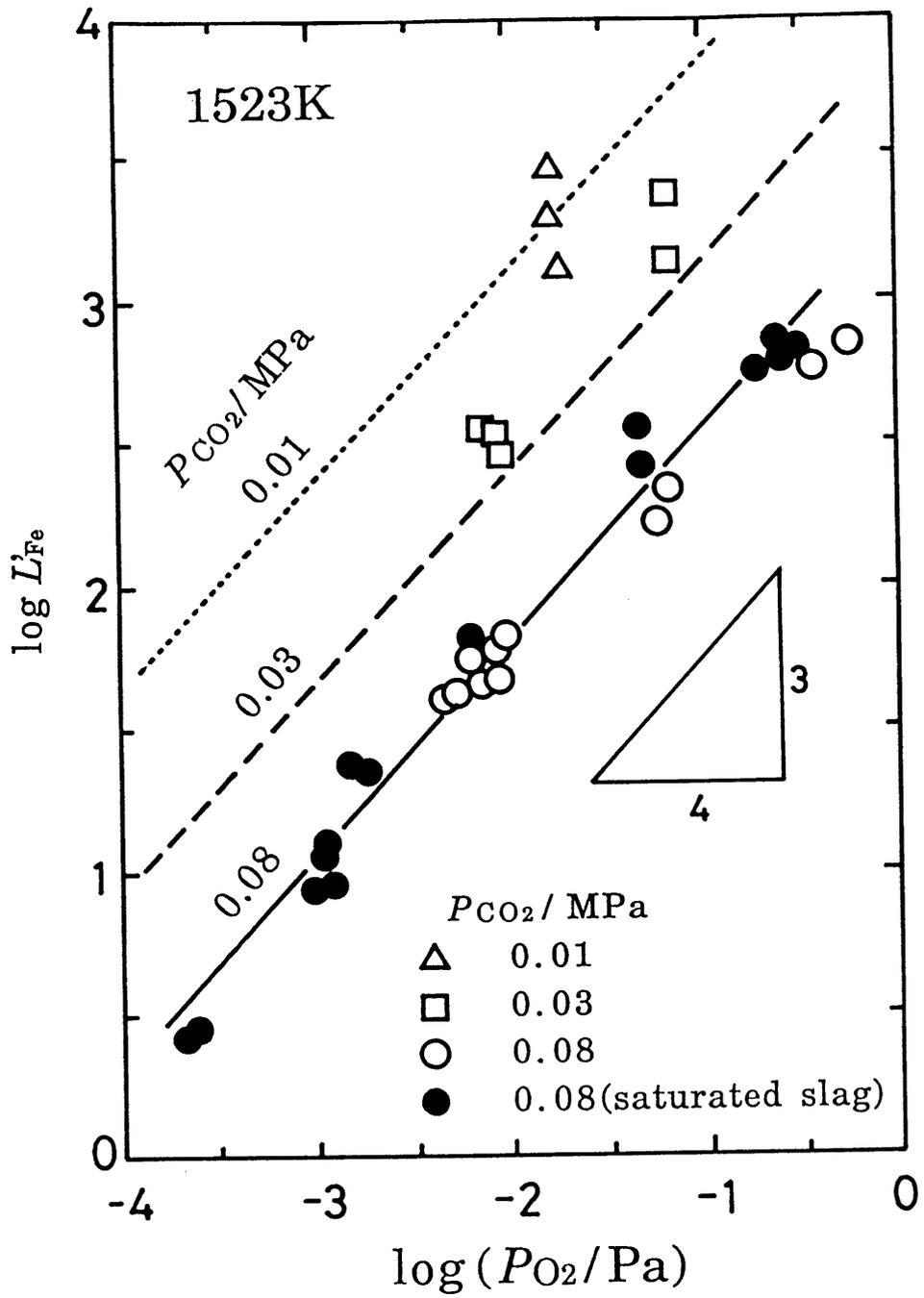


Fig. 6-29 Relation between $\log L'_{Fe}$ and $\log P_{O_2}$ at 1523K.

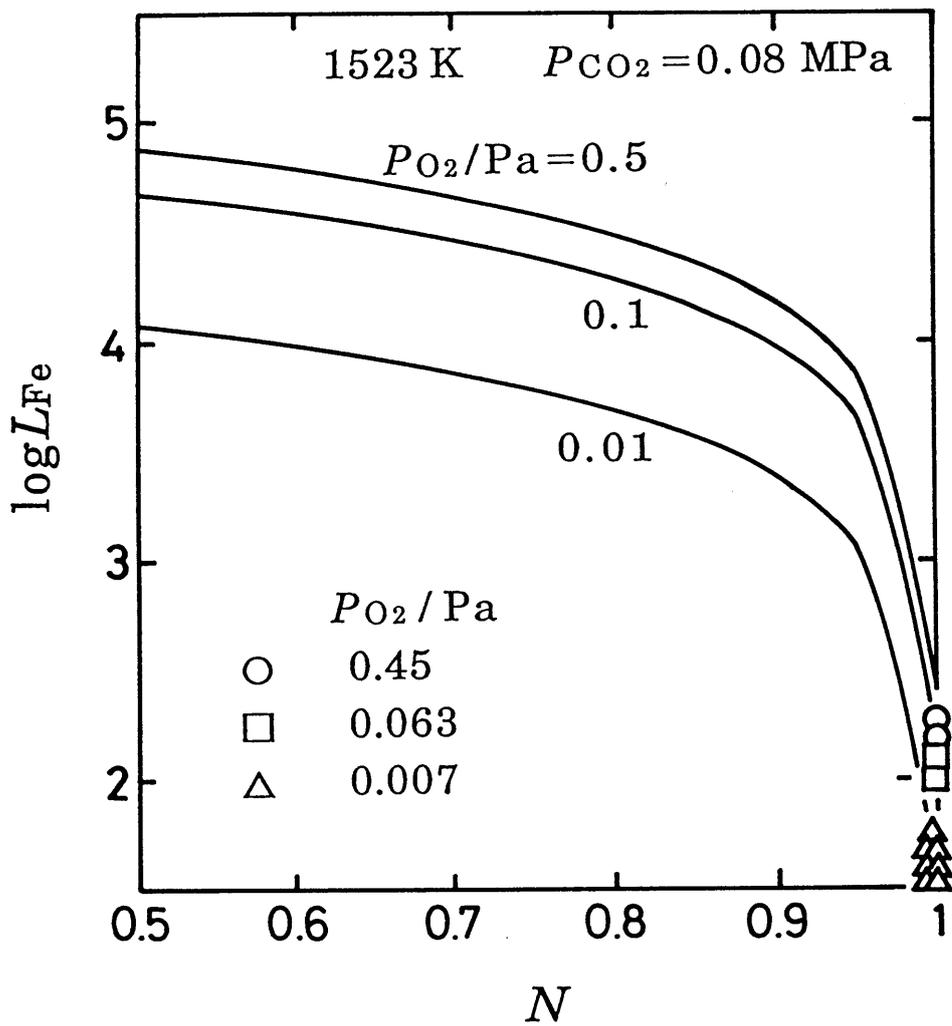


Fig. 6-30 Estimated distribution ratio of Fe between $NaO_{0.5}-CO_2-FeO_{1.5}$ slag and molten copper for $P_{CO_2}=0.08$ MPa at 1523K.

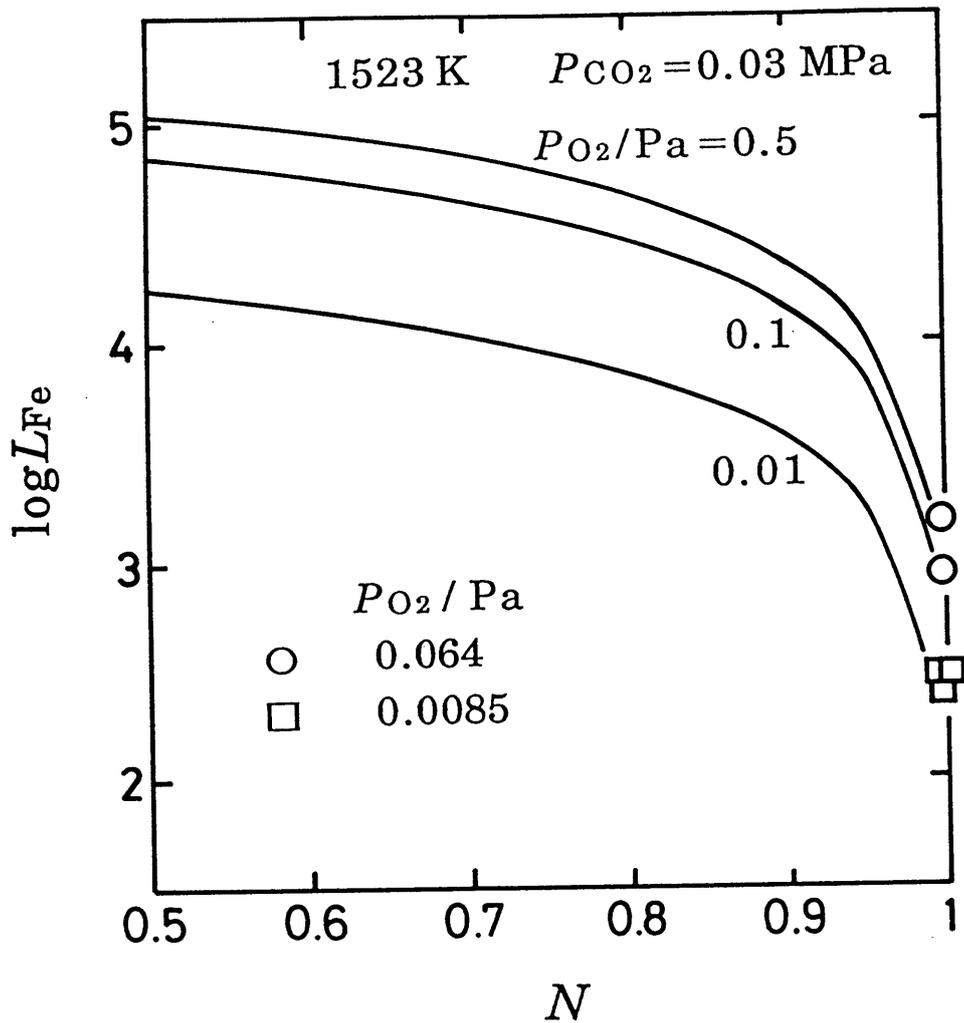


Fig. 6-31 Estimated distribution ratio of Fe between $NaO_{0.5}-CO_2-FeO_{1.5}$ slag and molten copper for $P_{CO_2}=0.03$ MPa at 1523K.

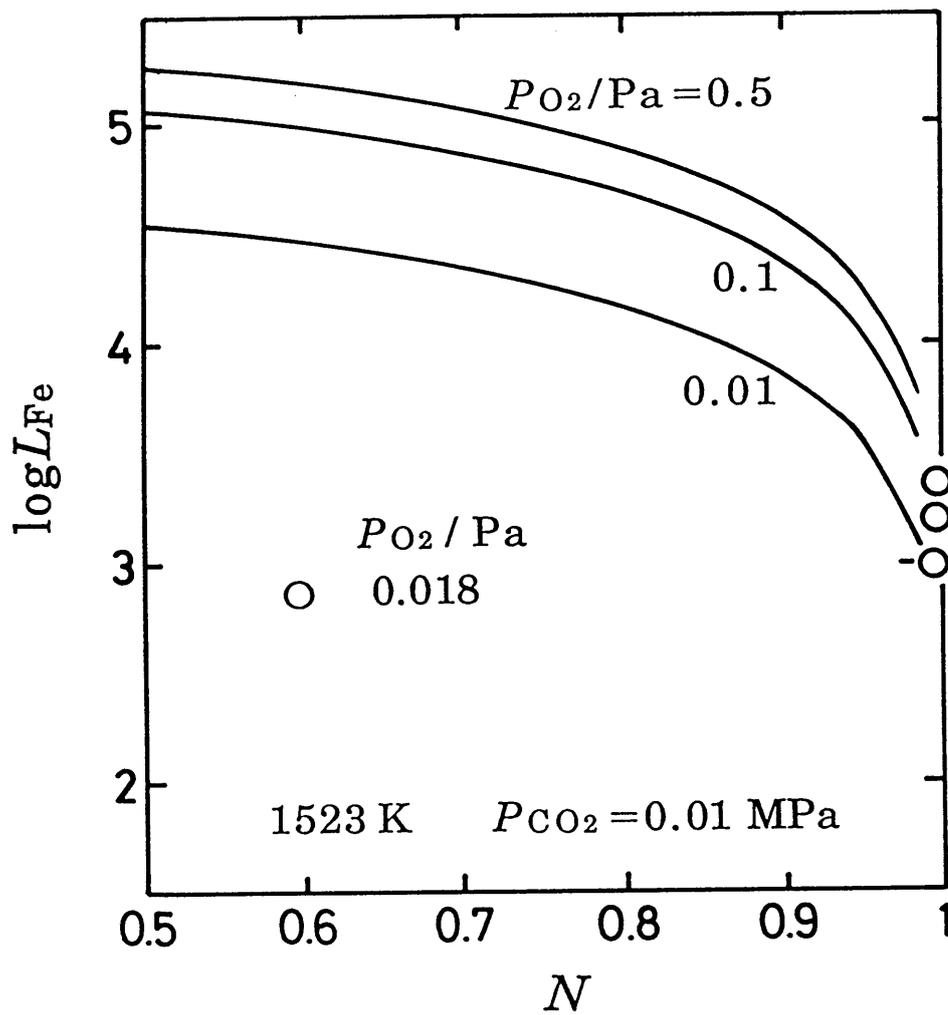


Fig. 6-32 Estimated distribution ratio of Fe between $NaO_{0.5}-CO_2-FeO_{1.5}$ slag and molten copper for $P_{CO_2}=0.01\text{MPa}$ at 1523K .

第 6 - 8 節 結 言

Na_{0.5}-CO₂-Fe_{0.5}系スラグおよびCu-0-Fe系合金の熱力学的性質ならびに本系スラグ-溶銅間のFeの分配について次のような研究を行った。得られた結果を要約すると次の通りである。

(1)本系スラグの熱力学的性質を知るために、温度1423~1523K、CO₂分圧0.001~0.08MPaにおけるスラグ中のNa_{0.5}およびNa(CO₃)_{0.5}の活量をβ"-アルミナ固体電解質を用いた電気化学的方法により測定した。

スラグ中のNa_{0.5}およびNa(CO₃)_{0.5}の活量には、スラグ組成 $N = n_{Na} / (n_{Na} + n_{Fe})$ 、 n : モル数} 依存性が認められず、本系スラグは純粋なNa₂CO₃に近い挙動を示した。これと、X線回折の結果より、スラグは、Na_{0.5} : Fe_{0.5} = 1 : 1の化合物(NaFeO₂)の固相と微量のNaFeO₂が溶解したNa₂CO₃の液相とに分離していることがわかった。

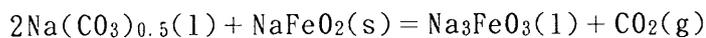
(2)そこで、スラグの固液共存組成範囲を決定し、さらにNa₂CO₃(1)に溶解しているFeの賦存状態を知るために、Na₂CO₃(1)へのNaFeO₂の溶解度を測定した。

NaFeO₂の溶解度は、下表に示すように、CO₂分圧(スラグ中のNa_{0.5}の活量)に依存し、CO₂分圧が減少するほど増大したが、酸素分圧の影響は認められなかった。

(1523K)

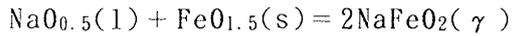
P_{CO_2}/MPa	P_{O_2}/MPa	(% Fe) _{sat.}
0.08	0.02	0.20
0.08	5×10^{-9}	0.20
0.01	0.02	1.59
0.001	0.02	14.49

溶解反応は、



で表される。これより、均一液相スラグ中のFeは3価(FeO₃³⁻)で存在していることがわかる。

(3)Fe_{0.5}-NaFeO₂系のNa_{0.5}の活量をβ"-アルミナ固体電解質を用いた電気化学的方法で測定することにより、次式の反応のΔG°として下記の結果を得た。



$$\Delta G^\circ / \text{J} = -230000 - 20.65 T \ln T + 196.6 T \quad (1293 \sim 1423\text{K})$$

この値を用いて、固液共存スラグの $\text{FeO}_{1.5}$ の活量を(1)で測定した $\text{NaO}_{0.5}$ の活量から決定した。

(4)固液共存スラグ-溶銅間でFeの分配平衡実験を行ない、固液共存スラグと平衡する溶銅中の[%Fe]と[%O]の関係から、溶銅中のFe-酸素間の相互作用母係数、

$$\varepsilon_{\text{Fe}^\circ} = -141 \quad (\text{at } 1523\text{K})$$

を決定した。

(5)均一液相スラグ-溶銅間でFeの分配平衡実験を行ない、 $\text{FeO}_{1.5}$ の活量を評価した。この活量を用いて、Gibbs-Duhem積分より同領域の $\text{NaO}_{0.5}$ の活量を計算した。

これらの実験を総括して、Feの分配比を固液共存領域と均一液相領域のスラグに分けて推定した。どちらの領域においてもFeの分配比は、 CO_2 分圧が低いほど大きく、酸素分圧が0.5Paにおいて分配比は最大となる。固液共存領域のFeの分配比は、スラグ組成 N が大きくなるほど減少する。また、均一液相領域で行った分配平衡実験の結果からもスラグ中のFeは3価で存在していると推察される。

第6章の参考文献

- (1) 三宅保彦：日本金属学会報，31(1992)，267.
- (2) 講座・現代の金属学，製錬編2，“非鉄金属製錬”，日本金属学会，(1980)，p.315-321.
- (4) R.Knick and E.J.Kohlmeyer：Z.anorg.u.allgem.Chem.，77(1940)，244.
- (5) W.Dai, S.Seetharaman and L.-I.Staffansson：Scand.J.Metall.，13(1984)，32.
- (6) ”実験化学講座15 分析化学(上)” 日本化学会編，(丸善)，p.409.
- (7) 田中元治，中川元吉編 ”定量分析の化学－基礎と応用－”，(朝倉書店)，p.102.
- (8) 水池 敦編：分析化学実験，中部日本教育文化会，(1979)，p.40.
- (9) E.S.Tankins：Can.Metall.Quart.，9(1970)，353.

- (10) W.A.Fischer and D.Janke : Z.Metallk. , 62(1971), 747.
- (11) B.A.Pichugin, B.V.Linchevskiy and V.M.Chursin : Izv.Akad.Nauk SSSR Met. , (1974), 87.
- (12) K.P.Abraham : Trans.Indian Inst.Metall. , March(1969), 5.
- (13) D.Janke and W.A.Fischer : Metall, 29(1975), 1189.
- (14) U.Kuxmann and H.Meyer-Grunow : Erzmetall, 35(1982), 363.
- (15) A.D.Kulkarni : Metall.Trans. , 4(1973), 1713.
- (16) 大石敏雄, 榎木義淳, 森山徐一郎 : 日本金属学会誌, 40(1976), 426.
- (17) S.Yamaguchi, Y.Kaneko and Y.Iguchi : Trans.JIM, 28(1987), 986.
- (18) J.Thery : Ann.Chim.(Paris), 7(1962), 207.
- (19) G.A.El-Shobaky, A.A.Ibrahim and S.El-Defrawy : Thermochem.Acta, 131(1988), 115.
- (20) C.J.M.Rooymans : J.Phys.Soc.Japan, 17(1962), 722.
- (21) P.J.Schurer : J.Phys.(Paris), Colloq. , 1(1971), 278.
- (22) C.Romers, C.J.M.Rooymans and R.A.G.deGraaf : Acta.Cryst. , 22(1967), 766.
- (23) A.D.Kulkarni : Metall.Trans, 4(1973), 1713.
- (24) J.P.Morris and G.R.Zellars : J.Met. , 8(1956), 1086.
- (25) U.V.Chaudary, J.A.Serkin and G.R.Belton : Metall.Trans. , 6B(1975), 399.
- (26) 丸山信俊, 萬谷志郎 : 日本金属学会誌, 44(1980), 1422.
- (27) L.Timberg, J.M.Toguri and T.Azakami : Metall.Trans. , 12B(1981), 275.
- (28) 大石敏雄, 小野勝敏 : 日本金属学会報, 25(1986), 291.
- (29) S.H.Sadat-Darbandi : Dissertation, T.U.Berlin(1977).
- (30) 矢澤 彬, 武田要一 : 冶金物質の高温物性第140委員会⑤, (1984), p.5-1.
- (31) Y.Takeda, S.Ishiwata and A.Yazawa : Trans.JIM, 24(1983), 518.
- (32) 武津典彦, 下田良雄, 幸塚善作 : 日本鋳業会誌, 92[1059](1976), 357.

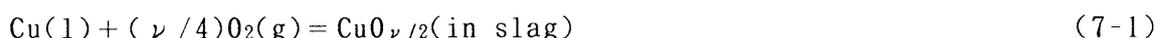
第7章 酸化銅の溶解度

第3～6章で、 $\text{Na}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-X}_{\nu/2}$ 系スラグ（ ν ：不純物元素Xの価数）について $\text{X}_{\nu/2}$ の活量を温度、スラグ組成、および P_{CO_2} の関数として求め、これに基づいて分配比を推算した。ただし、実際の分配平衡実験ではスラグへの酸化銅の溶解は避けられないので、溶解した酸化銅がこの計算によって求めた分配比に及ぼす影響を調べる必要がある。そこで、本研究では、まず、溶銅と平衡する Na_2CO_3 スラグへの酸化銅の溶解度を明かにした。さらに、 $\text{Na}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-(Sb}_{0.5}\text{+Sb}_{0.5})$ 系スラグ-溶銅間での分配平衡実験から、スラグ中の酸化銅の溶解度をスラグ組成、 CO_2 分圧および酸素分圧の関数として決定し、溶解した酸化銅がスラグ成分に及ぼす影響について検討した。

第7-1節 溶銅と平衡する Na_2CO_3 スラグへの酸化銅の溶解度

第2～6章で行った分配平衡実験の結果から、銅の平衡分配比 $L_{\text{Cu}} \{=(\text{スラグ中のCuの質量\%})/[\text{メタル中のCuの質量\%}]\}$ を求めることができる。その結果をFig. 7-1に示す。これらの結果はすべて、1523Kで、 $N \approx 1 \{=(n_{\text{Na}}/(n_{\text{Na}}+n_{\text{X}}))\}$ 、 n ：モル数、 X ：不純物元素}の条件下で得られた値である。なおメタル中のCuの質量%の値は、ほぼ100%とおくことができるので、分配比 $\times 100$ の値をスラグ中のCuの質量%とみなすことができる。また、この値は、スラグ中の不純物元素Sb、SnあるいはFeの濃度が低いため、ほぼ純粋な Na_2CO_3 スラグへのCuの溶解度とみなすことができる。Cuの溶解度は、酸素分圧が高いほど、また、 CO_2 分圧が低いほど大きくなることがわかる。酸素分圧の依存性より、酸化銅の価数について次のように考察した。

スラグ中でCuは、価数 ν の酸化物として存在しているとすると、Cuの分配反応は、



で表され、この式の平衡関係より、 L_{Cu} は、

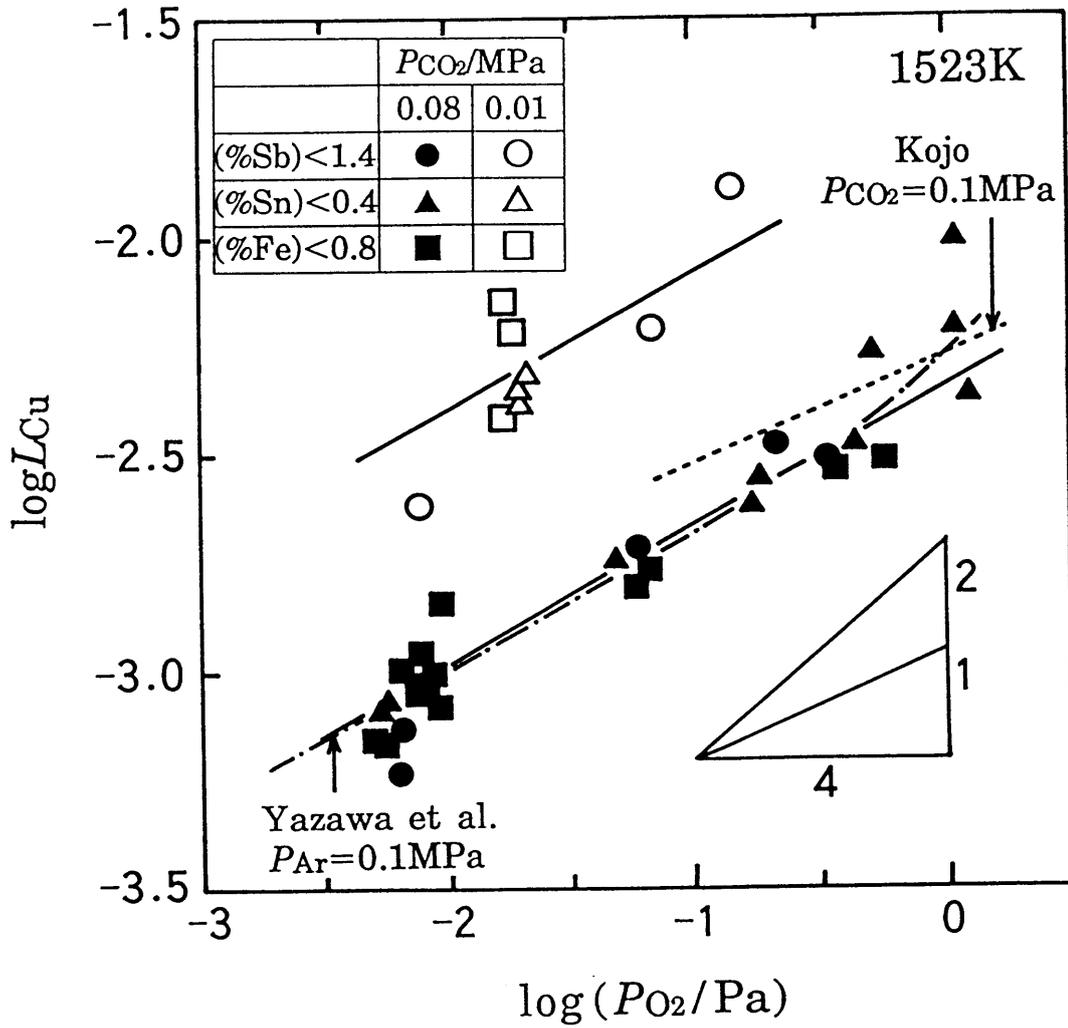


Fig. 7-1 Distribution ratio of Cu between Na_2CO_3 slag and molten copper at 1523K.

$$L_{\text{Cu}} = \frac{K_{(7-1)} \cdot (n_{\text{T}}) \cdot \gamma_{\text{Cu}}}{[n_{\text{T}}] \cdot \gamma_{\text{CuO}_{\nu/2}}} P_{\text{O}_2}^{\nu/4} \quad (7-2)$$

で与えられる。ここで、 $K_{(7-1)}$ は式(7-1)の平衡定数、 (n_{T}) および $[n_{\text{T}}]$ は、スラグおよびメタル100g中の構成成分のモル数の総和、 γ_{Cu} および $\gamma_{\text{CuO}_{\nu/2}}$ は、それぞれメタル中のCuおよびスラグ中の $\text{CuO}_{\nu/2}$ のRaoult基準の活量係数を表す。

p_{O_2} はスラグ-溶銅界面の酸素分圧 P_{O_2} を用いて、

$$p_{\text{O}_2} = P_{\text{O}_2} / P^\circ, \quad P^\circ / \text{Pa} = 101325 \quad (7-3)$$

のように定義する。メタル中の不純物濃度は小さいので、CuについてはRaoult則が成り立ち、ほぼ $\gamma_{\text{Cu}} = 1$ とみなすことができる。また、スラグのCuの濃度は小さく、 $\text{CuO}_{\nu/2}$ についてHenry則が成り立つとすると、 $\gamma_{\text{CuO}_{\nu/2}}$ は、各 P_{CO_2} において一定とおけるので、式(7-2)は、

$$\log L_{\text{Cu}} = (\nu/4) \log p_{\text{O}_2} + \text{const.} \quad (7-4)$$

となる。この式を用いると、 $\log L_{\text{Cu}}$ と $\log p_{\text{O}_2}$ の関係より、Cuの価数 ν を決定することができる。Fig.7-1の各プロットを通る直線の勾配は1/4に近く、これより、Cuの価数は+1であることがわかる。Nakamuraら⁽¹⁾は、 $\text{NaO}_{0.5}\text{-SiO}_2$ 系のスラグについて、塩基度の尺度として、CuのRedox比 ($n_{\text{Cu}^{2+}} / n_{\text{Cu}^+}$, n :モル数)の測定を行っている。測定条件は、1373K、大気中において、モル分率 $X_{\text{NaO}_{0.5}} = 0.3 \sim 0.75$ の範囲である。彼らの報告によると、 $\text{NaO}_{0.5}$ の濃度が大きくなるほど、($n_{\text{Cu}^{2+}} / n_{\text{Cu}^+}$)の値が減少し、 $X_{\text{NaO}_{0.5}} = 0.75$ のとき、($n_{\text{Cu}^{2+}} / n_{\text{Cu}^+}$) = 0.3となる。すなわち、このとき、スラグ中のすべてのCuの約77%は Cu^+ として存在している。したがって、この結果からも、本研究で用いた $N=1$ におけるスラグではCuはほとんど1価で存在しているものと推察される。

同図に比較のため、Kojo⁽²⁾とYazawaら⁽³⁾⁻⁽⁶⁾の結果を示した。Kojoの $P_{\text{CO}_2} = 0.1 \text{MPa}$ における結果と本研究の結果とは、実験誤差範囲内で一致している。Yazawaらの結果は、 $P_{\text{Ar}} = 0.1 \text{MPa}$ すなわち、 P_{CO_2} が非常に低い条件におけるものであり、本研究で得た P_{CO_2} 依存性から推測すると、本研究の結果とは合わない。

$N \neq 1$ 以外の組成 N についても、 $\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-(SbO}_{1.5}\text{+SbO}_{2.5})$ 系スラグ-溶銅間で分配平衡実験を行い、 $\text{CuO}_{0.5}$ の挙動について考察した。本節で用いたデータは、第4章で行ったSbの分配平衡実験から得られたものが中心である。Nakamuraらの報告⁽¹⁾にあるように、実験条件によっては、スラグ中のCuは+2価で存在することが考えられるが、SbにもRedox平衡が存在するため、+2価のCuの定量は断念し、すべて $\text{CuO}_{0.5}$ として扱った。

7-2-1 $\text{CuO}_{0.5}$ の溶解度

(1) スラグ組成 N および P_{CO_2} 依存性

本系スラグ-溶銅間の分配実験により得られた $\text{CuO}_{0.5}$ の溶解度を $\text{NaO}_{0.5}\text{-(SbO}_{1.5}\text{+SbO}_{2.5})\text{-CuO}_{0.5}$ 擬三成分系状態図に示すとFig. 7-2のようになる。これらの各点は、1523Kで、酸素分圧が $P_{\text{O}_2} = 0.3 \sim 1\text{Pa}$ とほぼ一定の条件で得られた結果である。白抜きの点は $P_{\text{CO}_2} = 0.08\text{MPa}$ 、黒塗りの点は 0.01MPa におけるものである。同図から、(i)いずれの P_{CO_2} においても、 N が小さくなるほど、 $\text{CuO}_{0.5}$ の溶解度は増大する、また、(ii) P_{CO_2} が低いほど、 $\text{CuO}_{0.5}$ の溶解度が大きい、ということがいえる。

(2) P_{O_2} 依存性

$P_{\text{CO}_2} = 0.01\text{MPa}$ と一定の条件で、 P_{O_2} の依存性を調べた。Fig. 7-2と同様に、 $\text{CuO}_{0.5}$ の溶解度を $\text{NaO}_{0.5}\text{-(SbO}_{1.5}\text{+SbO}_{2.5})\text{-CuO}_{0.5}$ 擬三成分系状態図に示すとFig. 7-3のようになる。図に示すように、 P_{O_2} が大きくなるほど $\text{CuO}_{0.5}$ の溶解度は増大する。

7-2-2 Na_2CO_3 の分解に及ぼす影響

前述のように、本系スラグの $\text{CuO}_{0.5}$ の溶解度は、純粋な Na_2CO_3 に近い組成では、小さいが、 N が小さくなるにつれて、次第に増大する。そこで、このように溶解した $\text{CuO}_{0.5}$ が Na_2CO_3 の分解に及ぼす影響を調べた。

Na_2CO_3 に $\text{SbO}_{2.5}$ を添加すると、

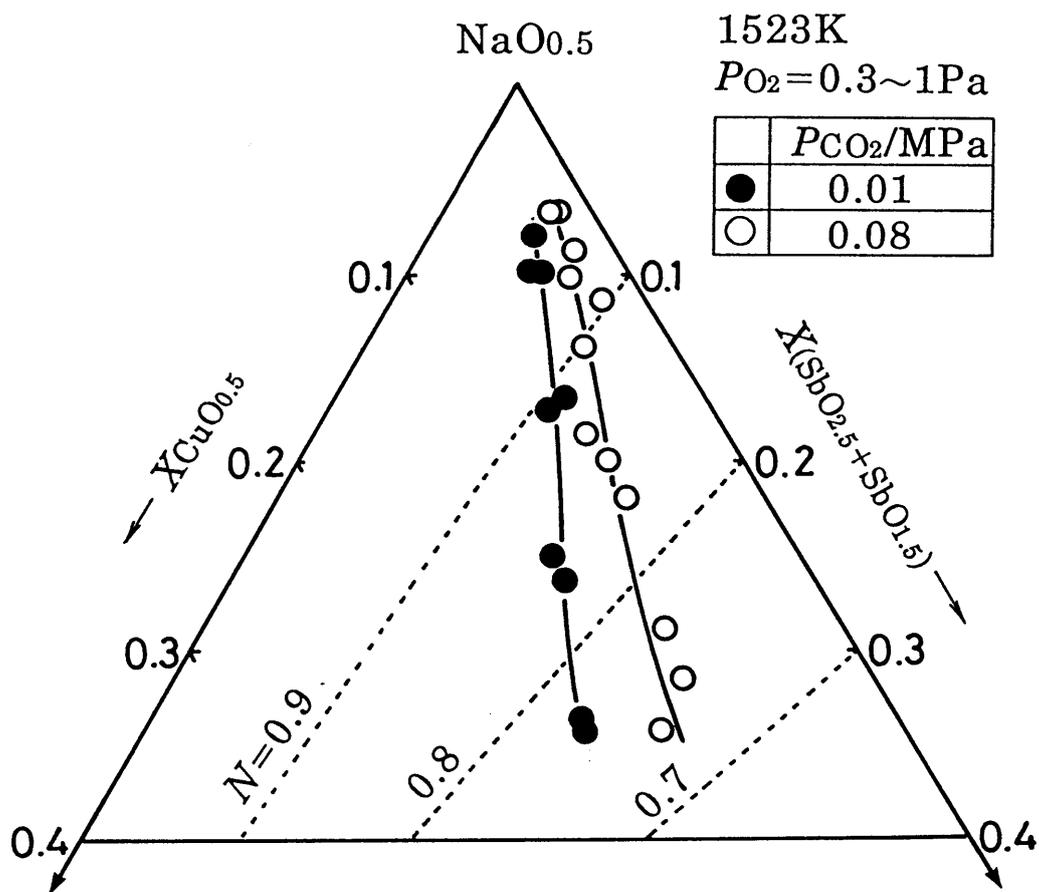


Fig. 7-2 Effects of partial pressure of CO₂ and slag composition on the solubility of CuO_{0.5} in NaO_{0.5}-CO₂-(SbO_{2.5}+SbO_{1.5}) slag coexisting with molten copper at 1523K.

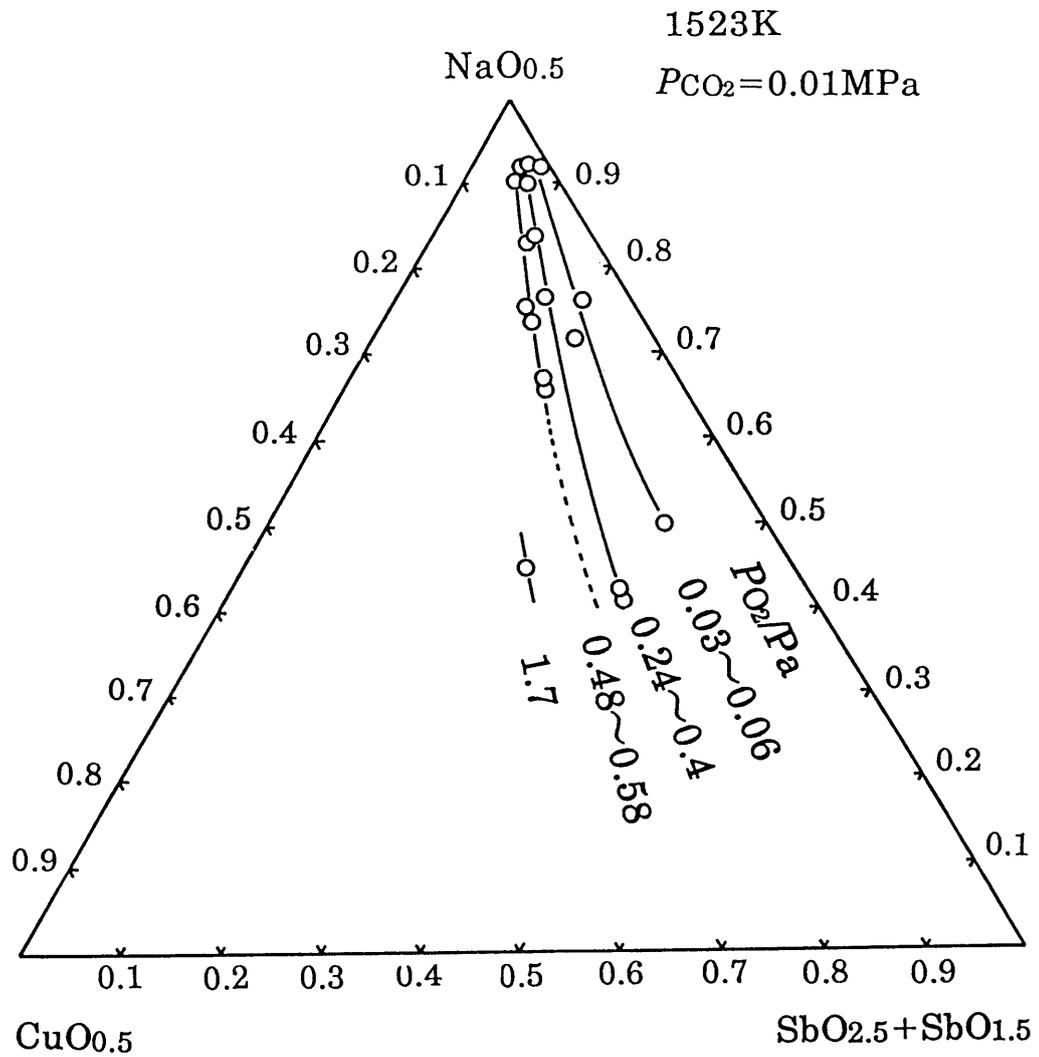
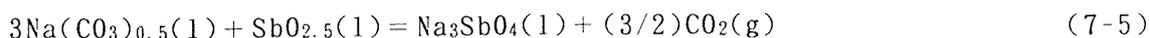


Fig. 7-3 Effects of oxygen partial pressure and slag composition on the solubility of $\text{CuO}_{0.5}$ in $\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-(SbO}_{2.5}\text{+SbO}_{1.5})$ slag coexisting with molten copper for $P_{CO_2}=0.01\text{MPa}$ at 1523K.



の反応（第4章参照）により， Na_2CO_3 が分解し， CO_2 を放出する．第4章で説明した実験データを用いて， Na_2CO_3 が分解した割合（ $X_{\text{CO}_2} / X_{\text{NaO}_{0.5}}$ ）とスラグ組成 N の関係を求めると，Fig. 7-4のようになる．白抜きの点は， CO_2 溶解度を測定したときのデータで， $\text{CuO}_{0.5}$ をまったく含んでいない．一方，黒塗りの点は，本系スラグ-溶銅間の分配平衡実験によるもので， $(\% \text{Cu}) = 1 \sim 20$ に相当する $\text{CuO}_{0.5}$ を含んでいる．

Na_2CO_3 が式(7-5)によって分解する場合は，図中の直線に従って CO_2 を放出し， $N = 0.75$ 近くでほぼ CO_2 溶解度が0になる． $\text{CuO}_{0.5}$ が酸性酸化物として作用する場合には， Na_2CO_3 を分解し， $(X_{\text{CO}_2} / X_{\text{NaO}_{0.5}})$ の値が直線より下方に位置するはずである．また， $\text{CuO}_{0.5}$ が塩基性酸化物として作用する場合には， CO_2 溶解度が増え，直線より上方に位置するはずである．しかし，白抜きの点と黒塗りの点には，差が認められない．したがって， $\text{CuO}_{0.5}$ は， Na_2CO_3 の分解に大きな影響を及ぼさないことがわかる．

7-2-3 Sbの分配比に及ぼす影響

Sbの分配反応は，第4章で説明したように，



で表され，その平衡関係より，Sbの分配比は，

$$L_{\text{Sb}} = \frac{K_{(7-6)} \cdot (n_{\text{T}}) \cdot \gamma_{\text{Sb}}}{[n_{\text{T}}] \cdot \gamma_{\text{SbO}_{2.5}}} P_{\text{O}_2}^{5/4} \quad (7-7)$$

で与えられる．ここで， $K_{(7-6)}$ は式(7-6)の平衡定数， (n_{T}) および $[n_{\text{T}}]$ は，スラグおよびメタル100g中の構成成分のモル数の総和， γ_{Sb} および $\gamma_{\text{SbO}_{2.5}}$ は，メタル中のSbおよびスラグ中の $\text{SbO}_{2.5}$ のRaoult基準の活量係数を表す．第4章では， $\text{CuO}_{0.5}$ を含まない $\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-SbO}_{2.5}$ 系スラグについて (n_{T}) と $\gamma_{\text{SbO}_{2.5}}$ を温度，スラグ組成および P_{CO_2} の関数として求め，これに基づいて分配比を推算した．しかし，実際の分配平衡実験ではスラグへの $\text{CuO}_{0.5}$ の溶解は避けられないので，溶解した $\text{CuO}_{0.5}$ がこの計算によって求めた分配比に及ぼす影響を調べる必要がある．ここでは， (n_{T}) と $\text{SbO}_{2.5}$ の活量に及ぼす影響を検討した．

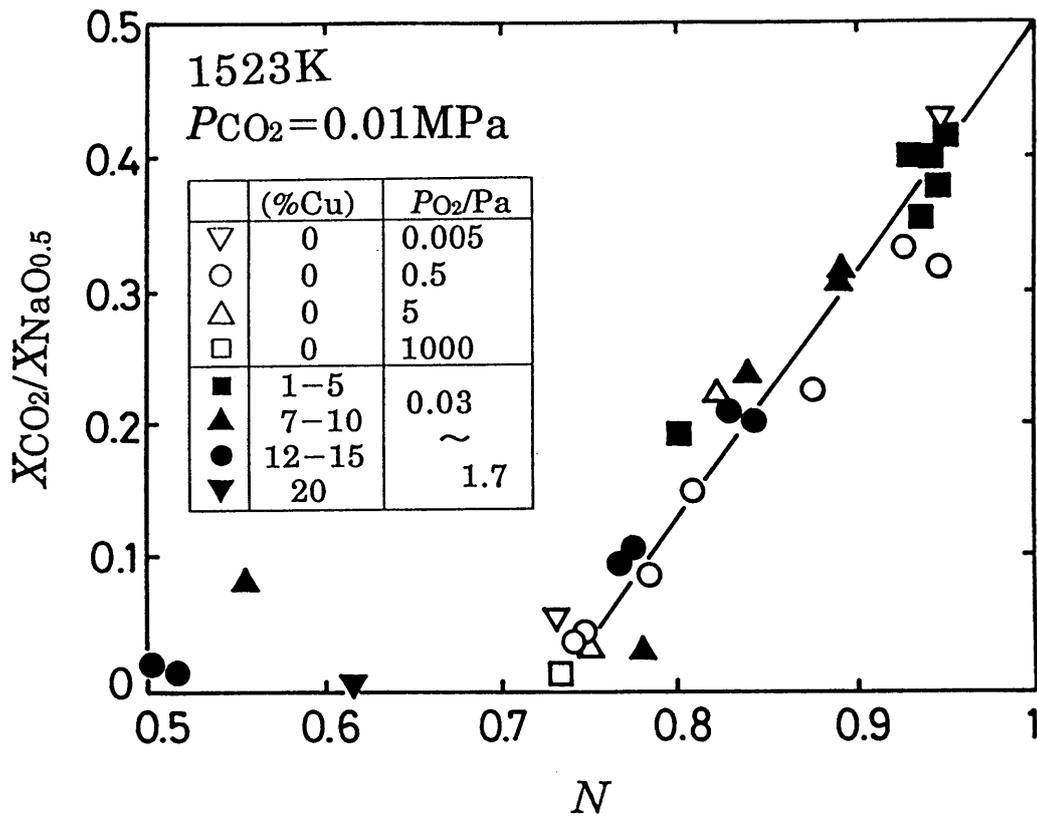


Fig. 7-4 Retained CO_2 as a function of the slag composition N for $P_{CO_2} = 0.01 \text{MPa}$ at 1523K.

(1) (n_T) に及ぼす影響

$\log(n_T)$ とスラグ組成 N との関係をFig. 7-5に示す。これらのプロットはFig. 7-4と同じものである。白抜きの際の点の (n_T) は、

$$(n_T) = \frac{(\%NaO_{0.5})}{M_{NaO_{0.5}}} + \frac{(\%CO_2)}{M_{CO_2}} + \frac{(\%SbO_{2.5})}{M_{SbO_{2.5}}} \quad (7-8)$$

で、黒塗りの点の (n_T) は、

$$(n_T) = \frac{(\%NaO_{0.5})}{M_{NaO_{0.5}}} + \frac{(\%CO_2)}{M_{CO_2}} + \frac{(\%SbO_{2.5})}{M_{SbO_{2.5}}} + \frac{(\%CuO_{0.5})}{M_{CuO_{0.5}}} \quad (7-9)$$

から計算された値である。ここで、 M は分子量を表す。図に示すように、 N が小さくなるにつれて、 $\log(n_T)$ の値は減少するが、 $CuO_{0.5}$ を含む場合と含まない場合とで (n_T) の値には明確な差は認められない。

(2) $SbO_{2.5}(l)$ の活量に及ぼす影響

Fig. 4-21 (第4章参照)において、 N が小さくなるにつれて、分配平衡実験より求めた $SbO_{2.5}$ の活量 $a_{SbO_{2.5}}$ の値とGibbs-Duhem積分より推算した値との差が大きくなることを述べた。この差は、3価のSbが生成し、さらに、スラグに $CuO_{0.5}$ が溶解するため、分配実験から得た $a_{SbO_{2.5}}$ の値を下げていることに起因すると考えられる。しかし、3価のSbと $CuO_{0.5}$ が、 $a_{SbO_{2.5}}$ に及ぼす影響を分けて説明することは困難であるため、ここでは、3価のSbの生成量が比較的小さい $P_{CO_2} = 0.01\text{MPa}$ (第4章, Fig. 4-12参照)におけるデータを対象にして、スラグを $NaO_{0.5}-CO_2-SbO_{2.5}-CuO_{0.5}$ 四成分系とみなして、 $CuO_{0.5}$ が $a_{SbO_{2.5}}$ に及ぼす影響の大きさを計算した。

$CuO_{0.5}$ の活量 $a_{CuO_{0.5}}$ は、



$$\Delta G^\circ_{(7-10)}/J = -58800 + 19.55 T^{(7)} \quad (7-11)$$

の平衡関係より、

$$a_{CuO_{0.5}} = K_{(7-10)} \cdot a_{Cu} \cdot p_{O_2}^{1/4} \quad (7-12)$$

で表され、 $a_{Cu} = 1$ と近似することにより、実験で得られた p_{O_2} から計算することができる。 p_{O_2} の算出方法は第4章を参照されたい。

$CuO_{0.5}$ の等活量線を $NaO_{0.5}-SbO_{2.5}-CuO_{0.5}$ 擬三成分系状態図に示すとFig. 7-6のよ

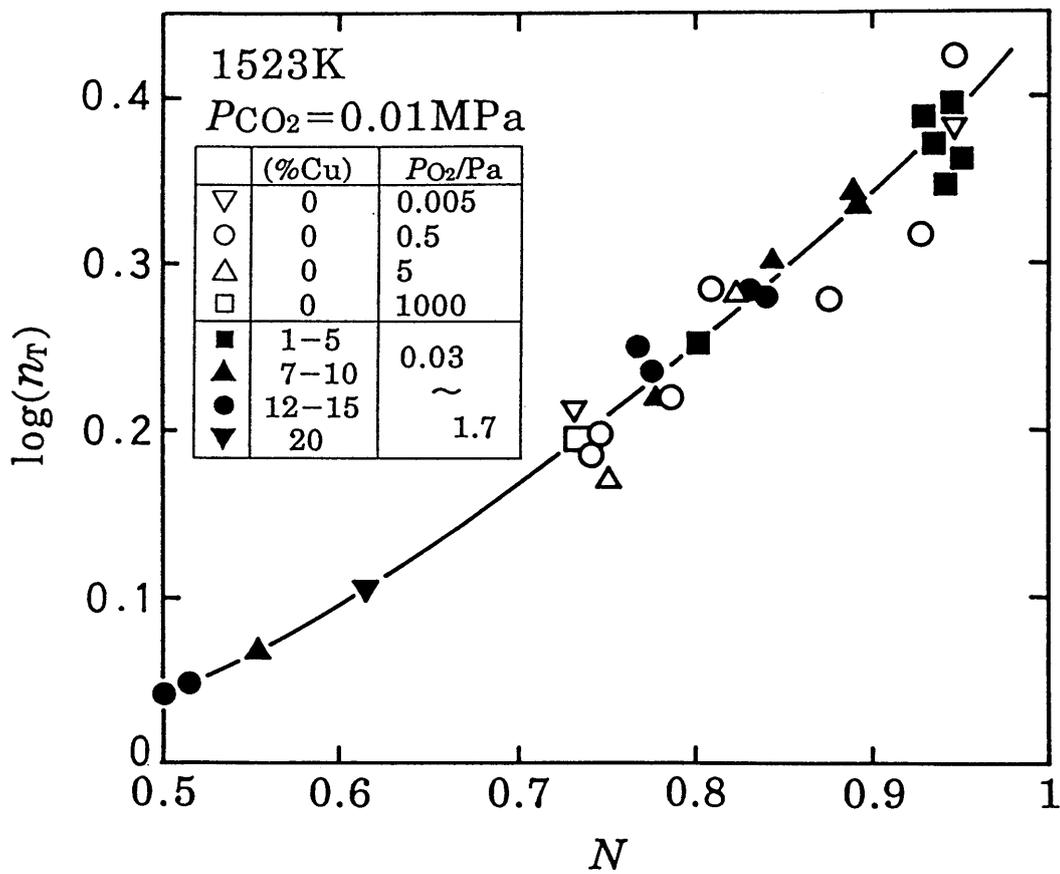


Fig. 7-5 Total molar amount of slag (n_T) as a function of the slag composition N for $P_{CO_2} = 0.01 \text{ MPa}$ at 1523K.

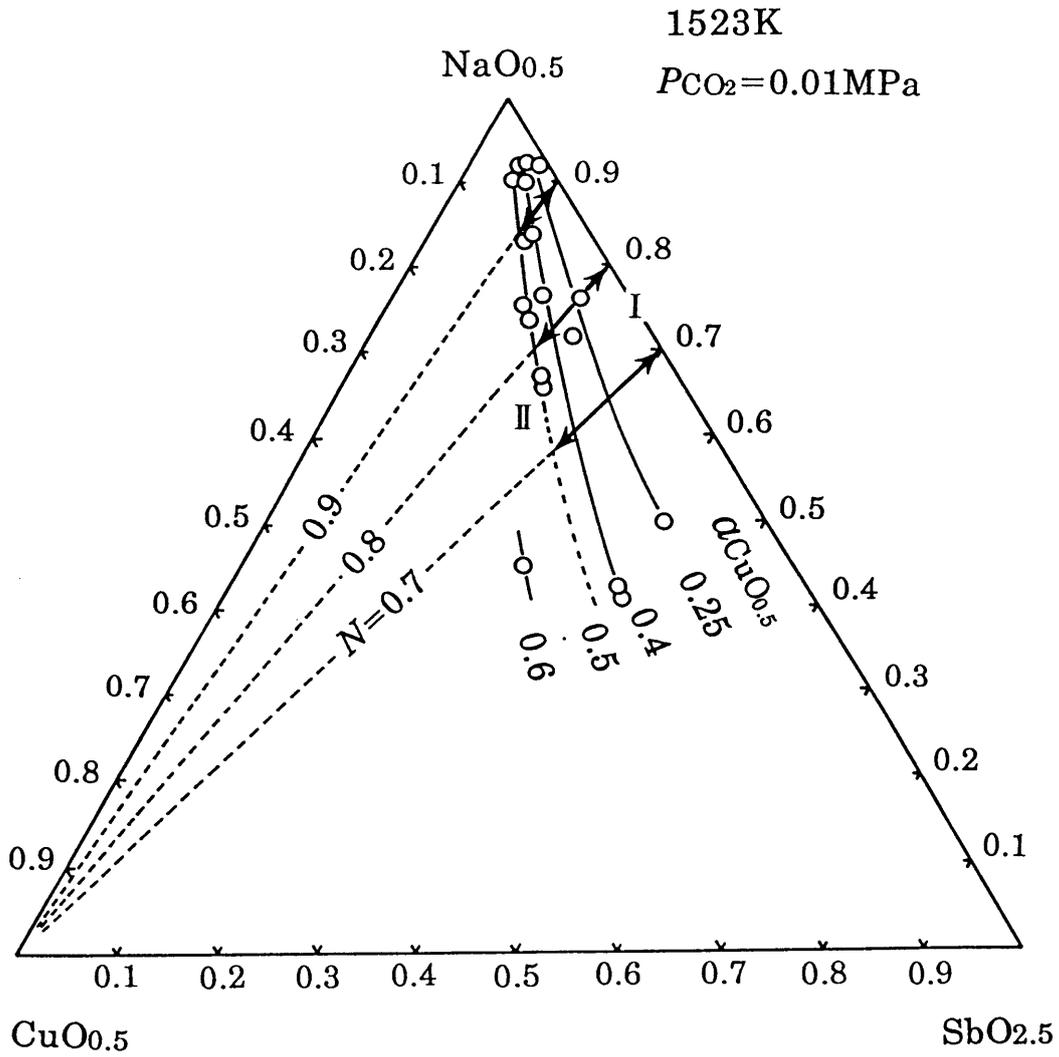


Fig. 7-6 Iso-activity curves of $\text{CuO}_{0.5}(\text{l})$ for $\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-SbO}_{2.5}\text{-CuO}_{0.5}$ slag coexisting with molten copper for $P_{\text{CO}_2}=0.01\text{MPa}$ at 1523K.

うになる。 $a_{\text{SbO}_{2.5}}$ に及ぼす $\text{CuO}_{0.5}$ の影響をみるために、 N が一定の線に沿って、 $\text{CuO}_{0.5}$ が溶解している点（図中 II， $P_{\text{O}_2} = 0.5 \text{ Pa}$ に相当）から、 $\text{CuO}_{0.5}$ を含まない点（図中 I）までの $a_{\text{SbO}_{2.5}}$ の値の差を、 Schumann の方法⁽⁸⁾ を用いて推算した。その方法を次に示す。

$\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-SbO}_{2.5}\text{-CuO}_{0.5}$ 四成分系の Gibbs-Duhem の関係は、

$$n_{\text{NaO}_{0.5}} d \ln a_{\text{NaO}_{0.5}} + n_{\text{CO}_2} d \ln a_{\text{CO}_2} + n_{\text{SbO}_{2.5}} d \ln a_{\text{SbO}_{2.5}} + n_{\text{CuO}_{0.5}} d \ln a_{\text{CuO}_{0.5}} = 0 \quad (7-13)$$

で与えられる。 CO_2 分圧一定の条件下においては、 $d \ln a_{\text{CO}_2} = 0$ であり、式(7-13)は、

$$n_{\text{NaO}_{0.5}} d \ln a_{\text{NaO}_{0.5}} + n_{\text{SbO}_{2.5}} d \ln a_{\text{SbO}_{2.5}} + n_{\text{CuO}_{0.5}} d \ln a_{\text{CuO}_{0.5}} = 0 \quad (7-14)$$

となる。式(7-14)を、 $(n_{\text{NaO}_{0.5}} / n_{\text{SbO}_{2.5}})$ 、すなわち、 N が一定の経路に沿って積分すると、

$$\left[\log a_{\text{SbO}_{2.5}}^{\text{I}} - \log a_{\text{SbO}_{2.5}}^{\text{II}} = \int_{\log a_{\text{CuO}_{0.5}}^{\text{I}}}^{\log a_{\text{CuO}_{0.5}}^{\text{II}}} \left(\frac{\partial n_{\text{CuO}_{0.5}}}{\partial n_{\text{SbO}_{2.5}}} \right)_{a_{\text{CuO}_{0.5}}, n_{\text{NaO}_{0.5}}} d \log a_{\text{CuO}_{0.5}} \right]_N \quad (7-15)$$

となり、図式積分することが可能である。被積分項の値は、Fig. 7-6 の N が一定の線上における等 $a_{\text{CuO}_{0.5}}$ 線の接線の底辺 $\text{CuO}_{0.5}\text{-SbO}_{2.5}$ 線上への切片から求めることができる。

$N = 0.7, 0.8$ および 0.9 について、式(7-15)の左辺に相当する値を計算した結果、それぞれ $0.21, 0.25$ および 0.27 となった。すなわち、 $\text{CuO}_{0.5}$ が溶解すると、対数でこれだけ $a_{\text{SbO}_{2.5}}$ の値が小さくなる。

$\text{CuO}_{0.5}$ が $a_{\text{SbO}_{2.5}}$ に対して単なる希釈だけの効果しかないと仮定すると、式(7-15)の左辺に相当する値は、

$$\log a_{\text{SbO}_{2.5}}^{\text{I}} - \log a_{\text{SbO}_{2.5}}^{\text{II}} = - \log X_{\text{CuO}_{0.5}} \quad (7-16)$$

と表される。例えば、同図中の II の位置では、この値は $0.04 \sim 0.07$ となり、希釈の効果は、式(7-15)の積分で見積もった値より 1桁小さい。したがって、 $\text{CuO}_{0.5}$ は $\text{SbO}_{2.5}$ に対して単なる希釈よりも大きく活量を下げる作用があることがわかる。このことより、実際の分配比は、推算した Sb の分配比より若干大きくなることが予想される。これは実操業の面からは有利である。

しかし、前述のFig. 4-21における $\alpha_{\text{SbO}_2 \cdot 5}$ の実測値と計算値との差は、式(7-15)の積分で見積もった値よりも大きく、この差を完全には説明できない。これは、主に3価のSbの存在によるものと考えられるが、それに加えて式(7-15)の積分精度の問題やCuのRedox平衡を考慮していないことも原因として上げることができる。

第7-3節 結 言

溶銅と平衡する Na_2CO_3 系スラグへの酸化銅の溶解度を1523K, 種々の CO_2 分圧と酸素分圧およびスラグ組成 $N (= n_{\text{Na}} / (n_{\text{Na}} + n_{\text{X}}))$, n :モル数, X :不純物元素)について測定し, 次の結果を得た.

(1)溶銅と平衡する Na_2CO_3 スラグへの酸化銅の溶解度は小さく, 例えば, 1523K, $P_{\text{CO}_2} = 0.01\text{MPa}$, $P_{\text{O}_2} = 0.1\text{Pa}$ では(%Cu)=1である. また, $N \approx 1$ の近傍では, スラグ中のCuは+1価で存在していると推察される.

さらに, $\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-(SbO}_{1.5}\text{+SbO}_{2.5})$ 系スラグでは,

(2) $N (= n_{\text{Na}} / (n_{\text{Na}} + n_{\text{Sb}}))$ が小さくなるほど, CO_2 分圧が低いほど, 酸素分圧が高いほど, $\text{CuO}_{0.5}$ の溶解度は増大する,

(3)溶解した $\text{CuO}_{0.5}$ は, Na_2CO_3 の分解に大きな影響を与えない,

(4) $\text{CuO}_{0.5}$ は, $\alpha_{\text{SbO}_{2.5}}$ を希釈効果以上に小さくする作用がある,

ことがわかった. このため, 推算したSbの分配比より, 実際の分配比は若干大きくなることが予想される. これは実操業の面からは有利である.

第7章の参考文献

- (1) S.Nakamura and N.Sano: Metall.Trans.B, 22B(1991), 823.
- (2) I.V.Kojo: Acta Polytechnica Scandinavica, Chemical Technology and Metallurgy Series No.161, Helsinki University of Technology, (1985), p.1.
- (3) A.Yazawa: Proceedings of the Second International Symposium on Metallurgical Slags and Fluxes, Lake Tahoe, Nevada, U.S.A., (1984), TMS-AIME, p.701.
- (4) G.Riveros, Y.Takeda and A.Yazawa: Preprint of the Fall Meeting and Met.Inst.Japan, Sendai, Japan, Oct., (1983), 17.
- (5) 武田要一, G.Riveros, 朴 龍鎮, 矢澤 彬: 日本鋳業会誌, 102[1180] (1986), 375.

- (6) Y. Takeda, G. Riveros, Y. Park and A. Yazawa : Trans. JIM, 27
(1986), 608.
- (7) 講座・現代の金属学, 製錬編2, "非鉄金属製錬", 日本金属学会,
(1980), 315-321.
- (8) 松下幸雄, 不破 祐, 森 一美, 盛 利貞, 館 充, 瀬川 清 共著 :
冶金物理化学 (丸善) (1970), p. 56

第 8 章 スラグ原単位

この章では、第 3～6 章で推算した溶銅中の As, Sb, Sn と Fe の平衡濃度および分配比を利用して、平衡論的観点から、溶銅中のこれら不純物濃度を希望値まで下げるために必要な Na_2CO_3 スラグの処理法について説明する。

第 8-1 節 スラグ原単位

これまでの結果をもとに、任意の操業条件における Na_2CO_3 スラグによる溶銅中の不純物 X (As, Sb, Sn あるいは Fe) の精錬限界を検討する。そのためには、スラグ-溶銅間の分配反応が平衡に達したときの銅中に残留した X の濃度と、この時まで消費された Na_2CO_3 スラグ量との定量的な関係を求めておくことが必要である。ここでは、消費された Na_2CO_3 スラグ量として、Cu-X 合金 1 ton を処理するのに必要な Na_2CO_3 スラグの kg 数で定義されるスラグ原単位 $W[\text{kg}\cdot\text{ton}^{-1}]$ を用いる。

8-1-1 As および Sb の場合

(1) スラグ処理前の関係

X を含む銅合金の質量を 1 [ton] とし、合金中の X の初期濃度 $[\%X]_0$ を設定すると、銅合金中の X の質量 $W_{[X]0}[\text{kg}]$ は、

$$W_{[X]0} = 10[\%X]_0 \quad (8-1)$$

で、銅の質量 $W_{\text{Cu}}[\text{kg}]$ は、

$$\begin{aligned} W_{\text{Cu}} &= 1000 - W_{[X]0} \\ &= 1000 - 10[\%X]_0 \end{aligned} \quad (8-2)$$

で表される。

(2) スラグ処理後の関係

Na_2CO_3 スラグを $W[\text{kg}]$ 添加して処理した後、生成した組成 $N \{ = n_{\text{Na}} / (n_{\text{Na}} + n_{\text{X}}) \}$ 、 n : モル数} のスラグと平衡する溶銅中の X の濃度を $[\%X]$ とすると、分配平衡後の溶銅中の X の質量 $W_{[X]}[\text{kg}]$ は、

$$W_{[X]} = [\% X] \cdot W_{Cu} / (100 - [\% X]) \quad (8-3)$$

で表される。ただし、Cuのスラグへの損失は無視する。スラグ中へ移行したXの質量 $W_{(X)}$ [kg]は、

$$W_{(X)} = W_{[X]0} - W_{[X]} \quad (8-4)$$

であるので、 Na_2CO_3 の質量 W [kg]を、Xが移行した後のスラグ組成 N と $W_{(X)}$ とで表すことができ、

$$W = N \cdot M_{Na_2CO_3} \cdot W_{(X)} / \{(1 - N) \cdot M_X\} \quad (8-5)$$

となる。ここで、 M は分子量あるいは原子量を表す。この式に式(8-2)~(8-4)を代入して、整理すると、次式を得る。

$$W = \frac{1000 \cdot N \cdot M_{Na_2CO_3} \cdot \{[\%X]_0 - [\%X]\}}{2 \cdot (1 - N) \cdot M_X \cdot \{100 - [\%X]\}} \quad (8-6)$$

AsやSbの場合は、すでに温度、 CO_2 分圧および酸素分圧の関数として、 N と溶銅中の平衡濃度 $[\%X]$ との関係が明らかとなっている (Fig. 3-27~3-29および Fig. 4-30~4-32参照)。したがって、初期不純物濃度 $[\%X]_0$ を設定すれば、 W と $[\%X]$ の関係を式(8-6)から求めることができる。

ただし、式(8-6)を用いる場合、次の問題点がある。すなわち、 $N=1$ の近傍では、Gibbs-Duhemの積分によって、 $AsO_{2.5}$ あるいは $SbO_{2.5}$ の活量を精度よく求めることに限界がある。そのため、それぞれの活量から正確な平衡濃度 $[\%As]$ および $[\%Sb]$ の値を求めることができない。そこで、式(8-6)を次のように変形して用いることにした。

式(8-6)に $N = n_{Na} / (n_{Na} + n_X)$ を代入して整理すると、

$$\begin{aligned} W &= \frac{1000 \cdot n_{Na} \cdot M_{Na_2CO_3} \cdot \{[\%X]_0 - [\%X]\}}{2 \cdot n_X \cdot M_X \cdot \{100 - [\%X]\}} \\ &= \frac{1000 \cdot W \cdot \{[\%X]_0 - [\%X]\}}{W_{(X)} \cdot \{100 - [\%X]\}} \end{aligned} \quad (8-7)$$

となる。ここで、 $N=1$ の近傍では、スラグ-溶銅間で移動するXの量は小さいので、スラグ処理の前後で銅合金およびスラグの質量は一定であると近似することができ、

$$(\% X) \doteq \frac{W_{(X)}}{W} \times 100 \quad (8-8)$$

$$100 - [\%X] \approx 100 \quad (8-9)$$

が成り立つ。式(8-8)と式(8-9)および分配比 $L_x \{ = (\%X) / [\%X] \}$ を用いると、式(8-7)は、

$$W = \frac{1000 \cdot \{ [\%X]_0 - [\%X] \}}{L_x \cdot [\%X]} \quad (8-10)$$

となる。すなわち、 $N=1$ の近傍で実測した L_x を用いれば、スラグ原単位 W を計算することができる。

上記の方法を用いると、 W とスラグ処理後の溶銅中 X の濃度の関係を、溶銅中の X の初期濃度をパラメータにして示すことができる。As と Sb について、1523K、 $P_{CO_2} = 0.01 \text{MPa}$ 、 $P_{O_2} = 1 \text{Pa}$ の条件下における上記の関係をそれぞれ Fig. 8-1 と 8-2 に示す。これらの図から、溶銅からの As と Sb の除去に関して、不純物レベルを希望値まで下げるにはどのようなスラグ処理を施せばよいか検討することができる。スラグ処理の回数をなるべく少なく、しかも1回の W が $100 [\text{kg} \cdot \text{ton}^{-1}]$ を越えないという条件を設定して、スラグ処理の方法の一例を示す。

ボンディングワイヤーに用いることができるような高純度銅では、すべての不純物濃度を 0.1ppm 以下に下げる必要がある。溶銅中の As を 1000ppm から 0.1ppm まで下げるには、Fig. 8-1 より、 $W = 4.5 [\text{kg} \cdot \text{ton}^{-1}]$ で1回だけスラグ処理すればよいことがわかる。溶銅中の Sb を 1000ppm から 0.1ppm まで下げるには、Fig. 8-2 から、スラグ原単位 $W = 5 [\text{kg} \cdot \text{ton}^{-1}]$ で Na_2CO_3 スラグ処理して 15.4ppm まで下げた後、スラグオフして再び $W = 60 [\text{kg} \cdot \text{ton}^{-1}]$ で処理すれば、 0.1ppm まで下げることができる。

8-1-2 Sn および Fe の場合

Sn や Fe の場合は、スラグ中で固相を生成するので固相析出を利用した場合と均一液相領域を利用する場合に分けてスラグ原単位を検討しなければならない。

(1) 固相析出を利用した場合

固相析出を利用した場合のスラグ原単位 W は、

$$W = \frac{1000 \cdot N \cdot M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot \{ [\%X]_0 - [\%X] \}}{2 \cdot (1-N) \cdot M_x \cdot \{ 100 - [\%X] \}} \quad (8-6)$$

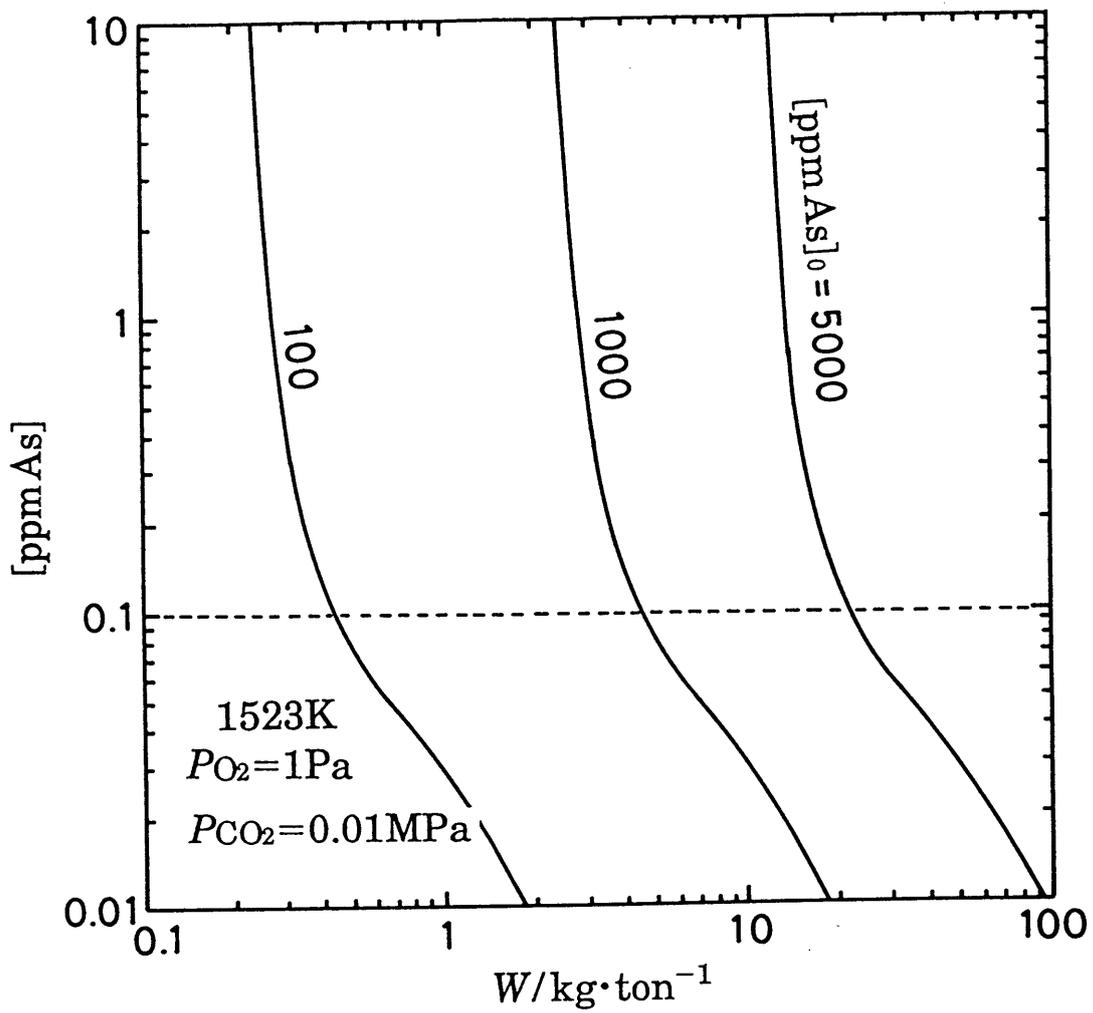


Fig. 8-1 Estimated Na_2CO_3 consumption to remove As from molten copper for $P_{\text{CO}_2} = 0.01 \text{ MPa}$ and $P_{\text{O}_2} = 1 \text{ Pa}$ at 1523K.

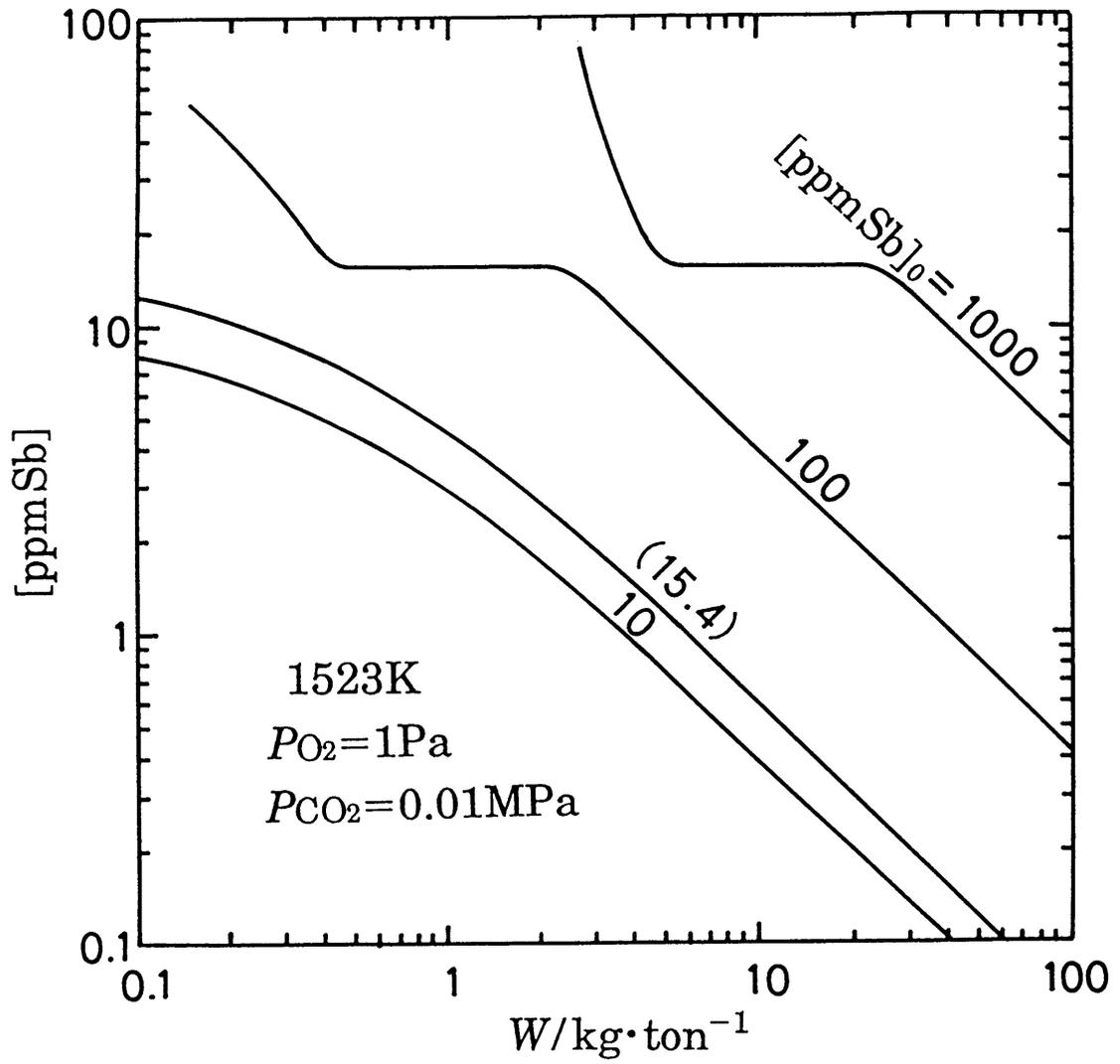


Fig. 8-2 Estimated Na_2CO_3 consumption to remove Sb from molten copper for $P_{\text{CO}_2} = 0.01\text{MPa}$ and $P_{\text{O}_2} = 1\text{Pa}$ at 1523K.

を用いて計算した。固液共存領域では、CO₂分圧、酸素分圧および温度を規定すると、スラグと平衡する溶銅中のXの濃度[%X]はある一定の値に保たれる。したがって、初期濃度[%X]₀と最終スラグ組成Nを設定すれば、スラグ原単位Wを求めることができる。Snの場合は、Na₂SnO₃の組成に相当するN=0.6667(=2/3)のとき、Feの場合は、NaFeO₂に相当するN=0.5のとき、それぞれWが最小になる。これは、スラグがすべて固体となる場合に相当する。ただし、固液共存の領域を用いる限り、その平衡濃度より下げることができない。さらに濃度を下げたい場合は、均一液相領域を利用したスラグ処理を施さなければならない。

(2) 均一液相(未飽和)領域を利用した場合

すでに、固相析出を利用した処理が済んだあとなので、溶銅中のXの初期濃度[%X]₀は小さい。また、CO₂分圧が0.01MPa以上であるならば、均一液相領域の組成幅は小さく、N=1に近い状態である。したがって、スラグ処理の前後で合金およびスラグの質量は、近似的に一定であるとすることができる。また、この領域における分配比はスラグの組成には依存しないので、このような場合には、分配比を含む次の式、

$$W = \frac{1000 \cdot \{[\%X]_0 - [\%X]\}}{L_x \cdot [\%X]} \quad (8-10)$$

を用いる方が便利である。

以上説明した方法により、スラグ原単位Wとスラグ処理後の溶銅中のXの濃度の関係を、溶銅中のXの初期濃度をパラメータとして示すことができる。

(3) Snの除去

固液共存領域のスラグと平衡する溶銅中のSn濃度と酸素分圧の関係をCO₂分圧をパラメータにしてFig.5-16に示した(第5章参照)。この図から、例えば、1523K、P_{CO₂}=0.01MPa、P_{O₂}=1Paの条件では、固液共存スラグと平衡する溶銅中のSn濃度は、[ppm Sn]=13.7となる。

Fig.8-3は上記の条件で、メタル中のSn濃度の初期値[%Sn]₀が与えられたとき、これを平衡後のSn濃度([ppm Sn]=13.7)まで除去するために必要な最低限度のスラグ原単位W(N=0.6667(=2/3)に相当する)を示したものである。例え

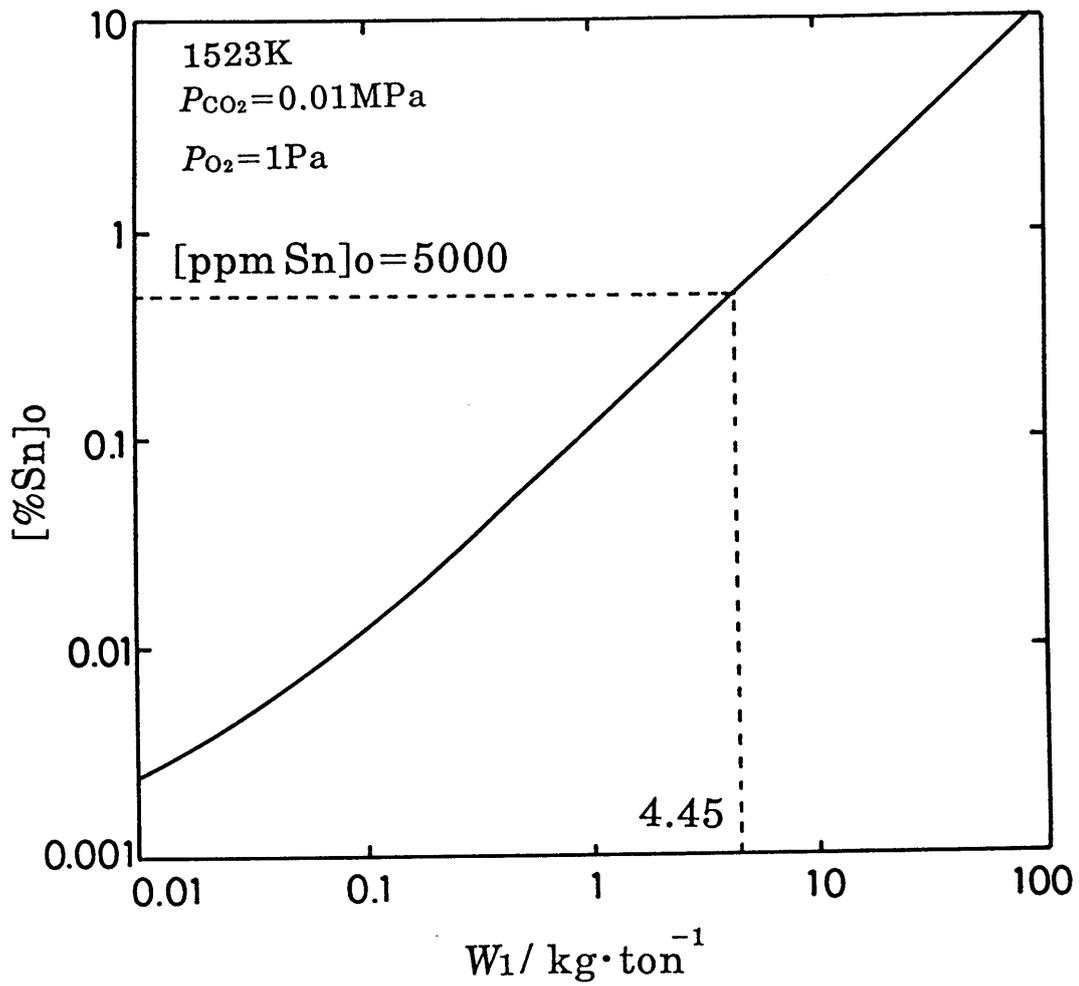


Fig. 8-3 Estimated minimum Na_2CO_3 consumption (W_1) to remove Sn from molten copper with its initial content $[\% \text{Sn}]_0$ to final one for $P_{\text{CO}_2} = 0.01\text{MPa}$ and $P_{\text{O}_2} = 1\text{Pa}$ at 1523K.

ば, $[\% \text{Sn}]_0 = 0.5$ ($[\text{ppm Sn}] = 5000$) から $[\text{ppm Sn}] = 13.7$ まで下げるのに必要な最低限のスラグ原単位は $4.45[\text{kg} \cdot \text{ton}^{-1}]$ である.

Fig. 8-4はスラグの均一液相領域を利用した場合の平衡Sn濃度とスラグ原単位の関係の一例を示す. 分配比 L_{Sn} には, 第5章で得られた値 $\log L_{\text{Sn}} = 3.1$ ($P_{\text{CO}_2} = 0.01\text{MPa}$, $P_{\text{O}_2} = 1\text{Pa}$)を用いた.

これらの図から, 溶銅からのSnの除去に関して, そのレベルを希望値まで下げるにはどのようなスラグ処理を施せばよいかを検討することができる. ここでも先ほどのAsやSbと同様に, スラグ処理の回数をなるべく少なく, しかも1回の W が $100[\text{kg} \cdot \text{ton}^{-1}]$ を越えないという条件を設定して, スラグ処理の方法の一例を示す.

スクラップから多量に混入する場合も考慮して, 5000ppmからの処理を想定した. すなわち, 1523K , $P_{\text{CO}_2} = 0.01\text{MPa}$, $P_{\text{O}_2} = 1\text{Pa}$ という条件で, 溶銅中のSnを5000ppmから0.1ppmまで下げるには, どのようなスラグ処理をすればよいかを検討する.

Fig. 8-3より, スラグ原単位 $W_1 = 4.45[\text{kg} \cdot \text{ton}^{-1}]$ で, 固相の析出を利用したスラグ処理を施し, $[\text{ppm Sn}] = 13.7$ まで下げることができる. これよりさらにSn濃度を下げる場合には, 均一液相領域での処理を施さねばならない.

一旦スラグオフした後, Fig. 8-4より, $W_2 = 8.5[\text{kg} \cdot \text{ton}^{-1}]$ で処理して $[\text{ppm Sn}] = 1.26$ とし, さらに第3段階として $W_3 = 9.9[\text{kg} \cdot \text{ton}^{-1}]$ で処理すれば, 合計のスラグ原単位 $W = W_1 + W_2 + W_3 = 22.85[\text{kg} \cdot \text{ton}^{-1}]$ によって0.1ppmまで下げることができる.

均一液相領域を利用したスラグ処理を, 以上のように2回に分けた場合の, W_2 と W_3 の組合せによる ($W_2 + W_3$) の変化を, Fig. 8-5に示す. この図は, 固液共存スラグと平衡する銅中のSn濃度を, さらに低下させるために適当に設定した W_2 と, その低下したSn濃度から0.1ppmとなるように計算した W_3 によって描かれたものである. このように, ($W_2 + W_3$) の値は W_2 に対して最小値をもつことが判る. 前述の $W_2 = 8.5[\text{kg} \cdot \text{ton}^{-1}]$ および $W_3 = 9.9[\text{kg} \cdot \text{ton}^{-1}]$ は, Fig. 8-5から, ($W_2 + W_3$) が最小となるように設定した値である.

ここでは, 一例として, 1523K , $P_{\text{CO}_2} = 0.01\text{MPa}$, $P_{\text{O}_2} = 1\text{Pa}$ という条件で, 溶銅中のSn濃度を5000ppmから0.1ppmまで下げるときのスラグ原単位の求め方を説

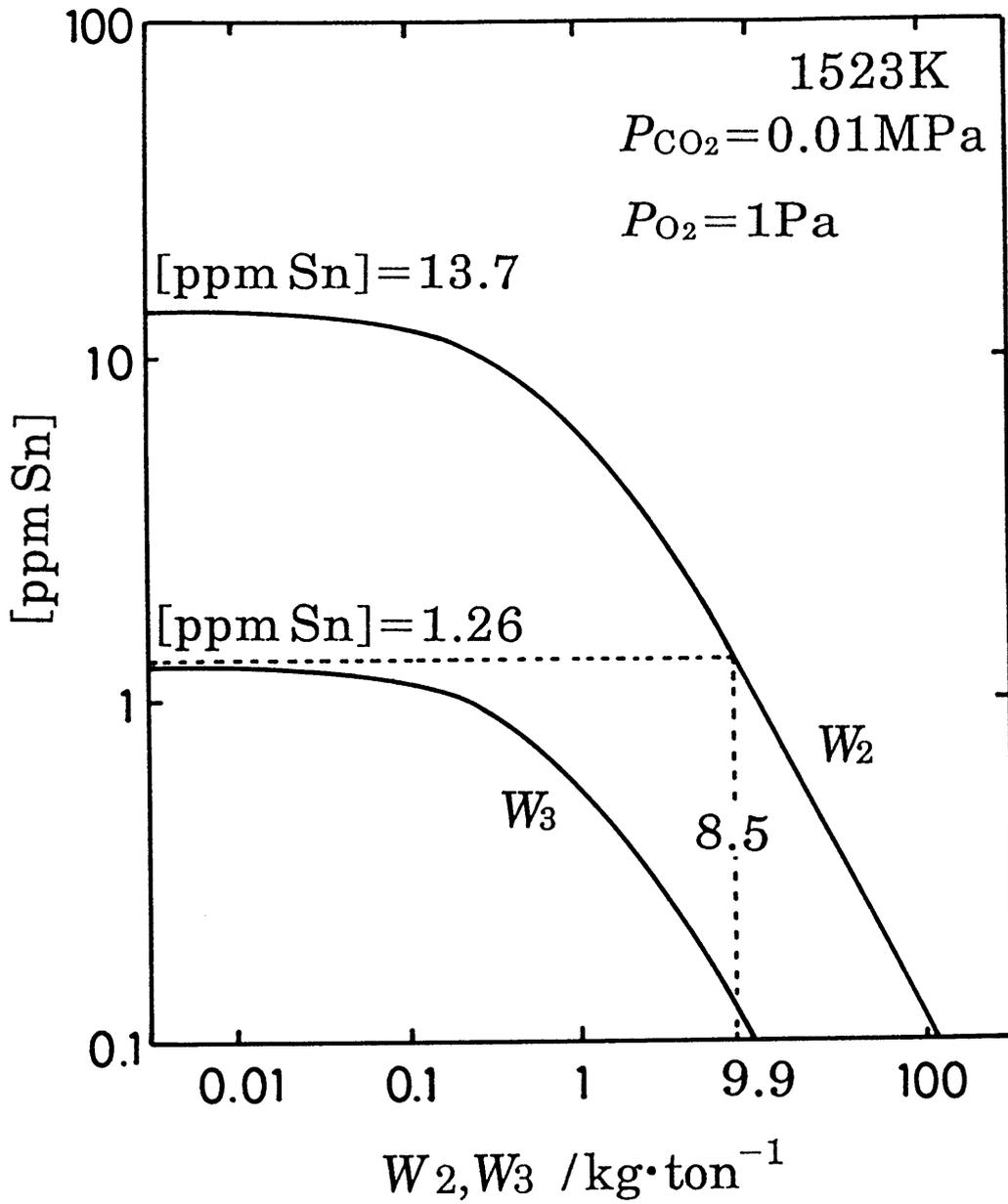


Fig. 8-4 Estimated Na_2CO_3 consumption (W_2 or W_3) to remove Sn from molten copper for $P_{\text{CO}_2} = 0.01 \text{ MPa}$ and $P_{\text{O}_2} = 1 \text{ Pa}$ at 1523K.

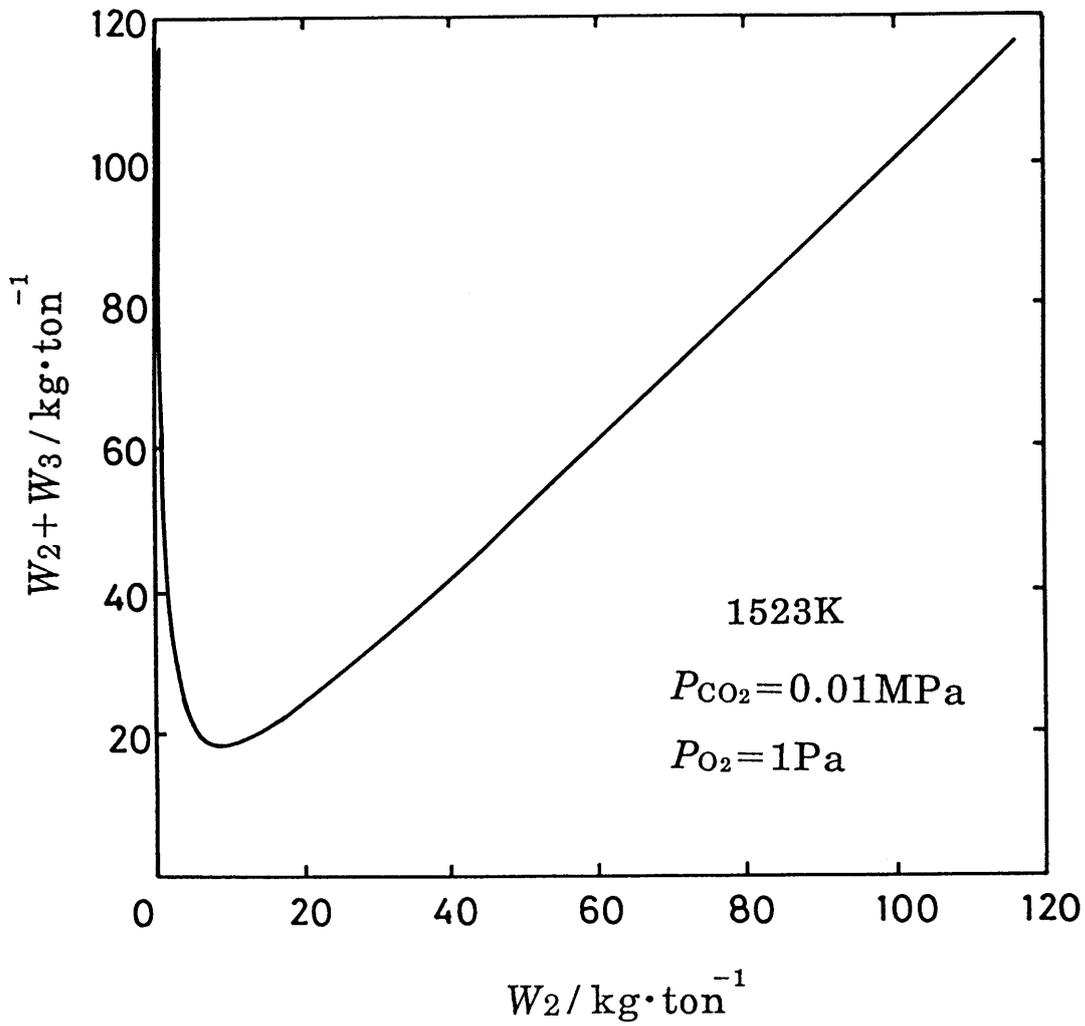


Fig. 8-5 Minimization of Na_2CO_3 consumption to reduce the Sn content in molten copper to 0.1ppm for $P_{CO_2} = 0.01 \text{ MPa}$ and $P_{O_2} = 1 \text{ Pa}$ at 1523K.

明したが、他の条件の場合も第5章で示した結果を用いれば、同様な手法で求めることができる。

(4) Feの除去

Feの場合も上記のSnの場合と同様の手法を用いて、スラグ処理を検討することができる。固液共存領域のスラグと平衡する溶銅中のFe濃度と酸素分圧の関係をCO₂分圧をパラメータにしてFig. 6-27に示した(第6章参照)。この図から、例えば、1523K、 $P_{\text{CO}_2} = 0.01\text{MPa}$ 、 $P_{\text{O}_2} = 0.5\text{Pa}$ の条件では、固液共存スラグと平衡する溶銅中のFe濃度は、 $[\text{ppm Fe}] = 2.68$ となる。

Fig. 8-6は上記の条件で、メタル中のFe濃度の初期値 $[\% \text{Fe}]_0$ が与えられたとき、これを平衡後のFe濃度($[\text{ppm Fe}] = 2.68$)まで除去するために必要な最低限度のスラグ原単位 W ($N = 0.5$ に相当する)を示したものである。

Fig. 8-7はスラグの均一液相領域を利用した場合の平衡Fe濃度とスラグ原単位の関係の一例を示す。分配比 L_{Fe} には、第5章で得られた値 $\log L_{\text{Fe}} = 3.8$ ($P_{\text{CO}_2} = 0.01\text{MPa}$ 、 $P_{\text{O}_2} = 0.5\text{Pa}$)を用いた。

これらの図から、溶銅からのFeの除去に関して、そのレベルを希望値まで下げするにはどのようなスラグ処理を施せばよいか検討することができる。

1523K、 $P_{\text{CO}_2} = 0.01\text{MPa}$ 、 $P_{\text{O}_2} = 0.5\text{Pa}$ という条件で、溶銅中のFeを5000ppmから0.1ppmまで下げるには、どのようなスラグ処理をすればよいかを検討する。通常報告されている、粗銅中のFe濃度は数10ppmであるが、ここでは、スクラップから多量に混入する場合も考慮して、5000ppmからの処理を想定した。

Fig. 8-6より、スラグ原単位 $W_1 = 4.75[\text{kg} \cdot \text{ton}^{-1}]$ 以上で、固相の析出を利用したスラグ処理を施し、 $[\text{ppm Fe}] = 2.68$ まで下げることができる。これよりさらにFe濃度を下げる場合には、均一液相領域での処理を施さねばならない。

一旦スラグオフした後、Fig. 8-7より、Feの場合は均一液相領域で1回だけ、 $W_2 = 4.5[\text{kg} \cdot \text{ton}^{-1}]$ で処理すれば、合計のスラグ原単位 $W = W_1 + W_2 = 9.25[\text{kg} \cdot \text{ton}^{-1}]$ によって0.1ppmまで下げることができる。

ここでは、一例として、1523K、 $P_{\text{CO}_2} = 0.01\text{MPa}$ 、 $P_{\text{O}_2} = 0.5\text{Pa}$ という条件で、溶銅中のFe濃度を5000ppmから0.1ppmまで下げるときのスラグ原単位の求め方を説明したが、他の条件の場合も第6章で示した結果を用いれば、同様な手法で

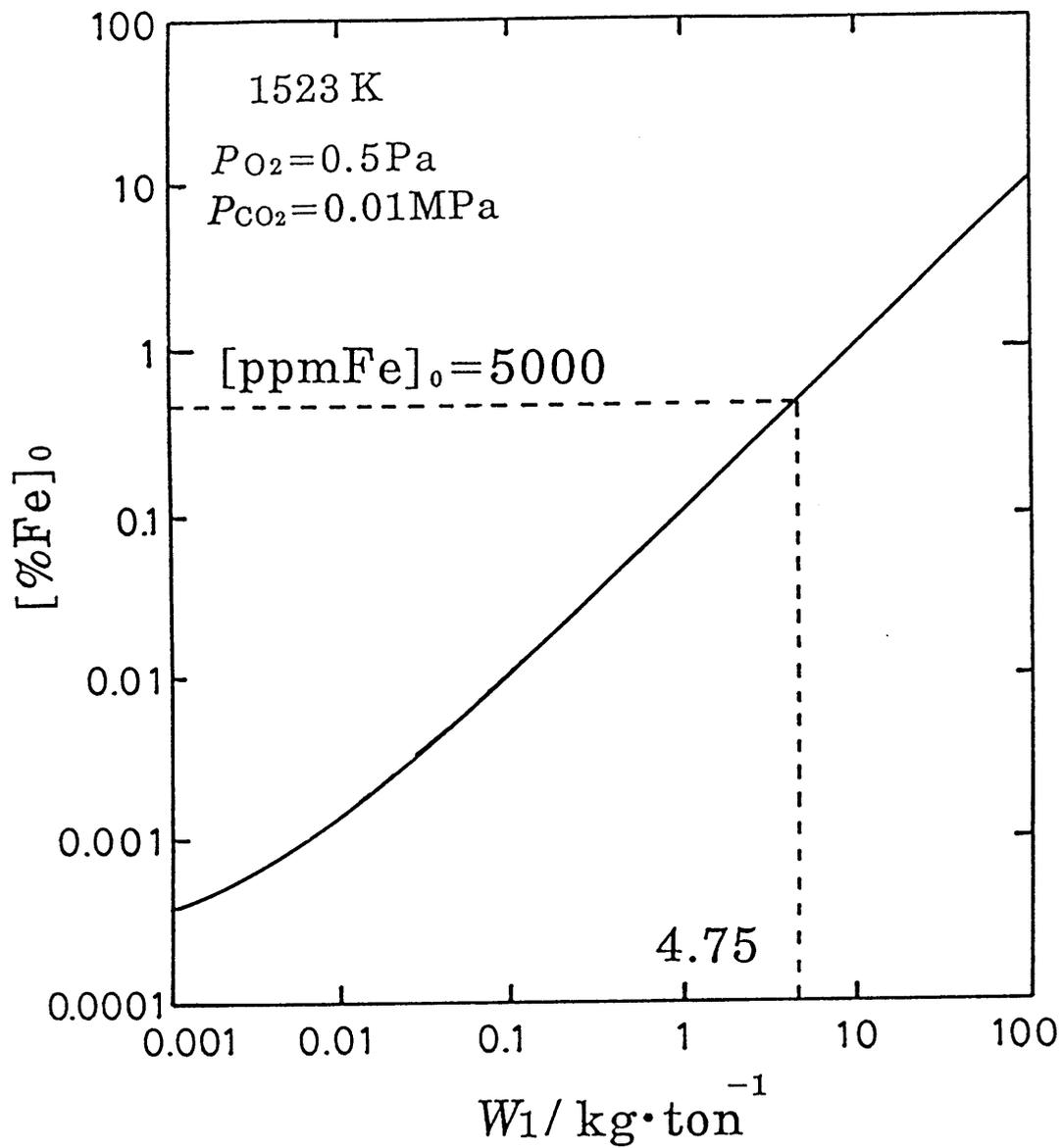


Fig. 8-6 Estimated minimum Na_2CO_3 consumption (W_1) to remove Fe from molten copper with its initial content $[\%Fe]_0$ to final one for $P_{CO_2} = 0.01 \text{ MPa}$ and $P_{O_2} = 0.5 \text{ Pa}$ at 1523K.

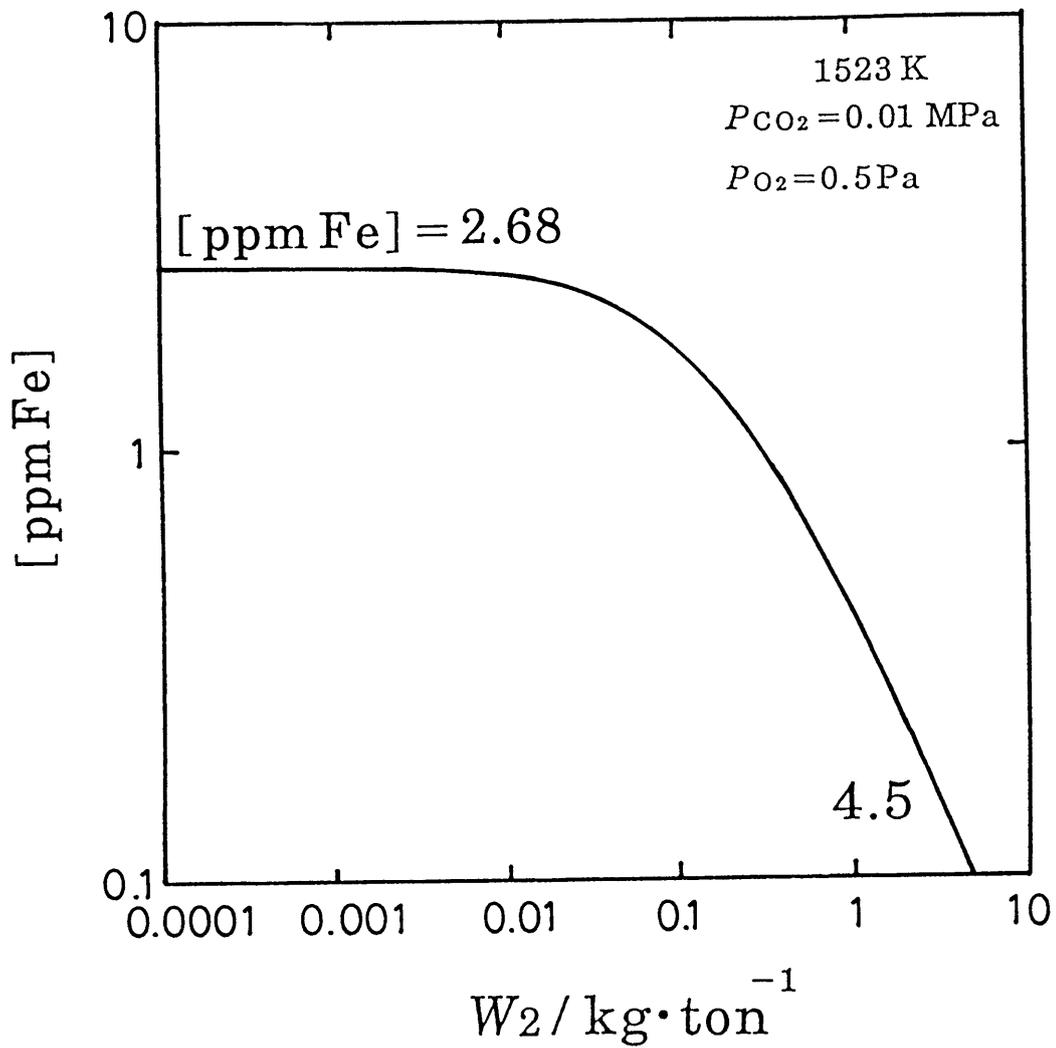


Fig. 8-7 Estimated Na_2CO_3 consumption (W_2) to remove Fe from molten copper for $P_{\text{CO}_2} = 0.01 \text{ MPa}$ and $P_{\text{O}_2} = 0.5 \text{ Pa}$ at 1523K.

求めることができる。

W と処理後の平衡濃度を右表にまとめて示す。不純物元素名の下に初期濃度を示し、これが1回目の処理 W_1 、2回目の処理 W_2 さらに3回目の処理 W_3 で到達した平衡濃度をそれぞれ () 内に示した。*印のついたものは、固液共存領域での処理を表す。

	W(kg·ton ⁻¹)			
	W ₁	W ₂	W ₃	W _{total}
As (1000ppm) _i	4.5 (0.1ppm)			4.5
Sb (1000ppm) _i	5 (15.4ppm)	60 (0.1ppm)		65
Sn (5000ppm) _i	4.45* (13.7ppm)	8.5 (1.26ppm)	9.9 (0.1ppm)	22.85
Fe (5000ppm) _i	4.75* (2.68ppm)	4.5 (0.1ppm)		9.25

i: initial impurity content
*: saturated slag

上表に示したスラグ処理の方法は、前述の通り、スラグ処理の回数をなるべく少なくすることを第一に念頭に置き、しかも1回の W が100[kg·ton⁻¹]を越えないような条件で計算されたものである。しかし、毎回のスラグ使用量に大きな変動が無い方が実作業上好ましいという観点から、例えば1回の W を10 [kg·ton⁻¹]と固定して、最低何回処理すれば0.1ppm以下に到達するのかを、Fig. 8-1~8-4, 8-6と8-7を用いて、前述と同じ実験条件で求めた。 $W=10$ [kg·ton⁻¹]で1回、2回、3回と処理した後の

銅中の残留不純物濃度を右表に示す。同表より、 $W=10$ [kg·ton⁻¹]で最低3回の処理を施せばいずれの元素も0.1ppm以下まで下げられることがわかる。このように、Na₂CO₃スラグはこれら不純物をごく低濃度まで除去するのに、きわめて有効であることがわかった。

	(ppm)		
	1回	2回	3回
As (1000ppm) _i	<0.1		
Sb (1000ppm) _i	15.4	0.6	<0.1
Sn (5000ppm) _i	13.7*	1	<0.1
Fe (5000ppm) _i	2.68*	<0.1	

i: initial impurity content
*: saturated slag

第 8 - 2 節 結 言

第 3 ~ 6 章で推算した溶銅中の As, Sb, Sn と Fe の平衡濃度および分配比を利用して, 平衡論的観点から, 溶銅中のこれら不純物濃度を希望値まで下げするために必要な Na_2CO_3 スラグの処理法についてスラグ原単位 W を用いて検討した. スラグ原単位 W は, 粗銅 1ton を処理するのに必要な Na_2CO_3 スラグの kg 数である.

ボンディングワイヤーに用いることができるような高純度銅ではすべての不純物を 0.1ppm 以下に抑える必要があるので, 0.1ppm まで下げる処理を想定して W を計算した.

Na_2CO_3 スラグはこれら不純物をごく低濃度まで除去するのに, きわめて有効であることがわかった.

第9章 総括

本研究は、 Na_2CO_3 スラグを用いた粗銅の精錬に関する熱力学的基礎研究である。精錬能力の指標として平衡分配比 L_X $\{=(\text{スラグ中の}X\text{の質量}\%)/[\text{銅中の}X\text{の質量}\%]$, X : 不純物元素}を用い、これを、スラグ組成 N $\{=n_{\text{Na}}/(n_{\text{Na}}+n_X)$, n :モル数}, 酸素分圧, CO_2 分圧と温度の関数として推算するための実験を行った後、計算で決定した。本研究では、不純物元素としてAs, Sb, SnおよびFeをとりあげた。以下に各章で得られた結果の要約を記す。

第2章では、分配比をスラグの組成, 酸素分圧, CO_2 分圧と温度の関数として推算する原理と推算するために必要な実験について説明した。

第3章では、 $\text{Na}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-As}_{0.5}$ 系スラグと溶銅間のAsの平衡分配比を広いスラグ組成にわたって計算で求めるため、以下の研究を行なった。

- (1) β "-アルミナ固体電解質を用いた電気化学的方法により、スラグ中の $\text{Na}_{0.5}$ および $\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}$ の活量を測定した。
- (2) スラグの CO_2 溶解度とAsのRedox比 ($n_{\text{As}^{3+}}/n_{\text{As}^{5+}}$)を測定し、 CO_2 の溶解機構とスラグ中でのAsの賦存状態を明らかにした。
- (3) スラグ-溶銅間の分配平衡実験より $\text{As}_{0.5}$ の活量を決定し、これを積分開始点としてGibbs-Duhem積分を行い、広いスラグ組成にわたって、 $\text{As}_{0.5}$ の活量を計算した。

以上の実験結果を組み合わせ、Asの平衡分配比のスラグ組成依存性を温度、 CO_2 分圧および酸素分圧の関数として決定した。

第4章では、 $\text{Na}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-(Sb}_{0.5}\text{+Sb}_{0.5})$ 系スラグと溶銅間のSbの平衡分配比を広いスラグ組成にわたって計算で求めるため、以下の研究を行なった。

- (1) β "-アルミナ固体電解質を用いた電気化学的方法により、スラグ中の $\text{Na}_{0.5}$ および $\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}$ の活量を測定した。 $N=0.86\sim 0.96$ の組成領域では2液相分離の傾向があり、純粋に近い Na_2CO_3 が安定に存在していることを示唆する結果を得た。
- (2) スラグの CO_2 溶解度とSbのRedox比 ($n_{\text{Sb}^{3+}}/n_{\text{Sb}^{5+}}$)を測定し、 CO_2 の溶解機構とスラグ中でのSbの賦存状態を明らかにした。

(3)Sbの価数変化に基づいた考察を行ない、Gibbs-Duhem積分の開始点を選択した。積分開始点におけるSbO_{2.5}の活量をスラグ-溶銅間の分配平衡実験より決定し、Gibbs-Duhem積分を行い、広いスラグ組成にわたって、SbO_{2.5}の活量を計算した。NaO_{0.5}の活量とSbO_{2.5}の活量からNa₃SbO₄(1)の活量および標準生成自由エネルギー ΔG°_f を決定した。

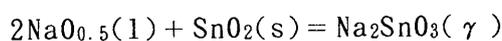
以上の実験結果を組み合わせ、Sbの平衡分配比のスラグ組成依存性を温度、CO₂分圧および酸素分圧の関数として決定した。

第5章では、NaO_{0.5}-CO₂-SnO₂系スラグの熱力学的性質ならびに本系スラグ-溶銅間のSnの分配について次のような研究を行った。

(1)β"-アルミナ固体電解質を用いた電気化学的方法により、スラグ中のNaO_{0.5}およびNa(CO₃)_{0.5}の活量を測定した。測定を行った実験条件下では、NaO_{0.5}およびNa(CO₃)_{0.5}の活量は、スラグ組成依存性が認められず、純粋なNa₂CO₃に近い挙動を示した。当該スラグは、Na₂SnO₃の固相と微量のNa₂SnO₃が溶解したNa₂CO₃の液相とに分離していることがわかった。

(2)Na₂CO₃(1)へのNa₂SnO₃の溶解度を測定することによって、固液共存組成範囲を決定し、さらに、Na₂CO₃(1)に溶解しているSnの賦存状態および溶解機構を明らかにした。(1)と(2)の結果から、本系スラグは固液共存領域と均一液相領域に分けられることがわかった。

(3)固液共存スラグ-溶銅間でSnの分配平衡実験を行い、NaO_{0.5}の活量と組み合わせ、



の ΔG° を決定した。この値を用いて、NaO_{0.5}の活量から、固液共存領域におけるSnO₂の活量を計算した。

(4)均一液相スラグ-溶銅間でSnの分配平衡実験を行い、均一液相領域におけるSnO₂の活量を評価した。この活量を用いて、Gibbs-Duhem積分により、同領域のNaO_{0.5}の活量を計算した。

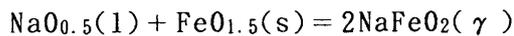
以上の実験結果から、Snの平衡分配比を固液共存領域と均一液相領域のスラグに分けて推算した。

第6章では、NaO_{0.5}-CO₂-FeO_{1.5}系スラグとCu-0-Fe系合金の熱力学的性質ならびに本系スラグ-溶銅間のFeの分配について次のような研究を行った。

(1) β "-アルミナ固体電解質を用いた電気化学的方法により、スラグ中の $\text{Na}_{0.5}$ および $\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}$ の活量を測定した。測定を行った実験条件下では、 $\text{Na}_{0.5}$ および $\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}$ の活量は、スラグ組成依存性が認められず、純粋な Na_2CO_3 に近い挙動を示した。当該スラグは、 NaFeO_2 の固相と微量の NaFeO_2 が溶解した Na_2CO_3 の液相とに分離していることがわかった。

(2) $\text{Na}_2\text{CO}_3(1)$ への NaFeO_2 の溶解度を測定することによって、固液共存組成範囲を決定し、さらに、 $\text{Na}_2\text{CO}_3(1)$ に溶解している Fe の賦存状態および溶解機構を明らかにした。(1) と (2) の結果から、本系スラグも固液共存領域と均一液相領域に分けられることがわかった。

(3) $\text{FeO}_{1.5}$ - NaFeO_2 系の $\text{Na}_{0.5}$ の活量を β "-アルミナ固体電解質を用いた電気化学的方法を用いて測定することにより、



の ΔG° を決定した。この値を用いて、 $\text{Na}_{0.5}$ の活量から、固液共存領域における $\text{FeO}_{1.5}$ の活量を計算した。

(4) 固液共存スラグ-溶銅間で Fe の分配平衡実験を行ない、溶銅中の Fe-酸素間の相互作用母係数を決定した。

(5) 均一液相スラグ-溶銅間で Fe の分配平衡実験を行ない、均一液相領域における $\text{FeO}_{1.5}$ の活量を評価した。この活量を用いて、Gibbs-Duhem 積分により同領域の $\text{Na}_{0.5}$ の活量を計算した。

以上の実験結果から、Fe の平衡分配比を固液共存領域と均一液相領域のスラグに分けて推算した。

第 7 章では、溶銅共存下における Na_2CO_3 スラグの酸化銅の溶解度および $\text{Na}_{0.5}$ - CO_2 - $(\text{SbO}_{2.5} + \text{SbO}_{1.5})$ 系スラグに溶解した酸化銅がスラグ成分に及ぼす影響について述べた。

第 8 章では、第 3 章～第 6 章で得られた各元素の分配比を用いて、スラグ原単位を計算し、各不純物元素を除去するのに有効なスラグ処理法を示した。

本研究は、粗銅中の不純物元素で特に有害な As と Sb およびスクラップから多量に混入する可能性のある Sn と Fe をとりあげ、 Na_2CO_3 スラグによるそれらの除去に関する研究結果をまとめたものである。しかし、粗銅を精錬する観点からみ

ると、対象となる不純物元素は、本研究で取り扱った元素以外にも、Bi, P, Pb, Zn, Cd, Co, Mn, Te, Se, S, Oなどがあり、 Na_2CO_3 スラグの適用性を検討するためには、今後も他の不純物元素について研究を積み重ね、どこまで除去できるのかを明らかにする必要がある。

謝 辞

本研究の遂行ならびに本論文の作成にあたり、現在に至るまで終始、懇篤なるご指導とご鞭撻を賜りました名古屋大学教授、山内睦文先生に深甚なる謝意を表します。

本研究を遂行するにあたり、現在に至るまで終始、懇篤なるご指導と有益なご討論を賜りました名古屋大学助教授、藤澤敏治先生に深甚なる謝意を表します。

本論文の作成にあたり、有益なご助言とご鞭撻を賜りました名古屋大学教授、沖 猛雄先生ならびに佐野正道先生に深く感謝します。

本研究を遂行するにあたり、実験装置の作製ならびに化学分析に関して、有益なご指導を賜りました高井章治技官、松田和也技官に深く感謝します。

本研究を遂行するにあたり、有益なご指導を賜りました久野忠明、頓所政次、後藤滋明の諸先輩方に深く感謝します。

本研究を共に遂行して頂きました加藤 徹、(故)古橋 誠、佐藤真一、津田 額栄、伊藤 明、中島 充俊、霜鳥 潤、生津安章、阿部 透、島本 健、柏木哲哉、中島昌幸、和田英作の各氏を始めとした卒業生の皆様に感謝の意を表します。

本論文の図表を作成するにあたり、多大な援助を頂きました金井達生氏に深く感謝します。

長い研究生活全般にわたって、ご援助下さいました名古屋大学工学部材料機能工学科第2講座の職員ならびに学生の方々に厚く感謝の意を表します。

今日に至るまで、終始暖かく見守ってくれた両親ならびに弟と妹に深く感謝します。

愛情と思いやりのこもった暖かい励ましで、常に心の支えとなってくれた婚約者、浅井 恵さんに深い感謝の気持ちを捧げます。

1. 学術論文

No.	論文題目	発表雑誌等の名称	著者
1	Effect of Partial Pressure of CO ₂ on the Distribution Ratios of Sb and Cu between Na ₂ CO ₃ Slag and Molten Copper at 1523K	Trans. JIM, 30 (1989), p.175	Ch.Yamauchi T.Fujisawa Sh.Goto H.Fukuyama
2	ソーダ系スラグ-溶銅間のアンチモンの分配比を支配する熱力学的諸量の決定	日本金属学会誌, 53(1989), p.407	山内睦文 藤澤敏治 後藤滋明 福山博之 松田和也
3	Na ₂ O-CO ₂ -Sb ₂ O ₅ 系溶融スラグの活量	日本金属学会誌, 53(1989), p.558	藤澤敏治 久野忠昭 福山博之 高井章治 山内睦文
4	Na ₂ O-Sb ₂ O _m , Na ₂ O-As ₂ O _m 系溶融スラグのCO ₂ 溶解量とSbとAsの賦存状態	日本金属学会誌, 55(1991), p.1322	福山博之 加藤 徹 生津安章 藤澤敏治 山内睦文
5	Solubilities of CO ₂ and Redox Equilibria of Sb and As in Na _{0.5} -Sb _{0m} and Na _{0.5} -As _{0m} Melts	Trans. JIM, 33 (1992), p.683	T.Fujisawa H.Fukuyama T.Kato Y.Ikitsu Ch.Yamauchi
6	Na _{0.5} -CO ₂ -Sb _{0m} 系溶融スラグの活量と本系スラグ-溶銅間のSbの分配比の推算	日本金属学会誌掲載決定	福山博之 藤澤敏治 山内睦文
7	Na _{0.5} -CO ₂ -As _{0.5} 系スラグの活量と本系スラグ-溶銅間のAsの分配比の推算	資源・素材学会誌掲載決定	福山博之 頓所政次 藤澤敏治 山内睦文
8	Na _{0.5} -CO ₂ -SnO ₂ 系スラグの熱力学と本系スラグ-溶銅間のSnの分配比の推算	日本金属学会誌投稿中	福山博之 霜鳥 潤 藤澤敏治 山内睦文
9	Na _{0.5} -CO ₂ -FeO _{1.5} 系スラグの熱力学	日本金属学会誌投稿中	福山博之 和田英作 藤澤敏治 山内睦文

2. 国際会議

No.	論文題目	発表雑誌等の名称	著者
1	THERMODYNAMIC CONSIDERATION FOR DISTRIBUTION OF SOME IMPURITY ELEMENTS BETWEEN Na ₂ CO ₃ SLAG AND MOLTEN COPPER -FUNDANMENTAL STUDY FOR THE PRODUCTION OF HIGH PURITY COPPER-	Proc. of Rare Metals '90 (Int. Sympo. on Processing of Rare Metals), (1990), p. 159	H. Fukuyama T. Fujisawa Ch. Yamauchi
2	THERMODYNAMICS OF SODIUM CARBONATE-BASED SLAGS CONTAINING As, Sn, OR Fe-OXIDE	Proc. of the 4th Int. Conf. on Molten Slags and Fluxes, (1992), p. 602	T. Fujisawa H. Fukuyama Ch. Yamauchi

3. 解説およびシンポジウム

No.	論文題目	発表雑誌等の名称	著者
1	固相エレクトロトランスポート法による希土類金属の高純度化	資源・素材関係学協会合同秋季大会, 分科研究会資料 [K] (1989), pp. 1	山内睦文 藤澤敏治 福山博之
2	Na ₂ O-CO ₂ -XO _m (X:Sn, Fe)系スラグの活量	資源・素材関係学協会合同秋季大会, 分科研究会資料 [N] (1991), pp. 29	福山博之 藤澤敏治 山内睦文
3	炭酸ソーダスラグによる溶銅からの不純物除去	資源処理技術研究会第87回例会講演資料 (1991), pp. 20	福山博之 藤澤敏治 山内睦文
4	Na ₂ CO ₃ スラグによる溶銅からの不純物除去に関する熱力学的考察	資源・素材関係学協会合同秋季大会, 分科研究会資料 [I] (1992), pp. 105	福山博之 藤澤敏治 山内睦文