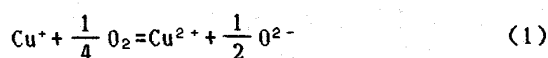


(283) 塩基度の尺度としてのフラックス中銅イオンの酸化還元平衡

東京大学工学部 ○中村成子 佐野信雄

1. 緒言 金属の精錬過程で使用されるフラックスの塩基度として塩基性酸化物と酸性酸化物の組成比が用いられているが、これが塩基度を定量的に表しているとは言い難く、また強塩基性フラックスやハロゲン化物を添加したフラックスの塩基度の表現には疑問が多い。塩基度は O^{2-} の活量 $a_{O^{2-}}$ により定義するのが最も望ましいが、これを直接測定することは原理的にできない。本研究ではフラックス中での銅の酸化還元反応を応用して Cu^{2+} と Cu^+ の比により $a_{O^{2-}}$ を間接的に推定し塩基度表示の尺度を求めることを目的とした。

2. 実験原理 フラックス中の銅の酸化還元反応は次式で表すことが出来る。



フラックス中の銅イオンの存在比は

$$\log \frac{(\%Cu^{2+})}{(\%Cu^+)} = -\frac{1}{2} \log a_{O^{2-}} + \frac{1}{4} \log P_{O_2} + \log \frac{(fCu^+)}{(fCu^{2+})} + \log K \quad (2)$$

と表せる。一定の温度、 P_{O_2} で組成により銅イオンの活量係数の比が変化しなければ Cu^{2+}/Cu^+ と $a_{O^{2-}}$ の関係が得られる。本研究では Na_2O-SiO_2 、 $Na_2O-NaF-SiO_2$ 、 $CaO-Na_2O-SiO_2$ 系フラックスの Cu^{2+}/Cu^+ の組成依存性を調べた。

Na_2O-SiO_2 系では一定組成での温度依存性も調べた。

3. 実験方法 目的組成に混合した試薬に CuO を加えた試料4g ($Cu=2\%$)を白金るつばに入れ、所定の温度(1100-1400℃)に2時間保持し空気雰囲気下で熔融平衡させた。実験後試料を急冷し組成分析を行った。

4. 結果と考察 Fig. 1に示すように Na_2O-SiO_2 系フラックスの Na_2O/SiO_2 の増加に伴い Cu^{2+}/Cu^+ は減少した。これにより Cu^{2+}/Cu^+ が $a_{O^{2-}}$ に依存することがわかる。 $Na_2O-NaF-SiO_2$ 系でも同様に Na_2O/SiO_2 の増加に伴い Cu^{2+}/Cu^+ は減少した。 NaF を含む系では、 Na_2O-SiO_2 系に比べ僅かに高い Cu^{2+}/Cu^+ を示し、 NaF による希釈効果が認められる。Fig. 2に $CaO-Na_2O-SiO_2$ 系フラックスの結果を示す。 $(CaO+Na_2O)/SiO_2=1$ (wt%/wt%)とし CaO を Na_2O で置換すると Na_2O の増加に伴い Cu^{2+}/Cu^+ は減少した。これは Na_2O が CaO より塩基性であることを示し、この系でも Cu^{2+}/Cu^+ は $a_{O^{2-}}$ に依存し塩基度の尺度となり得る。また温度依存性の実験から $\Delta H^\circ = 15.1 \text{ kJ/mol}$ と求められた。この値はS. Banerjeeら¹⁾が $30Na_2O-70B_2O_3$ 系ガラスで求めた 61.0 kJ/mol に比べほぼ1/4の値となっている。

文献 1) S. Banerjee : J. Am. Ceram. Soc., 57(1974), p. 286

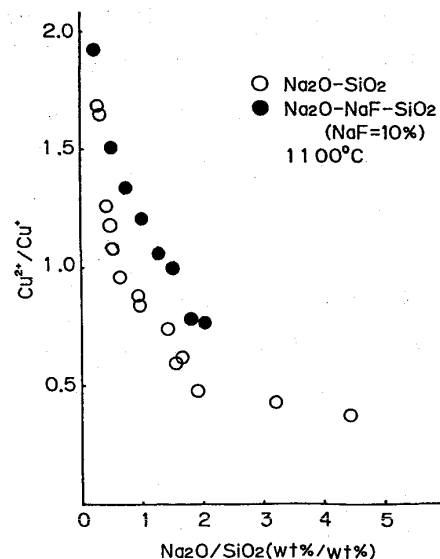


Fig. 1 Dependence of Cu^{2+}/Cu^+ ratio on Na_2O/SiO_2 for the Na_2O-SiO_2 and $Na_2O-NaF-SiO_2$ systems in air at $1100^\circ C$

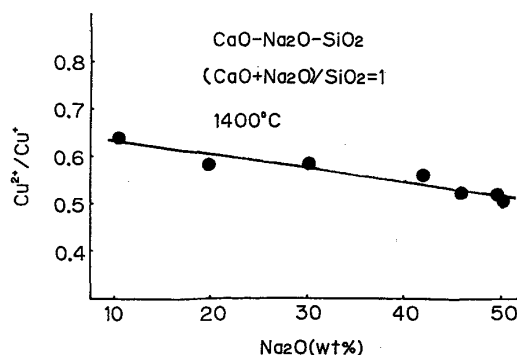


Fig. 2 Dependence of Cu^{2+}/Cu^+ ratio on Na_2O content for the $CaO-Na_2O-SiO_2$ system with $(CaO+Na_2O)/SiO_2 = 1$ in air at $1400^\circ C$