

(237)

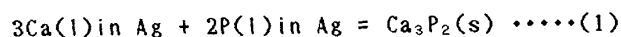
1000℃-1300℃における Ca_3P_2 の熱力学的性質

東大工 ○関 東 峻、佐野 信雄

緒言： 強還元雰囲気下での $\text{Ca}-\text{CaF}_2$ 、 $\text{CaC}_2-\text{CaF}_2$ 系などのようなフラックスによる脱磷法が開発されている。この還元精錬法によると磷が Ca_3P_2 のようなカルシウム化合物として除去されることはいくつかの研究⁽¹⁾⁽²⁾によって報告されている。しかしながらこの Ca_3P_2 について信頼性のある熱力学的データはほとんど見あたらないのが現状である。したがって本研究では固体 Ca_3P_2 と銀合金との平衡実験を行って1000℃-1300℃での Ca_3P_2 の生成自由エネルギーの変化を測定した。

実験方法： 黒鉛るつぼ中にあらかじめ真空中で作製した $\text{Ag}-\text{Ca}$ 合金4gと市販 Ca_3P_2 (>98%)2.5gを入れ、これを内径16mmの石英管に入れて真空封入した後、 Ca_3P_2 が固体で存在する1000℃-1300℃の範囲で24時間平衡させた。取り出した試料は化学分析、X線分析に供した。

実験結果および考察： 本研究で用いた反応式は次のように表すことができる。



(1)式の平衡定数 K は銀中のカルシウムと磷の活量係数が一定とすれば見掛けの平衡定数 $\ln K' = 2\ln X_p + 3\ln X_{Ca}$ と $\varepsilon_{\beta}^a[2X_{Ca}+3X_p]$ の間での関係は次のように表すことができる。

$$[2\ln X_p + 3\ln X_{Ca}] = -[3\ln \gamma_{Ca}^a + 2\ln \gamma_p^a + \ln K] - \varepsilon_{\beta}^a[3X_p + 2X_{Ca}] \cdots \cdots (2)$$

得られた実験結果について $\log K'$ と $[3X_p + 2X_{Ca}]$ の関係をFig.1に図示する。両者の間に直線関係が成立すればY軸の切片より $\log K$ 、勾配より ε_{β}^a が求められる。Fig.1の傾きより1000℃での ε_{β}^a が-38.5であった。Fig.1の切片より(1)式の反応の平衡定数 K を求めた。ここで γ_{Ca}^a ⁽³⁾と γ_p^a ⁽⁴⁾⁽⁵⁾は文献値を用いる。 $\text{P}_2(\text{g}) = 2\text{P(l) in Ag}$ についての $\Delta G^\circ = 7200 + 1.85T$ ⁽⁴⁾⁽⁵⁾を用いて求めた $3\text{Ca(l)} + \text{P}_2(\text{g}) = \text{Ca}_3\text{P}_2(\text{s}) \cdots \cdots (3)$ の反応式の ΔG° をFig.2にBarin and Knackeらのデータ⁽⁶⁾と共に示す。本研究で得られた(3)式の ΔG° は次のように示される。

$$\Delta G^\circ = -139,400(\pm 1,700) + 22.65(\pm 1.19)T \quad (\text{cal/mol.})$$

- 参考文献** (1)Y.Nakamura, N.Tokumitsu, K.Harashima, and K.Segawa: Trans. ISIJ, vol.16(1976) P.623
 (2)S.Tabuchi and N.Sano: Metall. Trans. B vol.15B (1984) P.351
 (3)H.Fischbach: J. Less. Common Metals vol.108 (1985) P.151
 (4)G.Urbain: Mem. Sci. Rev. Metall., vol.56(1959) P.529
 (5)萬谷志郎、鈴木幹雄: 鉄と鋼 vol.56(1975) P.2933
 (6)I.Barin, O.Knacke: Thermochemical Properties of Inorganic Substances. Supplement Springer-Verlag (1977) Berlin, New York.

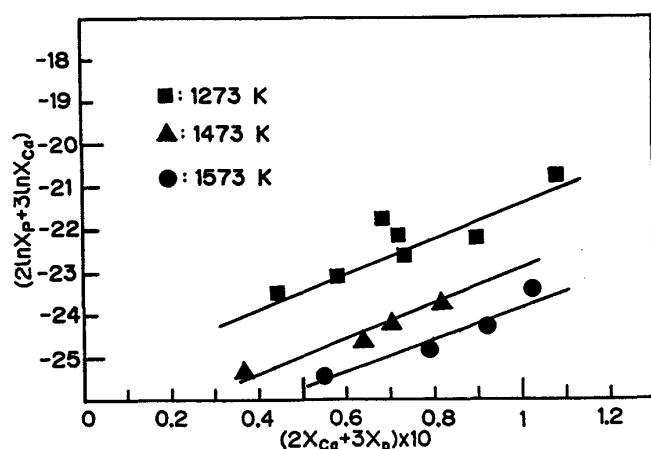


Fig.1 The relation between $(2\ln X_p + 3\ln X_{Ca})$ and $(2X_{Ca} + 3X_p)$ at 1273 K, 1473 K, 1573 K.

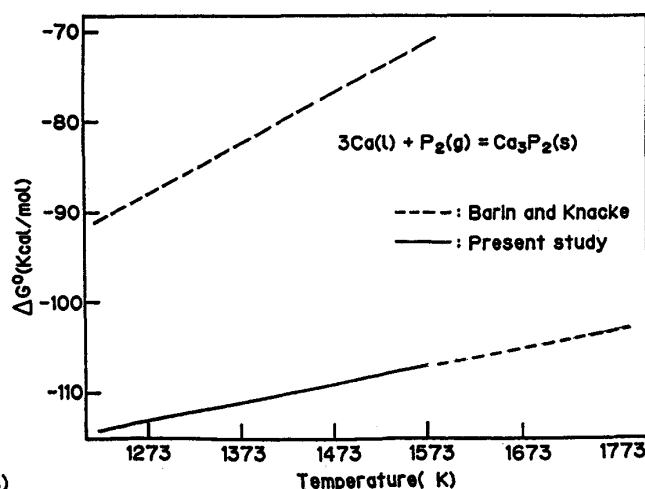


Fig.2 Standard free energy of Ca_3P_2