

機関番号：12601

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2009 ～ 2010

課題番号：21860022

研究課題名（和文） 質量分析法によるリン含有酸化物の熱力学測定

研究課題名（英文） Thermodynamic Measurement of Oxide Systems Containing Phosphorus by Knudsen Cell Mass Spectrometry

研究代表者

永井 崇 (NAGAI TAKASHI)

東京大学・生産技術研究所・助教

研究者番号：40533633

研究成果の概要（和文）：ダブルクヌーゼンセル-質量分析法を酸化物の熱力学測定に応用し、これを用いて、リン含有酸化物の熱力学測定を実施し、カルシウムフوسفフェイトおよびアルミニウムフوسفフェイトの生成自由エネルギーを明らかにした。また、鉄鋼業の脱リンに利用される熔融スラグおよび固液共存スラグについても同手法を用いたリン酸化物の活量測定方法を開発し、CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>三元系の熱力学測定に成功した。

研究成果の概要（英文）：Double Knudsen mass spectrometry was adapted to thermodynamic measurements of oxide systems. Using this technique to measure thermodynamic properties of oxide systems containing phosphorus oxide, the Gibbs energies of formation of calcium- and aluminum phosphates were estimated. In addition, the thermodynamic measurements for activity of phosphorus oxide in molten or multi phase flux, which is used in de-phosphorization process of iron and steel making industry, are also achieved.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,080,000	324,000	1,404,000
2010 年度	980,000	294,000	1,274,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,060,000	618,000	2,678,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：金属生産工学

キーワード：質量分析法 熱力学 脱リン

## 1. 研究開始当初の背景

鉄鋼業における脱リンプロセスでは、CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系を基本とし、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaF<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>など様々な物質を含んだ複雑な熔融スラグが利用されている。

従来の脱リン反応の生成物は、(CaO)<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>または(CaO)<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>である。実際のスラグはFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やSiO<sub>2</sub>を含むため、融点が低いものの、脱リンのプロセス温度(1300-1400℃)では、固液共存スラグとなる。このためスラグの流動性を高め、脱リン効率を向上させる目的で、融

点降下剤としてCaF<sub>2</sub>が添加されてきた。しかしながら、各種法令によりフッ素の排出規制により、CaF<sub>2</sub>を従来のようには添加することができなくなった。廃スラグ量の軽減とあわせて脱リンプロセスのさらなる改良が必要である。これらを踏まえ、2種類の手法により同プロセスの改良の試みがなされている。

- マルチフェイズフラックス(固液共存フラグ)の利用
- 低融点(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有量大きい)スラグの利用

マルチフェイズフラックスとは固液共存スラグであり、前者は融点降下剤を添加せずに固液共存状態にま脱リンに利用する手法である。後者は、スラグ中の  $P_2O_5$  濃度が40%程度と高く、融点の低いスラグを利用する手法である。現在は、後述する理由で前者の利用が検討されている。

マルチフェイズフラックスを用いた脱リンでは、溶鉄中のリンは酸化されスラグ液相へ除去され、その後、スラグ固相に濃縮されることが知られている。特に、スラグ固相が  $(CaO)_3P_2O_5$  と  $(CaO)_2SiO_2$  の混合物であるとき、 $P_2O_5$  はスラグ液相の15-20倍程度まで固相に濃縮される。廃スラグ量の削減のためにも、このようなスラグを利用することが極めて有効である。最適な脱リンプロセスを設計するためには、スラグの脱リン能を評価するためのフォスフェイトキャパシティやリン含有酸化物中のリン酸化物の活量などの熱力学諸量が必要不可欠である。近年、マルチフェイズフラックスの利用が本格的に検討され、マルチフェイズフラックスについての熱力学測定が実施され始めている。

## 2. 研究の目的

本研究では、鉄鋼業における脱リンプロセス改良を迅速に行うため、従来法より簡便で精度のよい熱力学測定法を確立し、現在利用が検討されている各種スラグ(リン含有酸化物)について熱力学測定を実施する。その結果を用いて同プロセス改良の指針を示すことを目的とする。

## 3. 研究の方法

### (1) 質量分析装置

本研究で使用されるダブルクヌーセンサー質量分析装置の模式図を示す。(図1)

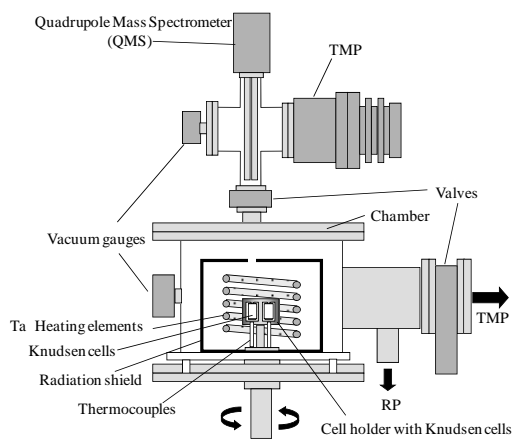


図1 高温質量分析装置

この測定装置は、報告者らが設計・開発したものである。真空チャンバーは、ロータリ

ーポンプおよびターボ分子ポンプにより真空排気しており、測定中は  $10^{-4}$  Pa 以下の圧力に保たれている。チャンパー内部の Ta ヒータにより試料を加熱する。チャンパー中央部には、クヌーセンサーを複数セットすることができるセルホルダーを備え、この下部より設置した3本の熱電対で試料の温度を測定する。セルホルダーを回転することにより、複数の試料について順次、個別に測定を行える機構となっている。装置上部には、検出器として、四重極質量分析計が設置されている。

### (2) 測定原理

質量分析法では、試料の蒸気圧  $p$  をそれに比例したイオン電流  $I$  として検出する。

$$p_i = S_i T I_i \quad (S_i: \text{比例定数} \quad T: \text{温度})$$

比例定数は、蒸気種ごと、あるいは装置により異なるため、イオン電流より蒸気圧をすぐには得ることができない。

そこで、標準試料を用いて蒸気種のイオン電流を比較することで、比例定数をキャンセルし、目的となる熱力学諸量を算出する。

測定対象試料と(蒸気圧既知の)標準試料を同条件で測定し、それぞれからのイオン電流値を比較することで、蒸気圧とイオン電流の間の比例定数  $S$  の影響を受けずに、簡便で正確な測定が可能である。

$$p_i/p_i^0 = I_i/I_i^0$$

酸化物中のリン酸化物  $P_2O_5$  は、気相中のリンやリン酸化物 ( $P$ ,  $P_2$ ,  $P_4$ ,  $PO$ ,  $PO_2$ ,  $P_4O_6$ ,  $P_4O_{10}$  など) と平衡している。これらの平衡蒸気圧をダブルクヌーセンサー質量分析法により検出し、目的となる熱力学諸量を得る。

過去の文献およびこれまでの申請者の研究より、酸化物中の  $P_2O_5$  の活量測定には、 $P_2$  と  $PO$  または  $PO$  と  $PO_2$  の蒸気圧を測定することが有効であることがわかっている。 $(CaO)_4P_2O_5$ - $CaO$  混合物からのイオン電流を示した。(図2)

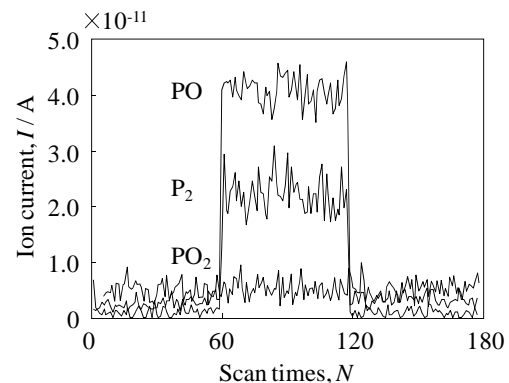
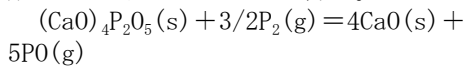


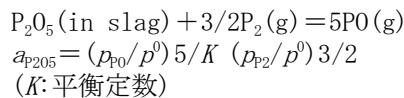
図2 試料からのイオン電流

図2は、縦軸にイオン電流値、横軸にスキャン回数を取りプロットしたものである。スキャン回数が60-120間は、試料からのイオン電流であり、その他の部分は、試料の入っていないクヌーセルからのイオン電流（バックグラウンド電流）である。試料からは、比電荷（質量数/電荷）が47および63のイオン電流が検出されており、これらはそれぞれP<sub>0</sub>およびP<sub>2</sub>のイオン電流であると考えられる。

したがって、この系では、P<sub>2</sub>およびP<sub>0</sub>の蒸気圧より後述の反応を仮定し、この反応の自由エネルギー変化を算出し、(CaO)<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の生成自由エネルギーなどを得た。



本研究で測定対象とする (CaO)<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-(CaO)<sub>2</sub>SiO<sub>2</sub> についても、後述の反応を仮定し、酸化物中のP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>と平衡するP<sub>2</sub>およびP<sub>0</sub>の蒸気圧測定を実施することで、酸化物中のP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の活量 $a_{P_2O_5}$ を得ることが可能である。



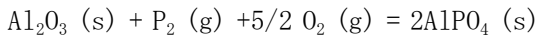
また、標準試料として利用するAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系やCaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系については、特に正確な熱力学データが必要であるため、これらの系についても詳細に熱力学測定を試みた。

#### 4. 研究成果

##### (1) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系の熱力学測定

AlPO<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>混合物を標準試料として利用するため、AlPO<sub>4</sub>の生成自由エネルギーを正確に測定した。

この測定においては、AlPO<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>混合物を測定対象、(MgO)<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/MgO混合物を標準試料として用い1473-1573 Kにおいて下記の反応の標準自由エネルギー変化を見積もった。



##### ① 試料作製

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の中間化合物AlPO<sub>4</sub>を作製する。図3のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>二元系状態図において、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の中間化合物AlPO<sub>4</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の間にAl<sub>3</sub>PO<sub>7</sub>の存在が記載されているが、IwaseらはAl<sub>3</sub>PO<sub>7</sub>が存在しないと報告しており、本研究でもAl<sub>3</sub>PO<sub>7</sub>の作製を試みたが、存在は確認できなかった。

まず、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末(α-アルミナ、純度: 99.9%, 高純度化学研究所株式会社)と(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>(りん酸水素二アンモニウム、純度: min. 99.0%, 和光純薬工業株式会社)を

モル比 1: 2 で秤量後、乳鉢を用いて十分に混合し、白金るつぼに挿入した。(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>は155 °C(428 K)において、H<sub>2</sub>Oを放出し分解する。試料昇温の際、165 °C(438 K)まではホットプレート上でゆるやかに加熱し、H<sub>2</sub>Oを蒸発させた後、炉内温度を150 °Cに保持した縦型管状電気炉(発熱体: SiC)に、試料を白金るつぼごと移した。電気炉内はAr雰囲気下(流量: 10 cc/min)であり、1200 °Cまで5 K/minで昇温、1200 °Cにおいて2.5時間保持した。混合物の焼成後、電気炉から取り出し空冷した。

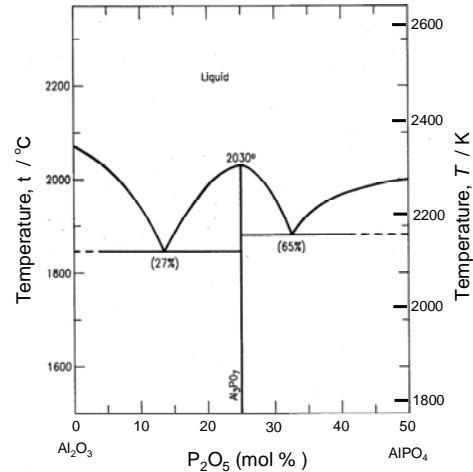


図3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AlPO<sub>4</sub>系状態図

MgOとP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の中間化合物(MgO)<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の作製方法は以下の通りである。MgO粉末(関東化学株式会社, min 99.0%, 特級)とH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(関東化学株式会社, 98%, 特級)をモル比3:2で秤量後、純H<sub>2</sub>Oを加え攪拌、ホットプレート上で乾燥させた。得られた試料を白金るつぼに挿入し、Ar雰囲気下(流量: 10 cc/min)の縦型管状電気炉(発熱体: SiC)に設置、1200 °Cまで5 K/minで昇温、1200 °Cにおいて2.5時間保持した。混合物の焼成後、電気炉から取り出し空冷した。XRDにより試料が適切に作製できたことを確認した。

##### ② 質量分析法による熱力学測定

測定対象試料としAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とAlPO<sub>4</sub>の混合物約0.25 gをオリフィス径1.0 mmのMo製クヌーセルに封入した。標準試料についても同様に、MgOとMg<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>8</sub>の混合物を用いた場合にも同様に、試料約0.25 gをオリフィス径1.0 mmのMo製クヌーセルに封入した。これと測定対象試料を封入したクヌーセルとを共にダブルクヌーセル-質量分析装置に設置、1473-1573 Kにおいて測定を行った。

図4に1473 Kでの測定中のイオン電流を示す。試料および標準試料から、P<sub>0</sub>, P<sub>2</sub>お

および PO<sub>2</sub> のイオン電流を検出された。

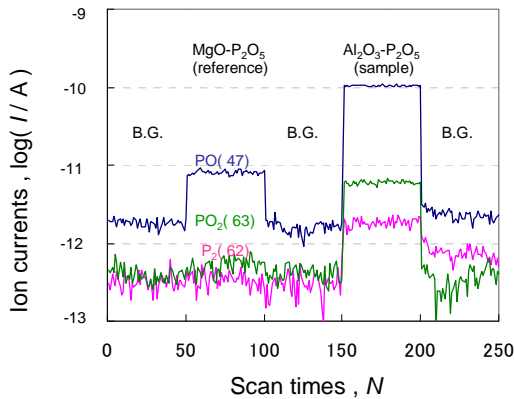
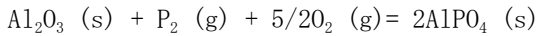
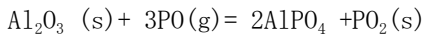


図4 測定中のイオン電流

イオン電流の測定結果を利用して、下記の反応の標準自由エネルギー変化を見積もる。



AlPO<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混合物は PO および PO<sub>2</sub> と平衡しているので以下の反応を仮定する。



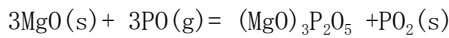
この反応の自由エネルギー変化  $\Delta G_s^0$  は、活量および蒸気圧を用いて以下のように書ける。

$$\Delta G_s^0 = -RT \ln \left( \frac{a_{\text{AlPO}_4}^2 \cdot p_{\text{PO}_2}^s}{(a_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot p_{\text{PO}}^s)^3} \right)$$

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および AlPO<sub>4</sub> は化学量論化合物であるため、これらの活量は 1 とすることができ、下式が得られる。

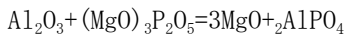
$$\Delta G_s^0 = -RT \ln \left( \frac{p_{\text{PO}_2}^s}{p_{\text{PO}}^s{}^3} \right)$$

同様に標準試料についても、下記の反応を仮定し、この自由エネルギー変化  $\Delta G_R^0$  を得る。



$$\Delta G_R^0 = -RT \ln \left( \frac{p_{\text{PO}_2}^R}{p_{\text{PO}}^R{}^3} \right)$$

ここで、下記の反応の自由エネルギー変化は、以下のように書ける。



$$\Delta G^0 = -RT \ln \left( \left( \frac{p_{\text{PO}_2}^S}{p_{\text{PO}_2}^R} \right) \left( \frac{p_{\text{PO}}^R}{p_{\text{PO}}^S} \right)^3 \right)$$

イオン電流と蒸気圧の関係には、前述のとおり以下の関係があるので、イオン電流値を用いて以下の式が得られる。

$$p_i = S_i T I_i \quad (S_i: \text{比例定数} \quad T: \text{温度})$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln \left( \left( \frac{I_{\text{PO}_2}^S}{I_{\text{PO}_2}^R} \right) \left( \frac{I_{\text{PO}}^R}{I_{\text{PO}}^S} \right)^3 \right)$$

図5に得られた反応式  $3\text{MgO} (\text{s}) + 3\text{PO} (\text{g}) = (\text{MgO})_3\text{P}_2\text{O}_5 + \text{PO}_2 (\text{s})$  の自由エネルギー変化を示す。

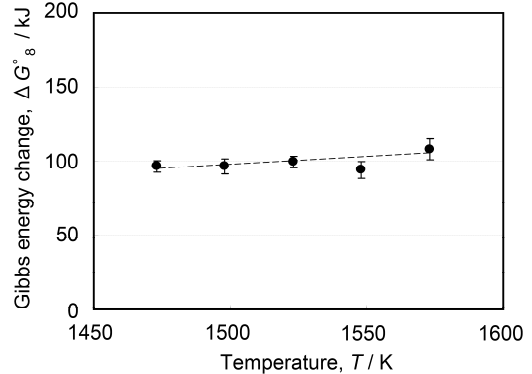
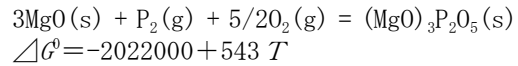


図5  $3\text{MgO} (\text{s}) + 3\text{PO} (\text{g}) = (\text{MgO})_3\text{P}_2\text{O}_5 + \text{PO}_2 (\text{s})$  の自由エネルギー変化

ここで、下記の反応の自由エネルギー変化の文献値を用い、



目的となる  $\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{s}) + \text{P}_2 (\text{g}) + 5/2 \text{O}_2 (\text{g}) = 2\text{AlPO}_4 (\text{s})$  の自由エネルギー変化を以下のように得た。

$$\Delta G^0 = -1970000 + 574 T$$

## (2) CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系の熱力学測定

### ① 試料作製

CaO と P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の中間化合物を作製する。図6の CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 二元系状態図において、数種類の CaO と P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の中間化合物が報告されている。本研究では、ダイカルシウムフォスフェイト (CaO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> についての熱力学諸量を得るため、(CaO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> および (CaO)<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を作製した。なお、(CaO)<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> および (CaO)<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>4</sub> に関する熱力学測定は、ダブルクヌーセンサー質量分析法を利用して、報告者らにより実施されており、利用可能な正確な熱力学諸量が報告されている。

CaCO<sub>3</sub> (関東化学株式会社, min 99.5%, 特級) と H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (関東化学株式会社, 98%, 特級) をモル比 3:2 および 1:1 となるよう秤量後、純 H<sub>2</sub>O を加え攪拌、ホットプレート上で加熱乾燥させた。得られた試料を白金るつぼに挿入し、予め 1400 °C に保持された縦型管状電気炉 (発熱体: SiC) に設置し、Ar 雰囲気下 (流量: 10 cc/min) で 4 時間程度保持した。混合物の焼成後、電気炉から取り出し空冷し

作製した試料の相の同定は、前項と同様に、X線回折装置(LINT-2000, Rigaku)を用い、粉末X線回折法により行い、それぞれの単相が得られたことを確認した。

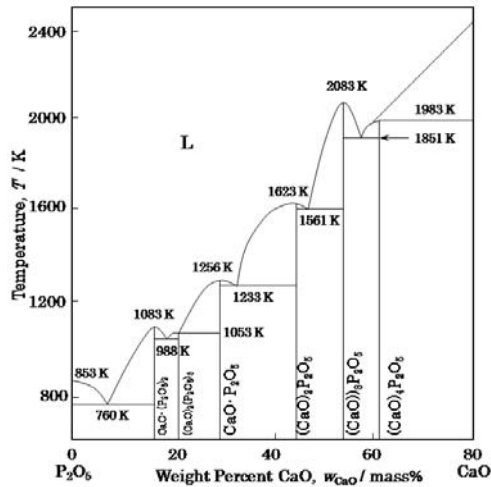


図6 CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系状態図

② 質量分析法による熱力学測定

測定対象試料とし (CaO)<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> と (CaO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の混合物約 0.25 g をオリフィス径 1.0 mm の Mo 製クヌーセンセルに封入した。標準試料についても同様に、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と AlPO<sub>4</sub> の混合物を用いた場合にも同様に、試料約 0.25 g をオリフィス径 1.0 mm の Mo 製クヌーセンセルに封入した。これと測定対象試料を封入したクヌーセンセルとを共にダブルクヌーセンセル - 質量分析装置に設置、1323-1498 K において測定を行った。

図7に1473 Kでの測定中のイオン電流を示す。試料および標準試料から、PO, P<sub>2</sub> および PO<sub>2</sub> のイオン電流を検出された。

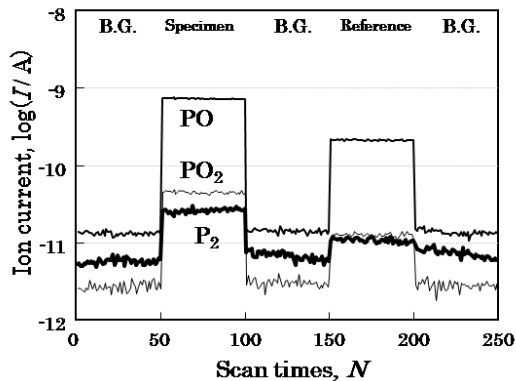


図7 測定中のイオン電流

前項4- (1) と同様に、PO および PO<sub>2</sub> のイオン電流値を用いて、下記の反応の自由エネルギー変化を見積もった。得られた自由エ

ルギー変化を図8に示す。

$$2(\text{CaO})_3\text{P}_2\text{O}_5 + 2\text{AlPO}_4 = 3(\text{CaO})_2\text{P}_2\text{O}_5 + \text{Al}_2\text{O}_3$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln \left( \left( \frac{p_{\text{PO}_2}^S}{p_{\text{PO}_2}^R} \right) \left( \frac{p_{\text{PO}}^R}{p_{\text{PO}}^S} \right)^3 \right)$$

$$= -RT \ln \left( \left( \frac{I_{\text{PO}_2}^S}{I_{\text{PO}_2}^R} \right) \left( \frac{I_{\text{PO}}^R}{I_{\text{PO}}^S} \right)^3 \right)$$

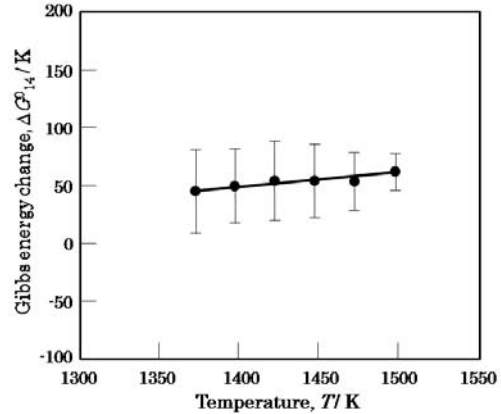


図8 反応式の自由エネルギー変化 (2(CaO)<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+2AlPO<sub>4</sub>=3(CaO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

PO と PO<sub>2</sub>、PO と P<sub>2</sub> および P<sub>2</sub> と PO<sub>2</sub> のイオン電流を利用して得られた結果をそれぞれ黒、灰 および白で示した。これらの結果は、お互いによく一致しており、適切に測定ができたことを示している。また、PO, P<sub>2</sub>, PO<sub>2</sub> が酸化物中のリン酸化物と平衡していることを示している。

得られた自由エネルギー変化と前項4- (1) で測定した下記の AlPO<sub>4</sub> の熱力学データを用いて、

$$\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{s}) + \text{P}_2 (\text{g}) + 5/2\text{O}_2 (\text{g}) = 2\text{AlPO}_4 (\text{s})$$

$$\Delta G^0 = -1970000 + 574 T$$

下記の反応の自由エネルギー変化を以下のように算出した。

$$2(\text{CaO})_3\text{P}_2\text{O}_5 (\text{s}) + \text{P}_2 (\text{g}) + 5/2\text{O}_2 (\text{g}) = 3(\text{CaO})_2\text{P}_2\text{O}_5 (\text{s})$$

$$\Delta G^0 = -162000 + 143 T$$

また、過去の文献と比較するため、下記の反応の自由エネルギー変化に換算した。

$$2\text{CaO} (\text{s}) + \text{P}_2 (\text{g}) + 5/2\text{O}_2 (\text{g}) = (\text{CaO})_2\text{P}_2\text{O}_5 (\text{s})$$

$$\Delta G^0 = -2180000 + 590 T$$

この換算には、報告者らによって測定された以下の熱力学データを用いた。

$$3\text{CaO} (\text{s}) + \text{P}_2 (\text{g}) + 5/2\text{O}_2 (\text{g}) = (\text{CaO})_3\text{P}_2\text{O}_5 (\text{s})$$

$$\Delta G^0 = -2204000 + 526 T$$



(3)  $(\text{CaO})_3\text{P}_2\text{O}_5$ - $(\text{CaO})_2\text{SiO}_2$  の熱力学測定

① 試料の作製

図9に、 $(\text{CaO})_3\text{P}_2\text{O}_5$ - $(\text{CaO})_2\text{SiO}_2$  系状態図を示す。脱リン温度の1300-1400℃では、組成により  $\alpha'$ - $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\alpha'$ - $\text{C}_2\text{S}+\text{R}$ ,  $\text{R}$ ,  $\text{R}+\text{A}$ ,  $\text{A}$ ,  $\text{S}+\text{R}$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{P}+\text{R}$  と様々な相が存在し、学術的にも興味深い。ただし  $\text{R} = (\alpha\text{-C}_2\text{S}-\alpha\text{-C}_3\text{P})\text{ss}$ ,  $\text{A} = ((\text{CaO})_7\text{P}_2\text{O}_5(\text{SiO}_2)_2)\text{ss}$ ,  $\text{S} = \text{solid-solution field}$  である。これらの各相中の  $\text{P}_2\text{O}_5$  の活量測定を実施する。

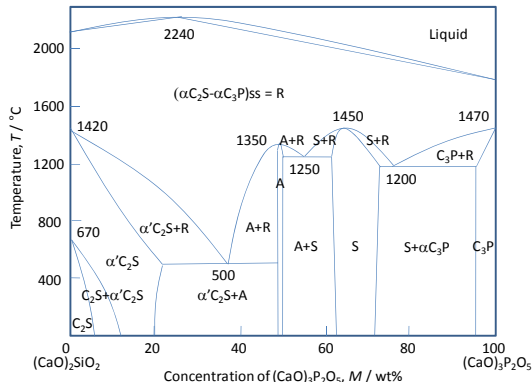


図9  $(\text{CaO})_3\text{P}_2\text{O}_5$ - $(\text{CaO})_2\text{SiO}_2$  系状態図

$(\text{CaO})_3\text{P}_2\text{O}_5$  は前項と同様、 $\text{CaCO}_3$  (関東化学株式会社, min 99.5%, 特級) と  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (関東化学株式会社, 98%, 特級) から作製した。また、 $(\text{CaO})_2\text{SiO}_2$  は、 $\text{CaCO}_3$  (関東化学株式会社, min 99.5%, 特級) と  $\text{SiO}_2$  (関東化学株式会社, 99%, 特級) を秤量・混合後、白金るつぼ内に入れ大気雰囲気下で1400℃、40時間加熱し作製した。8時間ごとに電気炉より取り出し、乳鉢でよく混合した。

作製した  $(\text{CaO})_3\text{P}_2\text{O}_5$  と  $(\text{CaO})_2\text{SiO}_2$  を適宜、秤量・混合し、白金るつぼ内に入れ大気雰囲気下で1400℃、40時間加熱し目的の組成の試料を作製した。この試料作製においても8時間ごとに電気炉より取り出し、乳鉢でよく混合した。

② 質量分析法による熱力学測定

測定対象試料とし  $(\text{CaO})_3\text{P}_2\text{O}_5$ - $(\text{CaO})_2\text{SiO}_2$  系酸化物を、標準試料として  $(\text{CaO})_3\text{P}_2\text{O}_5$  と  $(\text{CaO})_4\text{P}_2\text{O}_5$  の混合物または  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{AlPO}_4$  の混合物を約0.25gをオリフィス径1.0mmのMo製クヌーセンサーに封入した。これと測定対象試料を封入したクヌーセンサーとを共にダブルクヌーセンサー-質量分析装置に設置、1573Kにおいて測定を行った。試料および標準試料から、 $\text{PO}$  および  $\text{PO}_2$  のイオン電流を検出された。 $\text{PO}$  および  $\text{PO}_2$  のイオン電流を用いて、下記のように  $(\text{CaO})_3\text{P}_2\text{O}_5$ - $(\text{CaO})_2\text{SiO}_2$  系酸化物中のリン酸化物  $\text{P}_2\text{O}_5$  の活量を算出した。

$$\text{P}_2\text{O}_5(\text{in slag}) + \text{PO}(\text{g}) = 3\text{PO}_2(\text{g})$$

$$a_{\text{P}_2\text{O}_5}^{\text{S}} = \left( \frac{p_{\text{PO}_2}^{\text{S}}}{p_{\text{PO}_2}^{\text{R}}} \right) \left( \frac{p_{\text{PO}}^{\text{R}}}{p_{\text{PO}}^{\text{S}}} \right)^3 a_{\text{P}_2\text{O}_5}^{\text{R}}$$

(4) まとめ

ダブルクヌーセンサー-質量分析法を酸化物の熱力学測定に応用し、熱力学測定を実施し、以下の結果を得た。

- $\text{AlPO}_4$  の熱力学諸量を得た。
- $(\text{CaO})_2\text{P}_2\text{O}_5$  の熱力学諸量を得た。
- $(\text{CaO})_3\text{P}_2\text{O}_5$ - $(\text{CaO})_2\text{SiO}_2$  系酸化物中の  $\text{P}_2\text{O}_5$  の活量測定に成功した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

① T. Nagai, Y. Tanaka, and M. Maeda; “Thermodynamic Measurement of Di-calcium Phosphate by Double Knudsen Cell Mass Spectrometry”, Metallurgical and Materials Transactions B, (accepted), 2011. (査読あり)

② T. Nagai, Y. Tanaka, and M. Maeda; “Thermodynamic Measurement of Aluminum Phosphate by Double Knudsen Cell Mass Spectrometry”, Journal of Chemical Thermodynamics, Vol. 42, pp. 999-1003, 2010. (査読あり)

[学会発表] (計4件)

① T. Nagai, H. Kimura and M. Maeda; “Thermodynamic Measurement of  $\text{CaO}$ - $\text{P}_2\text{O}_5$ - $\text{SiO}_2$  System”, 2011 TMS Annual Meeting & Exhibition, San Diego, CA, USA, 28. Feb. 2011.

② 永井 崇, 前田正史; “質量分析法によるリン酸化合物の熱力学測定”, 資源・素材学会, 福岡, 2010年9月15日.

③ T. Nagai and M. Maeda; “Thermodynamic Measurement of Phosphorus Oxide in Oxide Systems by Double Knudsen Cell Mass Spectrometry”, 2010 TMS Annual Meeting & Exhibition, Seattle, WA, USA, 15. Feb. 2010.

④ 永井 崇, 前田正史; “質量分析法によるリン酸化合物の熱力学測定”, 日本金属学会, 京都, 2009年9月15日.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

永井 崇 (NAGAI TAKASHI)

東京大学・生産技術研究所・助教

研究者番号: 21860022