

氏 名	栢 原 芳 郎 かや ばら よし ろう
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 671 号
学位授与の日付	昭 和 55 年 7 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 冶 金 学 専 攻
学位論文題目	銅製錬の二、三の融体反応に関する熱力学的考察

(主 査)
論文調査委員 教授 森山徐一郎 教授 盛 利 貞 教授 村上陽太郎

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は銅製錬における造銅期以降の工程の製錬反応を理解するために不可欠な基礎資料のうち、酸素が重要な役割を果たす系について、高温の状態図および熱力学的諸量をうることを目的として一連の測定を行ったもので6章からなっている。

第1章は緒論で乾式銅製錬に関する従来の研究をまとめ、造銅期以降の工程における酸素の挙動について、平衡論的な研究を行うにいたった動機と意義についてのべている。

第2章では銅-酸素系についての実験結果を記している。この系は従来から多くの報告があるが、低酸素濃度側に限られ、また状態図にも尚不一致が見られる。著者はこれらの不一致が試料採取の際の冷却速度の違いと、ガス分析法の精度に起因するものとし、これらに種々配慮を加えた実験を行い、この系の液相領域における状態図を作成した。ついで、1150° から 1330℃ の温度範囲、11.5% までの酸素濃度範囲で、酸素濃淡電池により、この系の平衡酸素分圧と温度の関係を求め平衡状態図を確認した。また、 $\text{Cu}_2\text{O}(l)$ および $\text{Cu}_2\text{O}(s)$ の標準生成自由エネルギー値を求めた。その他、1300℃ におけるこの系の酸素の部分モルエントロピーと組成の関係を検討し、化学量論的 Cu_2O 組成では融体中の酸素の配置に何らかの規則性が残存することを見出した。

第3章では、銅-酸素 2 元系に酸性酸化シリカを飽和濃度まで添加した系についてのべている。まず、1220° から 1350℃ の温度範囲で平衡酸素分圧の測定と所定の温度で採取した試料の分析を行った結果、偏晶反応温度は 2 元系の場合の 1222℃ に対し、シリカ飽和の場合は 1172℃ まで下降し、従って溶銅および溶融酸化物中の銅と結合する酸素量も減少し、また、これらの温度依存性は小となり、2 液相分離の臨界温度は 2 元系に比してはるかに高温に存在するものと推定される。さらに 1300℃ において Gibbs-Duhem 式により、まず溶銅中のケイ素量が 10ppm 付近であることに着目し、2 元系溶液とみなして溶銅中の銅の活量を計算し、測定した平衡酸素分圧を用いて、この 3 元系融体中のシリカの活量を求めた。また、溶融酸化物中の Cu_2O の活量を計算し、シリカ量との関係を明らかにした。

第4章では、銅-酸素 2 元系に塩基性酸化カルシウムを飽和濃度まで添加した系の相関係および熱力学

的考察についてのべている。まず、1220° から 1350° の温度範囲で飽和濃度までのカルシアを含んだ融体の平衡酸素分圧の測定と所定の温度で採取した試料の分析を行った結果、偏晶反応温度はカルシア飽和の場合は1159° まで下降し、溶銅中の酸素の溶解度も減少し、この温度依存性は小となり、従って、2液相分離の臨界温度は2元系に比して、はるかに高温に存在する如くである。さらに1300° において、第3章と同様の手法により Gibbs-Duhem の関係式により、まず、測定した平衡酸素分圧値より銅の活量を求め、この値よりこの3元系融体中のカルシアの活量を求めた。さらに熔融酸化物中の Cu_2O の活量を計算し、カルシア量との関係を明らかにした。

第5章では、銅製錬スラグの基本系である鉄—酸素—シリカ系のうちシリカ飽和融体について、1200° から1300° の温度範囲で平衡酸素分圧を測定した結果についてのべている。この系の融体は固体電解質ジルコニアに対する侵食性が激しく、直接測定が不可能であるので、熔融銀と平衡させ、この銀中の平衡酸素分圧を2室法高温電池で測定し、また、所定の温度で採取した試料について2価および3価の鉄とシリカの分析を行い熱力学的な解析を行っている。

シリカ飽和の鉄—酸素—シリカ系融体についての平衡酸素分圧と組成と温度の関係は、従来報告された唯一の結果である Schuhmann らの値と良好な一致を示した。さらに1300° において、本実験で測定した平衡酸素分圧値より、鉄の活量を求め、これらよりウスタイトおよびマグネタイトの活量を計算している。また、この融体中の鉄の2価および3価の状態と平衡酸素分圧の関係を示した。

第6章は本論文の総括である。

論文審査の結果の要旨

最近の銅製錬工業は生産性の向上、エネルギーの節約、環境問題の完全な解決、複雑低品位鉱の処理等の多くの問題を抱えている。これらの諸問題に対処するためには、製錬反応の物理化学的数値ならびに高温状態での冶金物質の諸物性値の一層の集積が必要である。

本論文は乾式銅製錬工程の中で、主として造銅期以降の反応の基礎となる相関係の決定ならびに熱力学的数値の測定を行ったもので、得られた主な成果はつぎのとおりである。

(1) 銅—酸素系は銅製錬における基本系であり、従来から多くの研究が行われている。最近、この系の高温相図が修正されるべきとの報告があり注目をひいた。著者は1150° から1330° の温度範囲で、高温における試料採取方法および酸素分析法を検討し、銅—酸素2元系の液相領域における溶銅および熔融酸化物融体中の酸素の溶解度と温度の関係を定め平衡相図を作成した。

さらに、この結果を確認するために、酸素濃度11.5%までの試料について、固体電解質を用いた酸素濃度電池を構成し、これらの起電力を測定し、銅—酸素2元系融体中の平衡酸素分圧と組成の関係を求め、これらの数値より、2液相分離の臨界温度、偏晶反応温度等を決定し、銅—酸素2元系状態図を作成した。また、これらの結果から、固体および液体状態の Cu_2O の標準生成自由エネルギー値を求め、さらに1300° における部分モルエントロピーと組成の関係からこの融体中の酸素の配置について新しい知見をえている。

(2) 銅—酸素—シリカ3元系融体および銅—酸素—カルシア3元系融体について、1220° から1350° の

温度範囲で固体電解質を用いた2室法酸素濃淡電池を構成して平衡酸素分圧の測定を行い、これらの結果から、溶銅、溶融酸化物、固体 Cu_2O の関与する偏晶反応温度、シリカおよびカルシア含有量と溶銅および溶融酸化物中の銅と結合する酸素量との関係、2相平衡領域の等温断面図を定め、平衡関係を明らかにした。

また、これら3元系融体中の銅、シリカ、カルシアの活量を実験結果より計算し、シリカおよびカルシア含有量と Cu_2O 融体の活量の関係を明らかにした。

(3) 銅製錬工程で生成されるスラグは2価および3価の鉄、酸素、シリカを含む3元系融体である。著者はこの系のうち、シリカ飽和融体について、これを溶融銀と平衡させ、銀中の平衡酸素分圧をマグネシア安定化ジルコニアを固体電解質とした電池により測定することを試み、 1200° から 1300°C の温度範囲、 γ 鉄飽和からマグネタイト飽和の組成範囲で熱力学量と組成の関係を求めた。

シリカ飽和、鉄—酸素—シリカ系融体は製錬温度 1300°C において、 γ 鉄飽和からマグネタイト飽和の組成範囲で全鉄量中の3価の鉄含有量は1.8%から24.4%まで増大し、これに伴って平衡酸素分圧は 10^{-12} から 10^{-8} 気圧と大きく変動する。また、この組成範囲で鉄およびマグネタイトの活量は約 10^8 倍の変化を示すが、ウスタイトの活量は顕著な変化を示さない。このことは銅製錬反応における主要な尺度であるウスタイトの活量の限界を示すものである。

以上要するに、この論文は、銅製錬工程における造銅期以降の主反応の中で、まず銅—酸素系について、相関係を明確にし、ついで、シリカおよびカルシアの影響を検討し、さらに銅製錬反応における基本的なスラグである鉄—酸素—シリカ系融体について熱力学的な考察を行ったもので、工業上は勿論学術上にも寄与するところが少なくない。

よって、この論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。