© 1985 ISIJ

論文

化学平衡法による Na_2O-SiO_2 系融体中の Na_2O の活量の測定

月橋文孝*・佐野信雄*

Measurement of the Activity of Na_2O in Na_2O-SiO_2 Melts by Chemical Equilibration Method

Fumitaka TSUKIHASHI and *Nobuo* SANO

Synopsis:

The activity of Na_2O in the Na_2O–SiO_2 system was measured at 1 100°C, 1 200°C and 1 300°C for compositions ranging from 33% to 60% of Na_2O. Na_2O–SiO_2 melts were equilibrated with molten lead–sodium alloy to maintain the sodium chemical potential in a graphite crucible under one atmosphere of carbon monoxide. The activity of Na_2O was found to vary from 1×10^{-7} at 40% Na_2O to 5×10^{-5} at 60% Na_2O at 1 200°C. The results agree well with those measured by the electrochemical method.

Since the activity coefficient of sodium in lead–sodium alloy at elevated temperatures which was necessary for the calculation of the Na_2O activity was not available in the literature, it was also measured by equilibrating $Na_2O\cdot SiO_2$ and $Na_2O\cdot 2SiO_2$ melts, thermodynamic properties of which are known, with carbon–saturated iron and lead–sodium alloy. The activity coefficients of sodium in lead–sodium alloy were found as 0.315 at 1 200°C and 0.582 at 1 300°C.

The activity of SiO_2 in the Na_2O–SiO_2 system was calculated from the activity of Na_2O, using the GIBBS–DUHEM relationship.

1. 緒言

現在，溶銑予備処理では大別して，ソーダ系フラックスと石灰系フラックスが用いられている．従来よりソーダ系フラックスは非常に高い精錬能を有することが知られていたが，近年，耐火物製造技術の発展，脱珪処理技術の進展，回収，再利用設備の発達に従つて，石灰系フラックスとならんでソーダ系フラックスが実操業に使用されるようになつてきた．このため，溶銑予備処理温度におけるソーダ系スラグの熱力学データが必要となつている．ソーダ系フラックスによる溶銑予備処理では，その基本となるスラグ系は Na_2O-SiO_2 系である．Na_2O-SiO_2 系融体はガラス工業の分野において利用されているため，Na_2O の少ない組成領域での熱力学データの測定はいくつか行われている．しかし，溶銑処理温度における，特に実操業に使用される高塩基性領域での Na_2O-SiO_2 系融体中の Na_2O の活量などの熱力学データは，種々の実験的困難さのために，あまり明らかとなつておらず，そのスラグ融体の性質を調べることは非常に重要である．最近，山口ら[1]は，電気化学的方法により Na_2O が 60% までの Na_2O-SiO_2 系融体の Na_2O の活量の測定を行つている。しかし，このような高 Na_2O 領域まで化学平衡法により測定した報告はない．

本研究では，還元性雰囲気下において化学平衡法により，Na_2O-SiO_2 系融体中の Na_2O の活量を主に，塩基性領域に重点をおいて測定を行つた．また，本研究で Na_2O の活量の測定の際に必要となつた鉛-ナトリウム合金の熱力学的性質についても調べた．

2. 実験原理

本実験では CO ガス 1 atm の雰囲気でグラファイトるつぼ内に Na_2O-SiO_2 系融体を保持した．すなわち，本系の平衡は

$$Na_2O(l)+C(s)=2Na(g)+CO(g) \quad \cdots\cdots(1)$$

と表せる．Na_2O は高濃度のとき，特に Na_2O-SiO_2 系融体中で 50% を越すと，グラファイトにより還元され蒸発しやすい．このため，何らかの方法により系内のナトリウムポテンシャルを保持しなければならない．しかし，このために，分圧一定のナトリウム蒸気を外部から流すことが実験的に困難である．そこでナトリウムを系内に補給し，ナトリウムポテンシャルを制御するために，鉛-ナトリウム合金を共存させ，この合金と Na_2O-

昭和 58 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 59 年 8 月 22 日受付 (Received Aug. 22, 1984)
* 東京大学工学部 工博 (The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo Bunkyo-ku 113)

SiO_2 系融体を平衡させた．本系の反応は，

$$Na_2O(l)+C(s)=2Na(l\ in\ Pb)+CO(g)\ \cdots(2)$$

と表せる．この反応の平衡定数は，

$$K=\frac{a_{Na}{}^2\cdot P_{CO}}{a_{Na_2O}\cdot a_C}=\frac{(\gamma^{\circ}_{Na\ in\ Pb}\cdot X_{Na\ in\ Pb})^2\cdot P_{CO}}{a_{Na_2O}\cdot a_C}\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(3)$$

a_{Na}：ラウール基準のナトリウムの活量

a_{Na_2O}：ラウール基準の Na_2O の活量

a_C：グラファイト基準の炭素の活量

P_{CO}：CO 分圧

$\gamma^{\circ}_{Na\ in\ Pb}$：鉛-ナトリウム合金中のナトリウムの無限希釈での活量係数

$X_{Na\ in\ Pb}$：鉛-ナトリウム合金中のナトリウムのモル分率

となる．Na_2O の活量は

$$a_{Na_2O}=\frac{(\gamma^{\circ}_{Na\ in\ Pb}\cdot X_{Na\ in\ Pb})^2\cdot P_{CO}}{K\cdot a_C}\ \cdots\cdots\cdots\cdots(4)$$

と書ける．グラファイトるつぼ中の反応であるので炭素の活量は 1, CO 分圧は 1 atm である．従って，鉛-ナトリウム合金中のナトリウムの活量係数がわかつていれば，合金中のナトリウム量を測定することにより，(4)式から Na_2O の活量を求めることができる．しかし，本実験温度 (1 100°C～1 300°C) のような高温での鉛-ナトリウム合金の熱力学データ（ナトリウムの活量係数）の測定値が文献に見つからないので，まず，鉛-ナトリウム合金中のナトリウムの活量係数を求める実験を行つた．

3. 鉛-ナトリウム合金中のナトリウムの活量係数の測定

3·1 実験原理

次の二つの反応の標準自由エネルギー変化が(6)，(8)式のように既知である．

$$Na_2O\cdot SiO_2(l)+3C=2Na(l\ in\ Pb)+Si(l\ in\ Fe\text{-}C)+3CO\ \cdots\cdots\cdots\cdots(5)$$

$$\Delta G^{\circ}=291\,800-137.32\,T\ \text{cal/mol}^{2)}\ \cdots\cdots\cdots\cdots(6)$$

$$Na_2O\cdot 2SiO_2(l)+5C=2Na(l\ in\ Pb)+2Si(l\ in\ Fe\text{-}C)+5CO\ \cdots\cdots\cdots\cdots(7)$$

$$\Delta G^{\circ}=468\,640-225.99\,T\ \text{cal/mol}^{2)}\ \cdots\cdots\cdots\cdots(8)$$

そこで，組成の定まつている $Na_2O\cdot SiO_2$ または $Na_2O\cdot 2SiO_2$ 融体と鉛-ナトリウム合金および炭素飽和鉄-シリコン合金を平衡させることにより，鉛中のナトリウムの活量係数を求めた．(5)，(7)式の平衡定数は，それぞれ(9)，(10)式で表せる．

$$K^{①}=\frac{a^{①^2}{}_{Na\ in\ Pb}\cdot a^{①}{}_{Si\ in\ Fe-Csatd.}\cdot P_{CO}^{①^3}}{a_{Na_2O\cdot SiO_2}\cdot a_C{}^{①^3}}\ \cdots\cdots\cdots\cdots(9)$$

$$K^{②}=\frac{a^{②^2}{}_{Na\ in\ Pb}\cdot a^{②^2}{}_{Si\ in\ Fe-Csatd.}\cdot P_{CO}^{②^5}}{a_{Na_2O\cdot 2SiO_2}\cdot a^{②^5}{}_C}\ \cdots\cdots\cdots\cdots(10)$$

鉛-ナトリウム合金中のナトリウム，炭素飽和鉄中のシリコンがともに十分希薄でヘンリーの法則が成立すると仮定すると，(9)，(10)式はそれぞれ

$$(\gamma^{\circ}_{Na\ in\ Pb}\cdot X^{①}{}_{Na\ in\ Pb})^2\cdot(\gamma^{\circ}_{Si\ in\ Fe-Csatd.}\cdot X^{①}{}_{Si\ in\ Fe-Csatd.})\cdot P^{①^3}{}_{CO}=K^{①}\ \cdots\cdots\cdots\cdots(11)$$

$$(\gamma^{\circ}_{Na\ in\ Pb}\cdot X^{②}{}_{Na\ in\ Pb})^2\cdot(\gamma^{\circ}_{Si\ in\ Fe-Csatd.}\cdot X^{②}{}_{Si\ in\ Fe-Csatd.})^2\cdot P^{②^5}{}_{CO}=K^{②}\ \cdots\cdots\cdots\cdots(12)$$

$a_{Na\ in\ Pb}$：鉛-ナトリウム合金中のナトリウムのラウール基準の活量

$a_{Si\ in\ Fe-Csatd.}$：炭素飽和鉄-シリコン合金中のシリコンのラウール基準の活量

$\gamma^{\circ}_{Si\ in\ Fe-Csatd.}$：炭素飽和鉄-シリコン合金中のシリコンの無限希釈での活量係数

$X_{Si\ in\ Fe-Csatd.}$：炭素飽和鉄-シリコン合金中のシリコンのモル分率

添字①，②はそれぞれ $Na_2O\cdot SiO_2$，$Na_2O\cdot 2SiO_2$ についての値を表す．実験温度により $K^{①}$，$K^{②}$は決まり，実験条件により CO 分圧は決まる．これらの値と鉛-ナトリウム合金中のナトリウム，炭素飽和鉄中のシリコンの分析値を (11)，(12) 式に代入し，この連立方程式を解くと，鉛-ナトリウム合金中のナトリウムの活量係数 $\gamma^{\circ}_{Na\ in\ Pb}$ と炭素飽和鉄中のシリコンの活量係数 $\gamma^{\circ}_{Si\ in\ Fe-Csatd.}$ を同時に求めることができる．

3·2 実験方法

内径 15 mm のグラファイトるつぼ中に，あらかじめ鉛とナトリウム約 10 g (Na：0～0.5 wt%) を約 400°C で溶解して，鉛-ナトリウム合金を作り，その上に炭素飽和溶鉄-シリコン合金 (Si：0～0.2%) 約 1 g と組成の定まつた $Na_2O\cdot SiO_2$ または $Na_2O\cdot 2SiO_2$ 約 3 g を装入する．るつぼ内の概略図を Fig. 1 に示す．鉛-ナトリウム合金と炭素飽和溶鉄との相互溶解度が小さいので，Fig. 1 に示すように比重差により鉛浴中に溶鉄が浮き，鉛と炭素飽和溶鉄と，その上に $Na_2O\text{-}SiO_2$ 融体が相互に接触して存在する．この試料を装入したグラファイトるつぼを，SiC 電気抵抗炉中に設置したムライト反応管（外径 50 mm，内径 42 mm，長さ 600 mm）内の均熱部に挿入する．るつぼには，$Na_2O\text{-}SiO_2$ 融体の蒸発を防ぐためのグラファイトのふたをする．ふたの中央にはガス吹き付け用の孔をあけ，上方よりムライト管

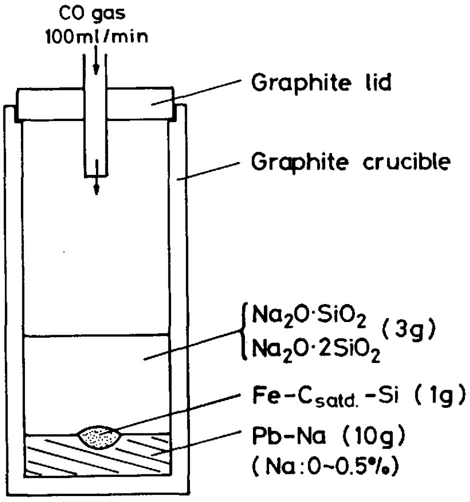

Fig. 1. Schematic system for measurement of activity coefficient of sodium in lead.

(外径 6 mm, 内径 4 mm) を通して融体表面にガスを吹き付ける. 実験は CO または CO と Ar の混合ガスを用いて行つた. CO 中の水分, CO_2 を硫酸, 過塩素酸マグネシウムおよびソーダライムにより除去し, また Ar 中の水分, CO_2 を, 加熱したマグネシウムチップを通して脱酸後, 硫酸, 過塩素酸マグネシウム, ソーダライムで除去した. CO 分圧を 1 atm とすると炭素飽和鉄中のシリコンが分析限界以下となる場合には, Ar を混合し, CO 分圧を下げて実験を行つた.

所定温度で平衡させた後, 試料をグラファイトるつぼごと取り出し Ar で急冷した. 温度はグラファイトるつぼ直下に設置した Pt-Pt13%Rh 熱電対を用いて測定し, 反応部温度を設定温度 ±0.5°C に制御した. スラグ組成が $Na_2O\cdot SiO_2$, $Na_2O\cdot 2SiO_2$ のそれぞれについて, 1 200°C と 1 300°C で実験を行つた. それぞれの温度で鉛-ナトリウム合金中のナトリウムの活量係数を求めた. 1 100°C では炭素飽和鉄は溶融しないので, 上述の方法では活量係数を測定できない. そこで 1 200°C と 1 300°C の活量係数の値を外挿して 1 100°C での値を求めた.

取り出した後の試料の化学分析を以下の方法で行つた. スラグ中のナトリウム, 鉛中のナトリウムは原子吸光法 (相対誤差 2 %), スラグ中のシリコンは重量法 (相対誤差 0.2%), 炭素飽和鉄中のシリコンはモリブデン青吸光光度法 (相対誤差 1 %), 炭素飽和鉄中炭素は高周波燃焼 CO_2 赤外吸収法 (相対誤差 1 %) によりそれぞれ分析を行つた.

3·3 試 料

$Na_2O\cdot SiO_2$, $Na_2O\cdot 2SiO_2$ 融体は, 試薬特級 Na_2CO_3, SiO_2 をそれぞれの組成となるように混合して調整した. 鉛-ナトリウム合金は, 試薬特級鉛とナトリウムを所定量混合し, グラファイトるつぼ中約 400°C で予備溶融して作製した. 炭素飽和鉄は, 電解鉄と黒鉛粉をグラファイトるつぼ中で実験温度で溶融して作つた. 炭素飽和鉄-シリコン合金は, 鉄-シリコン合金を炭素飽和溶鉄で希釈して所定のシリコン量となるように, グラファイトるつぼ中で溶製した. 溶製した炭素飽和鉄および平衡後の鉄試料の炭素分析を行い, 炭素飽和であることを確認した.

3·4 実験結果および考察

1 200°C および 1 300°C でそれぞれ, $Na_2O\cdot SiO_2$ または $Na_2O\cdot 2SiO_2$ の組成での 4 種の平衡実験を行つた. Table 1 におのおのの実験条件 (温度, CO 分圧) を示す. 各実験で平衡到達時間は, 炭素飽和鉄中のシリコンおよび鉛中のナトリウム組成が一定となる時点とした. 一例として, Fig. 2 に $Na_2O\cdot 2SiO_2$ 組成で 1 200°C での実験の, シリコンおよびナトリウム組成の経時変化を示す. この場合, 8 h でナトリウムおよびシリコンが一定となつており, これを平衡時間とした. 4 種の実験で,

Table 1. Experimental conditions and results for the determination of activity coefficients of sodium in lead-sodium melts and silicon in carbon-saturated iron-silicon melts.

Temp. (℃)	Specimen	Time (h)	P_{CO} (atm)	S in Fe-C satd. (wt%)	Na in Pb-Na (wt%)	$\gamma^\circ_{Na\ in\ Pb}$	$\gamma^\circ_{Si\ in\ Fe-C\ satd.}\times 10^3$
1 300	$Na_2O\cdot SiO_2$	1	0.5	0.0208	0.319	0.582	2.50
	$Na_2O\cdot 2SiO_2$	4	1.0	0.182	0.0341	(0.125)*	(2.52)**
1 200	$Na_2O\cdot SiO_2$	2	0.1	0.0136	0.420	0.315	1.67
	$Na_2O\cdot 2SiO_2$	8	0.5	0.0193	0.0300	(0.102)*	(1.35)**
1 100	extrapolated from the results at 1 200℃ and 1 300℃					0.156 (0.0813)*	

( )* : extrapolated from HULTGREN et al.[3]
( )**: extrapolated from CHIPMAN et al.[4]

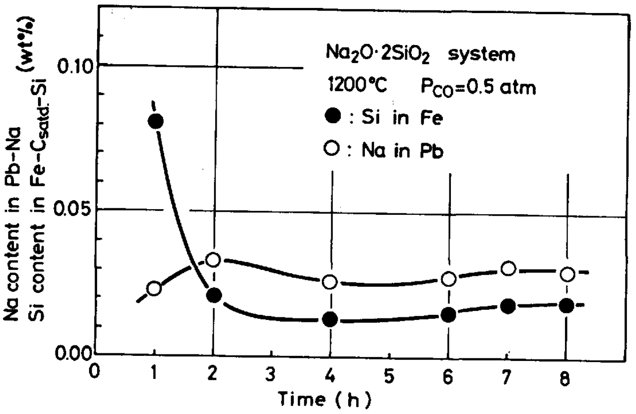

Fig. 2. Changes in silicon content in carbon-saturated iron and sodium content in lead-sodium alloy with time.

平衡後の Na_2O-SiO_2 融体の組成を分析した結果, $Na_2O \cdot SiO_2$ または $Na_2O \cdot 2SiO_2$ 組成となつていることを確認した.

4 種の平衡実験の結果を Table 1 に示す. 高温になるほど, また Na_2O の割合が多く Na_2O-SiO_2 融体の粘度が小さいほど, 短時間で平衡に達している. 測定結果をモル分率に換算し, (11), (12)式の連立方程式を解いて, 鉛中ナトリウムおよび炭素飽和鉄中のシリコンの活量係数を 1 200°C, 1 300°C で求めることができる. その値を Table 1 にあわせて示した. 1 200°C, 1 300°C での活量係数の値より, 温度関数を

$$RT \ln \gamma = AT + B \cdots\cdots (13)$$

A, B : 定数, R : 気体定数

とおいて定数 A, B を求め 1 100°C へ外挿して 1 100°C での活量係数を求めた.

鉛-ナトリウム合金の 700 K での熱力学データは HULTGREN ら[3]により $\Delta \bar{H}_{Na} = -9\,200$ cal/g-atm, $\Delta \bar{S}^{xs}_{Na} = -1.714$ cal/g-atm·K と与えられている. これらの値を 1 100°C, 1 200°C, 1 300°C に外挿した値を Table 1 の鉛中ナトリウムの活量係数の欄の括弧内に示す. HULTGREN らの値の外挿値に比べ本実験結果はかなり大きい.

CHIPMAN ら[4]は銀と Fe-Si-C 合金を 1 420°C と 1 530°C で平衡させシリコンの分配を測定し, Fe-Si-C 合金中のシリコンの活量を求めた. 1 420°C で炭素飽和鉄中のシリコンの活量係数は 4.79×10^{-3} である. KÖRBER ら[5]による部分モルエンタルピ変化の値 −28.4 kcal/mol を用い, 活量係数の温度依存性 $d \ln \gamma / dT = -\bar{L}_i / RT^2$ より CHIPMAN ら[4]の 1 420°C の値を 1 200°C, 1 300°C に外挿した. その値を Table 1 の括弧内に示す. 外挿による誤差は少なくとも $\log \gamma_{Si} = -2.32 \pm 0.1$ あると考えられる. すなわち γ°_{Si} は真値の 0.79～1.3 倍の範囲にある. また実測の γ°_{Si} の相対誤差はナトリウムおよびシリコンの分析誤差より 2% と見積もられる. 従つて Table 1 に示した γ°_{Si} の 1 200°C での値も外挿の誤差範囲に入つているので, 直接測定による本実験結果と CHIPMAN らの外挿値とは非常によく一致していると判断される. これは本実験系においてシリコンの平衡が成立している傍証となるもので, シリコンの平衡に比べ, ナトリウムの平衡到達の方が十分に速いと考えられるので, 本実験で得られた鉛-ナトリウム合金中のナトリウムの活量係数の値は信頼できるものと考えられる. なお, シリコンの最も高いと考えられる 1 300°C, $Na_2O \cdot 2SiO_2$ の実験の鉛中のシリコンは 0.019% と低い値であつた.

以上より, ナトリウムの活量係数として, 1 100°C で 0.156, 1 200°C で 0.315, 1 300°C で 0.582 と結論した. ここでナトリウムの活量係数の相対誤差は, ナトリウム, シリコンの分析誤差より, 2% と見積もられる.

4. Na_2O-SiO_2 系融体中の Na_2O の活量

4·1 実験方法

グラファイトるつぼ中にあらかじめ鉛-ナトリウム合金約 10 g (Na : 0～1%) を溶解し, その上に所定組成の Na_2O-SiO_2 系融体約 3 g を装入する. 前述のナトリウムの活量係数を求める実験で, 炭素飽和鉄がない以外は装置, 方法は全く同じである. Na_2O-SiO_2 融体の組成は Na_2O を 38% から 60% まで変え, それに合わせて鉛合金中ナトリウムの初期含有量を変えた.

Na_2O-SiO_2 融体から鉛合金中へナトリウムを移動する方向と, 鉛合金中から Na_2O-SiO_2 融体中へナトリウムを移動する方向の両者について平衡実験を行い, 平衡への到達を確認した. 測定は 1 100°C, 1 200°C, 1 300°C で行い, 平衡時間は融体の組成により, Na_2O の少ない酸性側では 2 h, 塩基性側では 0.5 h とし 0.5～2 h で変えた.

4·2 実験結果および考察

1 100°C, 1 200°C, 1 300°C における Na_2O-SiO_2 融体中の Na_2O 組成と鉛-ナトリウム合金中のナトリウムの組成の関係を Fig. 3 に示す. 塩基性成分である Na_2O が増すに従い, また高温になるに従つて, 鉛-ナトリウム合金中のナトリウムは増加する. 1 300°C では, Na_2O の還元によるナトリウムの蒸発が激しく, 鉛中にナトリウムを数%加えても減少し, Na_2O の組成を図示した以上に増すことはできなかつた. Na_2O-SiO_2 系融体の炭素分析を行つたが, 炭素は存在せず, 本実験条件のよう

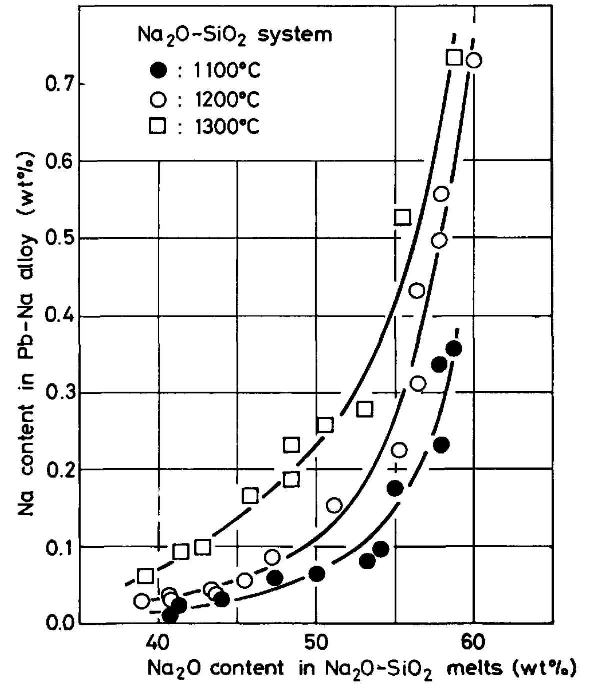

Fig. 3. Relation between sodium content in lead-sodium alloy and Na_2O content in the Na_2O-SiO_2 system.

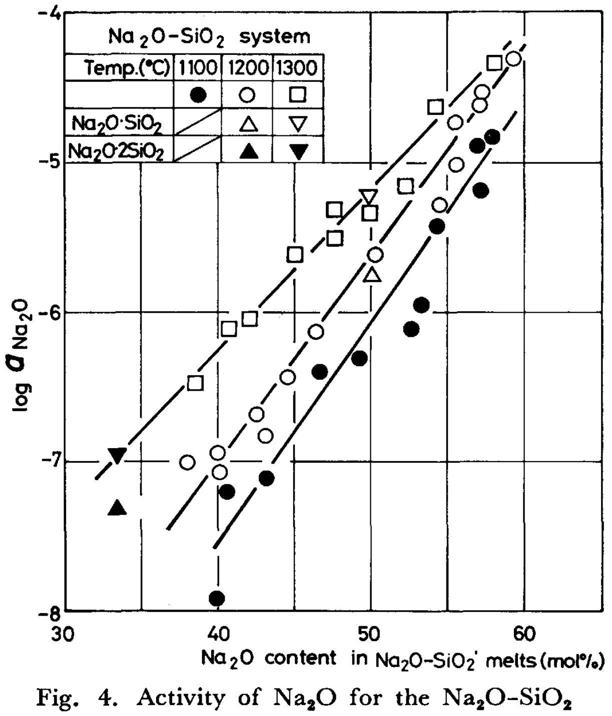

Fig. 4. Activity of Na_2O for the Na_2O-SiO_2 system.

な還元性雰囲気中では Na_2O-SiO_2 融体中に CO_2 は残留していないことがわかつた．

(2)式の自由エネルギー変化は(14)式で与えられる．

$Na_2O(l)+C(s)=2Na(l\ in\ Pb)+CO(g)$ ………(2)

$\Delta G°=62\,020-46.17\ T$ cal/mol[2] ……………(14)

先に得た鉛-ナトリウム合金中のナトリウムの活量係数の値と(4)式を用い，Fig. 3 に示した鉛-ナトリウム合金中のナトリウムの組成を Na_2O の活量に変換し，Na_2O の活量と Na_2O-SiO_2 融体の組成との関係をFig. 4 に示す．(14)式の自由エネルギー変化に含まれる誤差は 1 kcal/mol と推算される．この誤差が(2)式の平衡定数に与える誤差は，ナトリウムの分析誤差より大きくなるので，Na_2O の活量の誤差は，自由エネルギー変化の誤差のみから推算すると，1 100°C で $\log a_{Na_2O}\pm0.16$, 1 200°C で $\log a_{Na_2O}\pm0.15$, 1 300°C で $\log a_{Na_2O}\pm0.14$ と見積もることができる．Fig. 4 には，前述の鉛中のナトリウムの活量係数を求める実験の結果(Table 1)から求められる 1 200°C, 1 300°Cでの $Na_2O\cdot SiO_2$ および $Na_2O\cdot 2SiO_2$ 中の Na_2O の活量をあわせて示す．Na_2O の増加に伴つて，また高温ほど Na_2O の活量は増加しているが，活量はラウールの法則から大きく負へずれている．

本実験で得られた 1 200°C での Na_2O-SiO_2 系の Na_2O の活量の値を他の測定結果と比較した結果をFig. 5 に示す．Fig. 6 には 1 100°C, 1 200°C, 1 300°Cでの本実験結果と山口ら[1]の結果，および 1 200°C, 1 300°C での REGO ら[6]の結果を比較のために示した．

山口ら[1] は β-アルミナ固体電解質を用い起電力法により，Na_2O-SiO_2 系融体中の Na_2O の活量を $X_{Na_2O}=$

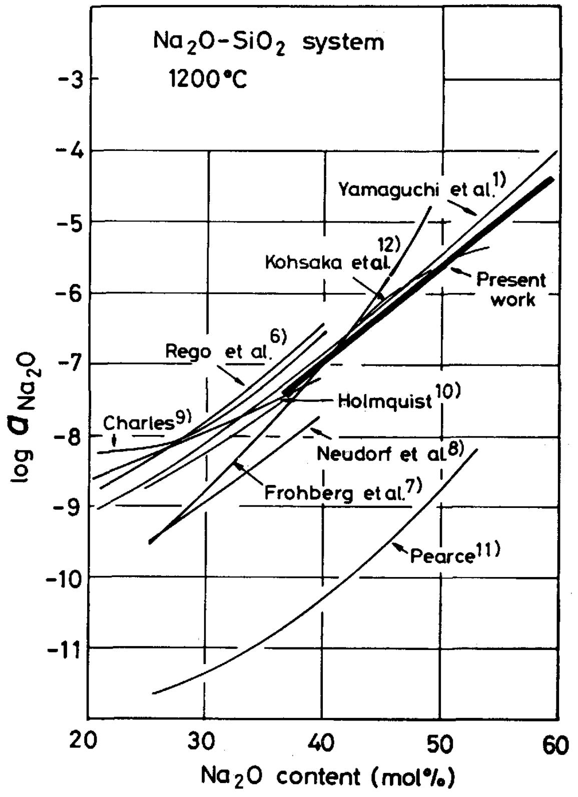

Fig. 5. Comparison of present study with earlier studies at 1 200°C.

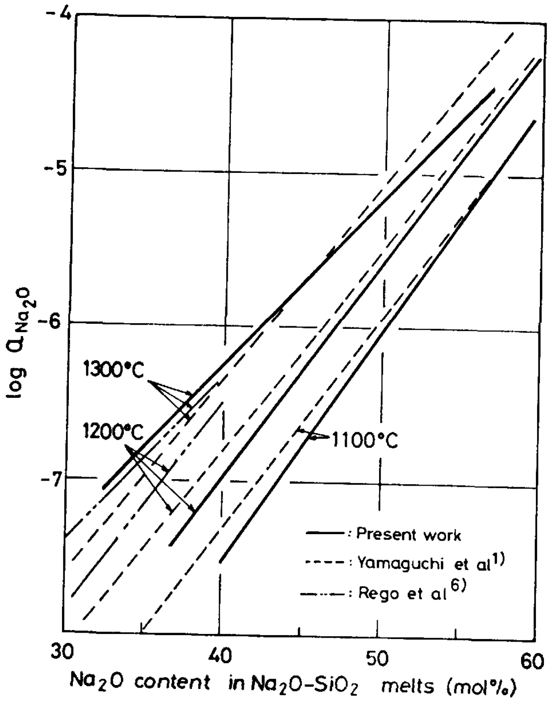

Fig. 6. Comparison of present study with earlier studies at the high Na_2O content.

0.2～0.6, 1 173 K から 1 673 K の範囲で測定した．彼らは，試料組成と配合値の相対誤差が 2～3% 以内であることから，試料組成を配合値で示しており，彼らの試料組成にそれだけの誤差があることを考慮しても，1 100 °C, 1 200°C での本実験結果と山口らの結果はよく一致している．1 300°C では彼らは参照融体中の Na_2O の活量を低温からの外挿により求めており，また，X_{Na_2O}=0.6 での値は低温からの外挿値を用いてはいるが，その結果は本実験における高 Na_2O 濃度における測定値と比較的よく一致している．

REGO ら[6]は Na_2O-SiO_2 融体と C, CO を平衡させ，流動法により 1 300°C, 1 400°C で Na_2O のモル分率が 0.4 までの低 Na_2O 領域で Na_2O の活量を測定した．Fig. 6 から明らかなように，1 300°C では本実験結果は REGO らの測定結果を高塩基性領域に延長した形となつており，両者が重なる Na_2O 40 mol% の点での Na_2O の活量の値はよく一致している．

FROHBERG ら[7]は 1 100°C～1 250°C で 40 mol% Na_2O-SiO_2 融体を参照融体として，酸素濃淡電池を用い起電力を測定した．Fig. 5 には，本実験で得られた 40 mol% Na_2O の値を基準にして示した．他の結果に比べ Na_2O 組成依存性が大きい．

NEUDORF ら[8]は，β-アルミナ固体電解質を用い，X_{Na_2O}=0.244～0.393 での Na_2O の活量を起電力法により求めた．参照融体には Na_2O-WO_3 を使用したが，その結果は本実験結果よりかなり小さい．

CHARLES は[9]状態図と Na_2O の蒸発速度から，1 000 °C～1 600°C で Na_2O の活量を求め，HOLMQUIST[10] は Na_2O-SiO_2 融体と SO_2-O_2 ガスを平衡させ，SO_3 の溶解度から求めた．いずれも低 Na_2O 領域であるが比較のため Fig. 5 に示した．PEARCE[11] は Na_2O-SiO_2 融体への CO_2 の溶解度を測定して Na_2O の活量を求めたが，その値は他に比べてかなり小さい．

KOHSAKA ら[12]は 40 mol% Na_2O-SiO_2 融体を参照極として，起電力法により SiO_2 が 45 mol% から 77.5 mol% の範囲での熱力学データを求めた．Fig. 5 には本研究結果で得られた 40 mol% Na_2O の値を基準とした彼らの Na_2O の活量を示す．その値はほぼ Na_2O の全組成範囲にわたつて本実験結果とよい一致を示している．

Fig. 7 は，Fig. 4 の結果から読みとつた Na_2O のモル分率が 0.40, 0.45, 0.50, 0.55 における Na_2O の活量の温度依存性を示す．これらの温度依存性を $\log a_{Na_2O}=A/T+B$ と表したときの定数 A, B を Table 2 に示す．a_{Na_2O} の誤差より生ずる A, B の誤差をあわせて示す．Fig. 7 に比較のために示した山口ら[1]の温度依存性は X_{Na_2O}=0.50 では誤差範囲内で本実験結果によく一致する．

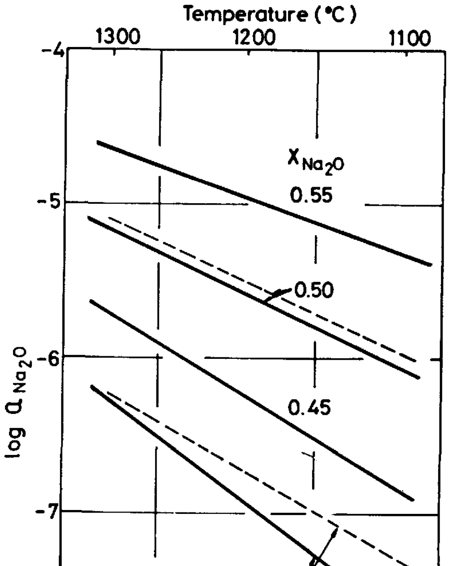

Fig. 7. Temperature dependency of the activity of Na_2O in Na_2O-SiO_2 melts.

Table 2. Numerical constants in the equation to express the temperature dependency of the activity of Na_2O.

X_{Na_2O}	A	B
0.40	$(-1.46\pm0.02)\times10^4$	3.03 ± 0.06
0.45	$(-1.18\pm0.03)\times10^4$	1.79 ± 0.06
0.50	$(-0.98\pm0.03)\times10^4$	1.03 ± 0.03
0.55	$(-0.74\pm0.02)\times10^4$	0.06 ± 0.01

$\log a_{Na_2O}=\frac{A}{T}+B$

本研究結果と従来の測定結果をあわせることにより，Na_2O の活量と Na_2O-SiO_2 系融体の組成との関係を広範囲にわたり明らかにすることができた．

次に Table 1 に示した結果から Na_2O-SiO_2 系融体中の SiO_2 の活量を求める．SiO_2 は 870°C から 1 470 °C ではトリディマイトが安定であるので，基準状態にはこれを選んだ．反応は(15)式で表せる．

$$SiO_2(\text{tridimite})+2C=Si(l)+2CO \quad\cdots\cdots(15)$$

$$\Delta G^\circ=173\,910-90.02\,T^{2)13)} \quad\cdots\cdots(16)$$

平衡定数は(17)式で表せるので SiO_2 の活量は(18)式となる．

$$K=\frac{a_{Si}\cdot P_{CO}^2}{a_{SiO_2}\cdot a_C^2} \quad\cdots\cdots(17)$$

$$a_{SiO_2}=\frac{a_{Si}\cdot P_{CO}^2}{K\cdot a_C^2}=\frac{(\gamma_{Si\ in\ Fe-C}\cdot X_{Si\ in\ Fe-C})\cdot P_{CO}^2}{K\cdot a_C^2} \quad\cdots\cdots(18)$$

Table 1 の結果から求めた 1 200°C, $X_{Na_2O}=0.500$ での SiO_2 の活量 6.01×10^{-3} を始点として，GIBBS-DUHEM の関係により，Fig. 4 に示す Na_2O の活量を積分して SiO_2 の活量を求めた．その結果を他の測定結果もあわせて Fig. 8 に示す．SiO_2 の活量に含まれる誤差は Na_2O の活量の誤差より $\log a_{SiO_2}$ として ±0.15 と見積もられる．本実験結果は，同様にして求めた山口ら[1]，および REGO ら[6]の値とよく一致している．さらに 1 300 °C の場合にも SiO_2 の活量を求めた．1 300°C での活量は 1 200°C での値よりも大きく，その Na_2O 組成依存性は 1 200°C と同じ傾向を示す．

5. 結　言

化学平衡法により Na_2O-SiO_2 系融体中の Na_2O の活量の測定を行い，以下の知見を得た．

(1) Na_2O-SiO_2 系融体中の Na_2O の活量を求めるために必要となる鉛-ナトリウム合金中のナトリウムの活量係数を 1 200°C, 1 300°C で求めた．ナトリウムが十分に希薄であるときの活量係数は 1 200°C で 0.315,

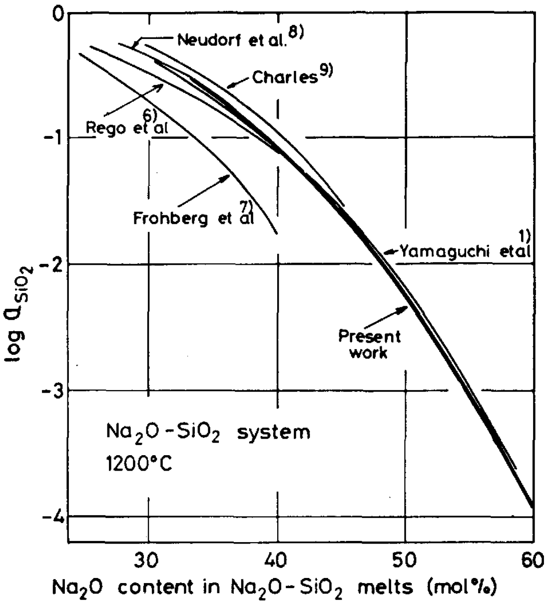

Fig. 8. The activity of SiO_2 in Na_2O-SiO_2 melts at 1 200°C.

1 300°C で 0.582 であつた．

(2) Na_2O-SiO_2 系融体中の Na_2O の活量を 1 100 °C, 1 200°C, 1 300°C で測定し，他の測定方法による結果と一致する結果を得た．1 200°C では Na_2O が 40 mol% から 60 mol% へ増加するに従い，Na_2O の活量は 1×10^{-7} から 5×10^{-5} へと増加した．

(3) Na_2O-SiO_2 系融体の SiO_2 の活量を，Na_2O の活量から，GIBBS-DUHEM の関係により算出した．

本研究に対し有益な御助言をいただきました東京大学工学部塩見純雄助手に厚く御礼申し上げます．また，実験装置の製作に御援助いただきました東京大学工学部井上安太郎技官，黒鉛るつぼの製作に御援助いただきました東京大学工学部故永井栄一郎技官，木村暢男技官に感謝いたします．本研究の一部は，文部省科学研究費奨励研究費により行われたことを付記します．

文　献

1) 山口　周，今井淳夫，後藤和弘：日本金属学会誌，47 (1983), p. 736
2) *E. T.* TURKDOGAN : Physical Chemistry of High Temperature Technology (1980), p. 5 [Academic Press]
3) *R.* HULTGREN, *P. D.* DESAI, *D. T.* HAWKINS, *M.* GLEISER and *K. K.* KELLY: Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys (1973), p. 1177 [American Society for Metals]
4) *J.* CHIPMAN and *R. B.* BASCHWITZ : Trans. Metall. Soc. AIME, 227 (1963), p. 473
5) *F.* KÖRBER and *W.* OELSEN: Mitt. Kaiser Wilhelm Inst. Eisenforsch., 18 (1936), p. 109
6) *D. N.* REGO, *G. K.* SIGWORTH and *W. O.*

PHILBROOK: Japan-United States Seminar, Advances in the Science of Iron- and Steelmaking (1983), p. 87
7) *M. G.* FROHBERG, *E.* CAUNE and *M. L.* KAPOOR: Arch. Eisenhüttenwes., 44 (1973), p. 585
8) *D. A.* NEUDORF and *J. F.* ELLIOTT: Metall. Trans., 11B (1980), p. 607
9) *R. J.* CHARLES: J. Am. Ceram. Soc., 50 (1967), p. 631
10) *S.* HOLMQUIST: J. Am. Ceram. Soc., 49(1966), p. 467
11) *M. L.* PEARCE: J. Am. Ceram. Soc., 47 (1964), p. 342
12) *S.* KOHSAKA, *S.* SATO and *T.* YOKOKAWA: J. Chem. Thermodynamics., 11 (1979), p. 547
13) *E.* WICKS and *F. E.* BLOCK: Thermodynamic Properties of 65 Elements-Their Oxides, Halides, Carbides and Nitrides-Bulletin 605 Bureau of Mines (1963), p. 103 [United States Government Printing Office]