アルミニウムと弗化ナトリウムの反応について*

小野 健二** 松島 知夫** 伊藤 歳**

Kenji Ono, Tomoo Matsushima and Tsutomu Ito: Study on the Reaction between Aluminum and Sodium Fluoride. The reaction between aluminum and sodium fluoride was studied by means of differential thermal analysis and X-ray analysis.

It was noticed that the reaction proceeded in considerable degree through the formation of sodium vapor and cryolite by the reaction of molten aluminum and solid sodium fluoride at a reduced pressure above 1020° to 1150°K.

The reaction proceeded as follows:

The reaction pressure of sodium versus temperature was determined by the following equation in the temperature range of 1063° to 1153°K.

$$\log P_{\text{Na (mmHg)}} = -9,995/T(^{\circ}\text{K}) + 10.752.$$

Thermodynamic consideration was also given to the above reaction.

(Received December 10, 1964)

** 東北大学選鉱製錬研究所 (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University, Sendai)

* 1964年10月本会富山大会に発表; 選鉱製錬研究所報告第428号

I. 緒 言

アルミニウム錯ハライドの一つである氷晶石はアルミニウムの電解製錬で電解支持塩の主要構成成分であることはよく知られている。電解浴が三弗化アルミニウムに富んだ酸性浴や、弗化ナトリウムに富んだ塩基性浴でこれらの浴へのアルミニウムの溶解度や、アルミニウムへのナトリウムの溶解度、あるいは浴中での低原子価アルミニウムの生成など相互に関連した諸反応について古くから多くの研究がみられるが、まだ十分論じ尽されていない問題点も少なくない。

著者らは以上に述べたような融解状態で考えられる諸反応に関する基礎的研究の手懸りとして、氷晶石を構成する成分の弗化ナトリウムや、三弗化アルミニウムとアルミニウムとの反応に関心を示し、まずこれらハライドの固相域で液体アルミニウムとの反応について基礎的研究を行なった。

すでに前報⁽¹⁾では、アルミニウムと三弗化アルミニウムの反応から一弗化アルミニウムの生成について基礎的研究を行ない、一弗化アルミニウムの反応圧の測定に加えて熱力学的な検討を行ない、あわせてこの反応が高純度のアルミニウムの製造に利用できることを明らかにした。

さらに本研究では、アルミニウムと弗化ナトリウムとの反応について基礎的研究を行なった結果、反応によつて生成するナトリウムの反応圧と温度との関係がわかり、また反応の機構を明らかにし、さらに熱力学的考察や従来の諸説との考え方の異同を述べる。

また本研究は前述の研究目的のみならず弗化ナトリウムがシルミンの modification にも利用されるところから関心が深い。本報告ではこれらの概要を述べる。

II. 実 験 方 法

Al と NaF との反応については古くからこの反応によつて Na の生成することがよく知られている。しかしその反応機構や Na ガスの反応圧などについては明らかでない。

著者らは後述の実験でまづ反応生成物を検討した結果、実験温度の範囲内で反応はつぎのように進むことがわかった。

この反応で Al 中の Na 含有量は測定温度の範囲内ではおおよそ 0.02 wt% 以下と きわめて小さい。また二量体の Na₂ ガスについても後述の熱力学的考察から明かなように実験の温度範囲内では考える必要がない。

したがって Al の活量を 1、また NaF と Na₃AlF₆ の活量もそれぞれ 1 と考えることができるので、上の反応の平衡は自由度 1 の反応系となり温度、あるいは Na ガス圧のいづれかを決定すればよい。

実験方法は Na ガスが反応性に富むことから反応容器などの材質に制限をうけたため、比較的容易な方法として前報⁽¹⁾と同様示差熱分析によつて恒圧下で反応温度をもとめた。

1. 試 料

高純度アルミニウム粉末 (-200 mesh) と高純度 NaF をそれぞれ 105°C で 24 hr 乾燥したのち前述の反応式にしたがつて NaF/Al=6/1 mole 比の試料、および任意の mole 比の試料をつくる。均一に混合した試料からブリケットをつくる。NaF/Al=6/1 mole 比の試料からは見掛け比重 2.794 のブリケットが得られた。これをさらに米粒大に砕き示差熱分析用試料容器に 35 g を採取したのち、再び 200°C で真空乾燥を行なう。

2. ナトリウムの分析

Al 中の Na の分析には日立製作所 EPU 2 A 型炎光分光分析計を使用した。実験終了後の試料から径約 1 mm 前後の Al 粒 1 g を採取し石英ビーカー中で所要量の HCl で溶解希釈したのち $\lambda=589 \text{ m}\mu$ の波長における吸光度を標準試料から求めた検量線と比較して Na を定量した。

3. 実験装置および操作

実験装置の詳細はすでに前報⁽¹⁾に示した。しかし本実験の目的に適うよう反応管内におさめる示差熱分析用試料容

Fig. 1 Assembly of a D.T.A. cells.

器を製作し、また加熱炉を堅型とした点が異なる。

Fig. 1 に試料容器の詳細を示す。試料容器の上部は反応

(1) 小野, 松島, 伊藤: 軽金属, 6(No. 6), (No. 68), (1964), 5.

によつて生成する Na ガスを捕集するための Pb セル, 下部は中性体, およびスタンドから成る.

に実験を行なつた. 本実験では昇温速度の最適条件として $2^{\circ}\sim 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ を選んだ.

Fig. 2 Recovery of sodium, effect of reaction temperature vs. pressure.

示差熱分析用中性体の位置はあらかじめ炉内温度分布を求めたのち決定した. 容器はいつも図に示す形状, 寸法に黒鉛から製作した. アルミナ熱電対保護管は Na ガスと著しく反応するので, 図に示すように試料容器の底に黒鉛の保護管を突出して熱電対を二重に保護した. このため前報に比べ反応温度の検出感度が幾分劣ることはやむを得ない.

示差熱分析の操作は前報⁽¹⁾でのべた. 反応温度の検出のため昇温速度を $2^{\circ}\sim 13^{\circ}\text{C}/\text{min}$ に選んだ場合, 後述の分散

Fig. 3 Recovery of sodium, effect of mole ratio of sodium fluoride and aluminum.

温度の直接測定, 示差熱温度の測定にはアロメクロメル熱電対を用い, 精密級電位差計で起電力を測定した. また生成する Na ガスは 4 段の Pb セルに捕集し系外に逃げるのを防いだ.

III. 実験結果

Al と NaF との反応から Na の生成することはよく知られているが, さらに反応生成物として Na の他にどのよう

Fig. 4 D.T.A. analysis of reaction products.

の程度で Na の反応圧と温度との間に再現性のある関係が得られたので, とくに反応速度論的考察を加えることなし

な化合物があるかを最初に調べた.

この実験ではまづ Na ガスの生成率をしらべ, ついでこ

Fig. 5 X-ray analysis of reaction products.

Specimen	NaF	NaF/Al=6/1	Products	Products	Cryolite
Target	Cu $K\alpha$	—	—	—	—
Filter	Ni	—	—	—	—
Voltage	30 KVP	—	—	—	—
Current	15 mA	—	—	—	—
Scale Factor	32	32	16	16	16
Multiplier	1	1	1	1	1
Time constant	4	4	4	4	4
Scanning speed	2°/min	—	—	—	—
Chart speed	2 cm/min	—	—	—	—
Divergency	1°	—	—	—	—
Receiving slit	1°, 4 mm	—	—	—	—

の反応後の試料の示差熱冷却曲線を求め、さらに反応生成物の X 線分析による同定を行なった。

示差熱分析の試料容器を利用し、これに Al と NaF の任意の組成のブリケットを採取し、反応温度と圧力とをいろいろと変えて NaF からの Na の生成量をもとめた。反応温度を高めて行くと 883°C 以上では半融、あるいは液体となつて融解する現象が認められたので、まづ 700°C~850°C、 10^{-2} mmHg~1 atm アルゴン雰囲気圧の条件で実験を行なった。

Fig. 2 に実験結果の一例を NaF/Al=6/1 の mole 比のブリケット試料について示す。この図からわかるように反応温度が高くなり、圧力が低いほど Na の生成率は増加するが、いずれも 50% の生成率をこえない。また NaF に対して Al を過剰に加えた場合には Fig. 3 に示すように、Al 量がまず Na の生成量も増加するが、Fig. 2 と同様に Na の生成率が 50% を越えることはない。

したがって NaF の 1 mole から 0.5 mole の Na ガスを生成するような反応が予想できる。

つぎに上述の試料について反応後の示差熱冷却曲線をもとめた。上と同様の方法で 800°C~1050°C の任意の温度で試料を処理した後、Na ガスの生成を止めるため反応管内をアルゴンで充たし常圧下で示差熱分析曲線をもとめる。

Fig. 4 に示差熱冷却曲線の実験結果の一例を示す。三つの著しい発熱反応と一つの発熱反応に偏つた屈曲点が認められる。冷却曲線に沿って反応の開始温度は 969°, 883°, 660°, および 560°C を得る。

反応の進んだ試料ではその反応の進行に伴つて第一のピークが低くなり、またその反応温度も低い温度の方に移つてゆく。第二のピークは同様の経過の中で高くなるが反応の開始温度に変化はない。また 660°C の発熱反応に偏つた屈曲点は次第に判別しがたくなる。最後の 560°C のピークは高くなるような経過を示すが、反応開始温度に変化はない。

以上の各温度は NaF の初晶出温度、NaF と Na_3AlF_6 との共晶温度、わずかに Na を含む Al の融点、および Na_3AlF_6 の $\beta \rightleftharpoons \alpha$ の変態温度と考えられる。

さらにこのことを確かめるために X 線分析による反応生成物の同定を行なった。

Fig. 5 に X 線分析による同定結果の一例を示す。反応生成物の同定には ASTM カード⁽²⁾ および NaF, Al, Na_3AlF_6 などを標準試料として比較に用いた。

Fig. 5-1 は NaF を示し、実験に用いた NaF は ASTM カードに示される値とよく一致する。Fig. 5-2 は NaF/Al=6/1 mole 比の試料で反応前の混合試料からわずかに Al が検出できる程度を示しており、反応後の試料では反応生成物中の未反応の Al の検出が困難になることがわかる。Fig. 5-5 は天然氷晶石で ASTM カードに記載の結果と一致している。

(2) Index to the X-Ray Powder Data File, American Soc. for Testing Materials, (1959).

Figs. 5-3, -4 に実験結果例を示す。

Fig. 5-3 は 850°C, 1 atm, 1 hr の条件で処理した試料、Fig. 5-4 は 850°C, 10^{-2} mmHg, 1 hr の条件で処理した試料の室温での同定結果である。このいずれの結果からも Na_3AlF_6 , NaF が認められ、またわずかながら未反応の Al も認められる。これらの例からわかるように一般に反応温度が高く、圧力が低いほど Na_3AlF_6 の生成が強く認められ、NaF と Al とは反応の結果ほとんど認められないようになる。

以上の諸実験の結果をあわせ考えると Al と NaF との反応はつぎのように示すことが出来る。

またこの反応は上述の実験結果から 10^{-2} mmHg 程度の圧力下では 700°C 付近からはじまり、750°C をこえると著しく進むようになる。

以上の実験で Al と NaF の反応が明らかになつたので前述の実験方法と操作によつて Na ガスの反応圧と温度との関係をもとめた。

測定のおくは化学量論的に Al と NaF とを混合した試料で行なつた。

本実験では Al と AlF_3 の反応⁽¹⁾ の場合と異なり反応生成物中に固相の Na_3AlF_6 が現われるから NaF と Al との境界における拡散層の生成が考えられ、反応の律速段階として考慮する必要がある。しかしすでに述べたとおり、昇温速度の広い条件の変化にもかかわらず、反応の検出温

Fig. 6 Pressure vs. temperature for the reaction measured.

Reactants mixture
 ○ 6 NaF + Al ● 6 NaF + Al
 ⊗ 6 NaF + Al ● 8 NaF + Al
 △ (80 NaF + 20 AlF_3) + Al ▲ (95 NaF + 5 AlF_3) + Al

度に有意差は認められなかつた。またこの点を考えて Al と NaF との混合 mole 比を変えた試料や、あらかじめ NaF

と AlF_3 とを任意のモル比で熔融して得た NaF と Na_3AlF_6 の混合粉末に Al 粉末を加えた混合試料について実験を行なつても前述の結果との差異は認められない。

Fig. 6 に以上の各試料による測定結果を示す。 Al と NaF の化学量論比による試料の実験結果を統計的に処理して下式を得た。

$$\log P_{\text{Na}}(\text{mmHg}) = \frac{-9,995}{T(^{\circ}\text{K})} + 10.752$$

Fig. 6 に示す破線は危険率 5% の場合の上限と下限とを示す。

以上の結果から異なつた試料の相互の間の有意差は実験の精度の範囲内では全く認められない。

IV. 考 察 と 二, 三 の 熱 力 学 的 計 算

いままでにも Al と NaF との反応について幾つかの報告を見ることができる。

たとえば Mashovets と Svoboda⁽³⁾ は $\text{NaF}/\text{AlF}_3 \geq 3$ の場合は Na と Na_3AlF_6 の生成, $\text{NaF}/\text{AlF}_3 \leq 3$ の場合には AlF の生成の可能性を熱力学的計算から推定している。また Radin⁽⁴⁾ も同様の計算を行なっているが, AlF の生成の可能性について主として考察を加えている。

ハライドの融解状態では $\text{NaF}-\text{Na}_3\text{AlF}_6$ 系で Al との平

衡については Jander と Herrmann⁽⁵⁾, また Pearson と Waddington⁽⁶⁾ の研究が見られ, また Na_3AlF_6 系の Na 圧の測定には最近の Stokes と Frank⁽⁷⁾ の報告が見出される。

わずかに NaF や Na_3AlF_6 の固相領域での反応については野崎⁽⁸⁾ がアルミニウム電解浴に関する一連の研究の中で起電現象の説明に熱力学的考察を加えてつぎの反応機構を提案している。

著者らの一連の実験から Al と NaF の反応が上式のように進むことが確かめられ, また Na の反応圧と温度との関係が明らかになった。

さらに最近のハライドに関する熱力学的諸数値の中信頼できると思われる値を引用して二, 三の計算を試みる。

Table 1 に計算に採用した諸数値を示すが, 特別の値を用いた場合にはその都度註を添えておく。

著者らは $\text{Al}_{(l)}$ と $\text{NaF}_{(s)}$ との反応から $\text{Na}_3\text{AlF}_{6(s)}$ と Na ガスの生成を明らかにしたが, ナトリウムガスには単量体の他に二量体の存在することが知られている。

そのため二量体を考慮した場合これが実験結果にどの程度の影響を与えるかを調べてみる。

単量体と二量体との間の平衡は次式に示される。

Table 1 Thermodynamic data.

Substance	$C_p(\text{cal/mole})$	$\Delta H_{298}(\text{cal/mole})$	$S_{298}(\text{e.u.})$	ΔH_T of fusion or transformation (cal/mole)
$\text{NaF}_{(s)}$	$10.40 + 3.88 \cdot 10^{-3} T - 0.33 \cdot 10^5 T^{-2}$ (16)	-136,300 (13)	12.68 (31)	2,500 at 932°K (12)
$\text{Al}_{(s)}$	$4.94 + 2.96 \cdot 10^{-3} T$ (12)		6.77 (12)	
$\text{Al}_{(l)}$	7.00 (12)			
$\text{Na}_{(s)}$	$4.02 + 9.04 \cdot 10^{-3} T$ (16)	25,980 (14)	12.3 (12)	622 at 371°K (16)
$\text{Na}_{(l)}$	$6.83 + 1.08 \cdot 10^{-3} T$ (16)			
$\text{Na}_{(g)}$	4.97 (16)			
$\text{Na}_2(g)$	$8.96 + 0.36 \cdot 10^{-3} T - 0.10 \cdot 10^5 T^{-2}$ (16)	33,970 (14)	36.715 (14)	2,220 at 833.5°K (16)
$\text{Na}_3\text{AlF}_6(s, \alpha)$	$45.51 + 32.06 \cdot 10^{-3} T - 1.755 \cdot 10^5 T^{-2}$ (17)	-784,900 (19)	55.02 (14)	
$\text{Na}_3\text{AlF}_6(s, \beta)$	$36.4 + 34.28 \cdot 10^{-3} T$ (17)		57.0 (11)	
$\text{AlF}_3(s, \alpha)$	$17.27 + 10.96 \cdot 10^{-3} T - 2.30 \cdot 10^5 T^{-2}$ (18)	-356,100 (28)	15.89 (11)	150 at 727°K (18)
$\text{AlF}_3(s, \beta)$	$20.93 + 3.00 \cdot 10^{-3} T$ (18)			
$\text{AlF}_{(g)}$	$8.53 + 0.24 \cdot 10^{-3} T - 0.88 \cdot 10^5 T^{-2}$ (16)			
$\text{Si}_{(s)}$	$5.70 + 1.02 \cdot 10^{-3} T - 1.06 \cdot 10^5 T^{-2}$ (12)	-61,100 (29)	51.4 (20)	11,100 at 1713°K (12)
$\text{Si}_{(l)}$	7.4 (12)		4.5 (12)	
$\text{SiF}_4(g)$	$21.86 + 3.17 \cdot 10^{-3} T - 4.70 \cdot 10^5 T^{-2}$ (12)	-377,500 (30)	67.31 (32)	

(3) V. P. Mashovets and R. V. Svoboda: C. A., **54**, 11763 e.

(4) A. Ya. Radin: C. A., **53**, 17747 d.

(5) W. Jander and H. Herrmann: Z. anorg. Chem., **239** (1938), 65.

(6) T. G. Pearson and J. Waddington: Discussions Faraday Soc., **1** (1947), 307.

(7) J. J. Stokes and W. B. Frank: Extractive Metallurgy of Aluminum, **2** (1962), 3.

(8) 野崎: 電化, **16** (1948), 32.

(9) A. R. Gordon: J. Chem. Phys., **4** (1936), 100.

(10) M. M. Makansi et al: J. Phys. Chem., **59** (1955), 40.

(11) E. G. King: J. Amer. Chem. Soc., **79** (1957), 2056.

(12) O. Kubaschewski and E. L. L. Evans: Metallurgical Thermochemistry, (1958).

(13) J. P. Coughlin: J. Amer. Chem. Soc., **80** (1958), 1802.

(14) Selected value of phys. and chem. thermodynamic prop. of Ti compds., (1956).

(15) F. I. Voelz et al: J. Chem. Phys., **19** (1951), 1084.

(16) K. K. Kelley: Bureau of Mines, Bull., **584** (1960).

(17) W. B. Frank: J. Phys. Chem., **65** (1961), 2081.

(18) K. K. Kelley and C. J. O'Brien: J. Am. Chem. Soc., **79** (1957), 5616.

(19) P. Gross et al: C. A., **56**, 8419 f (1956).

(20) R. F. Barrow: Trans. Faraday Soc., **52** (1956), 913.

(21) V. P. Mashovets et al: C. A., **58** (1963), 74 a.

(22) V. P. Kolesov et al: C. A., **56** (1961), 15002 h.

(23) W. P. Witt and R. F. Barrow: Trans. Faraday Soc., **55** (1959), 730.

(24) S. S. Weise et al: C. A., **58** (1963), 10794 d.

(25) V. P. Kolesov et al: C. A., **56** (1961), 10998 g.

(26) S. S. Weise: C. A., **58** (1963), 10796 b.

(27) F. L. Voelz et al: J. Chem. Phys., **20** (1952), 1498.

(28) (19), (21), (22) の平均値

(29) (19), (21), (22) の平均値

(30) (12), (14), (24), (25), (26) の平均値

(31) (12), (11) の平均値

(32) (12), (15), (27) の平均値

著者らが熱力学的計算から求めた上の解離反応の平衡定数はつぎの式で示される。

$$\log K_p = -3.879/T + 0.493 \log T - 3.9 \cdot 10^{-5} T + 1.1 \cdot 10^3 T^{-2} + 2.803$$

この結果は Gordon⁽⁹⁾ が分光光学的方法から得た結果とよく一致している。

そこで著者らが求めたナトリウムの反応圧(P)が P_{Na} と P_{Na_2} それぞれの分圧の和からなるものとして上の平衡定数(K_p)から求めた解離度(α)から Na ガスと Na_2 ガスの分圧を計算する。

Table 2 に示す計算結果は Na_2 ガスの分圧は小さく、実験結果の精度や後述の熱力学的数値があまり信頼できるも

Table 2 Partial pressure of Na and of Na_2 for the reaction between aluminum and sodium fluoride.

Temp. ($^{\circ}\text{K}$)	1,050	1,100	1,150
K_p	3.614	5.420	7.852
P_{obs} (mmHg)	17.1	46.3	115.1
α	0.987	0.978	0.963
P_{Na} (mmHg)	16.99	45.79	112.93
P_{Na_2} (mmHg)	0.11	0.51	2.17

のでないことなどを考えあわせると、著者らの測定した結果は単量体のナトリウムの反応圧と考えても差支えない。

そこで Al と NaF との反応をつぎのように示して考えよう。

Fig. 7 ΔG vs. temperature for the reaction.

1. $2 \text{NaF}_{(s)} + 1/3 \text{Al}_{(l)} = \text{Na}_{(g)} + 1/3 \text{Na}_3\text{AlF}_6_{(s,g)}$, Experimental
2. Ibid., Thermodynamic calculation
3. $1/3 \text{AlF}_3_{(s,g)} + 2/3 \text{Al}_{(l)} = \text{AlF}_{(g)}$, Experimental
4. $\text{NaF}_{(s)} + 1/3 \text{Al}_{(l)} = \text{Na}_{(g)} + 1/3 \text{AlF}_3_{(s,g)}$, Thermodynamic calculation
5. $\text{NaF}_{(s)} + \text{Al}_{(l)} = \text{Na}_{(g)} + \text{AlF}_{(g)}$, Thermodynamic calculation assuming $P_{\text{Na}} = P_{\text{AlF}}$

著者らの調べた範囲ではこの反応における Na ガス圧の直接測定に関する値は見出されないから、著者らの結果を

熱力学的計算結果と比較する。

計算経過は省略するが、Table 1 の値を用いるとつぎの結果を得る。

$$\log P_{\text{Na}}(\text{mmHg}) = -8,856/T - 3.273 \log T + 4.01 \cdot 10^{-4} T + 1.90 \cdot 10^4 T^{-2} + 16.225$$

この計算に必要な単量体の Na の蒸気圧式は Makansi⁽¹⁰⁾, Rodebush, Ditchburn や Gordon⁽⁹⁾ の実測値や Kelley⁽¹⁸⁾ の計算結果があるが、高温での値には相互の間かなりの差が認められる。これらを参考にして蒸気圧と温度との関係式を求めた。

この式の計算の過程で Na 蒸気圧式の他に最も不確かな値は NaF のエントロピーで、著者らは King⁽¹¹⁾ と Kubaschewski と Evans⁽¹²⁾ の示す値の平均値 12.68 e.u. を用いたが、最も高い値 13.10 e.u. と、最も低い値 12.26 e.u. を用いると後の Fig. 7 に点線で示すように Na 圧の下限と上限とが得られる。

Fig. 7 に著者らの実測値と計算値との比較を示す。

計算結果は Na 圧は実測値にくらべ高温では低く、低温では高い値をとるような傾向を示す。現在の熱力学的数値の信頼度、とくに Na 蒸気圧と NaF の数値の不確かたため計算結果の上限と下限との巾は非常に大きく、実験結果を囲むような結果を得た。

つぎに従来考えられていた Al と NaF との反応^{(4)~(6)} について二三の例をあげて計算を試みるとつぎの通りである

$$\log P_{\text{Na}}(\text{mmHg}) = -9,072/T + 0.540 \log T - 3.15 \cdot 10^{-4} T + 1.54 \cdot 10^4 T^{-2} + 6.888$$

またつぎの反応の計算に必要な AlF の値については、Fig. 7 中に示す前報の AlF_3 と Al との反応の実験結果を用いた。

$$\log P_{\text{Na}}(\text{mmHg}) = -10,711/T + 0.270 \log T - 1.58 \cdot 10^{-4} T + 7.7 \cdot 10^3 + 8.578$$

(ただし $P_{\text{Na}} = P_{\text{AlF}}$)

Fig. 7 にはこれらの結果をあわせ示す。

これらの反応で考えられる Na 圧は非常に低いことがわかり、 AlF_3 などの生成は本実験でもわかるように考えられないことが明らかである。また AlF ガス生成反応は一定の温度で Na 分圧が高くなるほど AlF ガスの分圧が低くなることがわかり、Na 分圧が高くなれば AlF 分圧は Fig. 7 に示す圧よりも低くなることを示し、この反応が本研究の実験におよぼす影響は考えられない。以上の反応の計算に必要な諸数値はすでに前報に集録した。

またシリコンの modification に NaF を利用する場合 Si と NaF との反応はつぎのように考えられる。

$$\log [P_{\text{Na}} P_{\text{SiF}_4}^{1/4} / a_{\text{Si}}^{1/4}] = -14,014/T + 0.023 \log T - 3.37 \cdot 10^{-4} T + 2.6 \cdot 10^3 T^{-2} + 8.125$$

Si 10 wt% Al 合金の Si の活量は 1000°K で 0.05 程度に考えられるから $P_{\text{Na}} = 4 P_{\text{SiF}_4}$ とすると P_{SiF_4} は $1.6 \cdot 10^{-3}$ mmHg 程度の値を示し, Al と NaF との反応に比較して極めて小さな値となることがわかり, このような反応は起りがたい.

V. 結 語

著者らは $\text{Al}_{(l)}$ と $\text{NaF}_{(s)}$ との反応について基礎的研究を行ない, つぎの反応の起ることを確かめた.

またこの反応について Na 反応圧と温度との関係をもと

め下式を得た.

$$\log P_{\text{Na}}(\text{mmHg}) = -9,995/T(^{\circ}\text{K}) + 10.752$$

(1063°~1153°K)

以上の結果について, 著者らの知り得た範囲では実測値に関する従来の報告が見出されないので, 熱力学的計算値との比較を行ない検討した. 熱力学的計算結果にも従来の資料の信頼性に乏しい数値があり, 問題のあることを指摘した.

またシルミンの NaF による modification の際生成する Na は合金中の Al と NaF との反応によるものであつて, Si と NaF との反応は起りがたいことを指摘した.