Na₂O-CO₂-Sb₂O₅ 系溶融スラグの活量*

藤澤 敏治** 久野 忠昭*** 福山 博之****
高井 章治** 山内 睦文**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 53, No. 5 (1989), pp. 558-564

Activities in Na₂O-CO₂-Sb₂O₅ Melts

Toshiharu Fujisawa**, Tadaaki Kuno***, Hiroyuki Fukuyama****,
Shoji Takai** and Chikabumi Yamauchi**

Activities of NaO_{0.5} and Na(CO₃)_{0.5} in Na₂O-CO₂-Sb₂O₅ melts were determined at 1423-1523 K by the EMF method, using beta"-alumina as a solid electrolyte, over the composition range $N \geq 0.7 \{ = n_{\text{Na}_2\text{O}} / (n_{\text{Na}_2\text{O}} + n_{\text{Sb}_2\text{O}_5}) \}$, n : the number of moles} under various partial pressures of CO₂. The activity of SbO_{2.5} was calculated from the activity of NaO_{0.5} by integrating the Gibbs-Duhem relation. The partial pressure of CO₂ has great influence on the activities of the components in the system. The existence of a liquid state miscibility gap was suggested in the Na₂CO₃-rich composition range. The solubility of CO₂ in the melts was also measured at 1523 K. The results of the solubility measurements of CO₂ imply that Na₂CO₃ is decomposed according to the stoichiometric reaction corresponding to the formation of Na₃SbO₄ species in the melts, and, therefore, the activity of Na₃SbO₄ was also discussed.

(Received January 6, 1989)

Keywords: thermodynamics, activity, electromotive force method, CO₂ solubility, Na₂O-CO₂-Sb₂O₅ system, sodium carbonate slag, beta"-alumina solid electrolyte

I. 緒 言

粗銅からSbやAsなどのV族元素を除去する方法としてNa₂CO₃スラグの利用が有望視されている。著者ら⁽¹⁾⁽²⁾は既にNa₂CO₃スラグ-銅間のSbの分配平衡について測定し、その結果を報告した。この結果を解析するに当たり、Sbの分配比はスラグ中のNa₂Oの活量と酸素分圧とに依存すると考えられた。しかし、現在までのところV族元素を含有する炭酸ソーダ系スラグの熱力学的性質などの基礎的な知見はほとんどわかっていない。本研究では、Sb酸化物含有炭酸ソーダスラグの熱力学的性質を明らかにすることを目的とし、標記スラグ中のNa₂O及びNa₂CO₃の活量に及ぼすCO₂分圧の影響を電気化学的手法を用いて測定した。また併せて、同系スラグ中へのCO₂の溶解度も決定した。

II. 実験方法

1. 活量測定

(1) 測定原理

本実験では、beta"-アルミナ(日本特殊陶業社製)を隔膜として用い、次に示すような電池を構成した。

この電池は基本的にはNa濃淡電池であり、起電力Eは次式で表される。

$$FE = RT \ln(P_{\text{Na}}^*/P_{\text{Na}}) \quad (1)$$

ここで、Fはファラデー定数、Rは気体定数、Tは絶対温度、P_{Na}^{*}およびP_{Na}はそれぞれ参照融体および試料融体に

* 1987年10月日本金属学会熊本大会および1988年4月日本金属学会習志野大会に発表

** 名古屋大学工学部金属学科(Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Nagoya University, Nagoya)

*** 名古屋大学大学院生、現在:セイコーエプソン株式会社(Graduate Student, Nagoya University, Nagoya. Present address: SEIKO EPSON CORP., Suwa)

**** 名古屋大学大学院生(Graduate Student, Nagoya University, Nagoya)

における Na の蒸気圧である。両極においては、共に次の反応平衡が成り立っており、

試料融体中の NaO_{0.5} の活量 $a_{\text{NaO}_{0.5}}$ は次式で表される。

$$\ln a_{\text{NaO}_{0.5}} = -FE/RT + \ln a_{\text{NaO}_{0.5}}^* + 1/4 \ln (P_{\text{O}_2}/P_{\text{O}_2}^*) \quad (3)$$

一方、試料極側では次の平衡も成立しているので、

この関係を式(3)に代入すると、

$$\ln a_{\text{Na(CO}_3\text{)}_{0.5}} = (\Delta G_4^\circ - FE)/RT + \ln a_{\text{NaO}_{0.5}}^* + 1/4 \ln (P_{\text{O}_2}/P_{\text{O}_2}^*) + 1/2 \ln P_{\text{CO}_2} \quad (5)$$

が得られる。

式(3)、(5)中のそれぞれのガス分圧 P_i は、参照極側および試料極側に流すガス組成を調整することにより実験的に決められる値であるから、参照融体中の $a_{\text{NaO}_{0.5}}^*$ が既知であれば、起電力 E を測定することにより試料融体中の $a_{\text{NaO}_{0.5}}$ および $a_{\text{Na(CO}_3\text{)}_{0.5}}$ を決定することができる。

山口ら⁽⁴⁾は β -アルミナ固体電解質を用いて Na₂O-SiO₂ 系融体の Na₂O の活量を測定するに当たり、参照極側にモル分率で 0.395 Na₂O-0.526 SiO₂-0.079 Fe₂O₃ 組成の融体を用い、1673 K 以上まで正常に作動することを報告している。本研究においても彼らと同一組成の融体を参照融体として用いた。参照融体中の $a_{\text{NaO}_{0.5}}^*$ は、試料極側に純粋な Na₂CO₃ 融体を用いて測定を行い、 $a_{\text{Na(CO}_3\text{)}_{0.5}} = 1$ とすることにより、式(5)から求められる。

(2) 試料および参照融体の調整

約 443 K で 1.21 Ms (14 d) 以上乾燥させた試薬特級の Na₂CO₃、SiO₂、Fe₂O₃ をモル分率で 0.395 : 0.526 : 0.079 になるように精密に秤量し、回転式混合機で十分に混合した。この混合粒体を Pt 坩堝に入れて、Ar 気流中において、973~1073 K で約 10.8 ks (3 h) 穏やかに反応を進行させた後、1473 K まで昇温して融解し 7.2 ks (2 h) 放置した。ついで、この融体を取り出し水冷銅鋳型に流し込み急冷、ガラス化させた。これを粉砕し、再度 1473~1523 K、O₂-28.6%CO₂ 混合ガス雰囲気下で約 7.2 ks (2 h) 溶解し、試料の均一化と気相との平衡を図った後、再び急冷凝固、粉砕して参照融体を準備し測定に供した。試料融体は、上記と同様の方法で乾燥させた試薬特級の Na₂CO₃ と Sb₂O₅ を所定量精密に秤量し、十分混合した後、Pt 坩堝に入れ、CO₂-20%O₂ 雰囲気下、673 K で約 3.6 ks (1 h)、973~1073 K で約 7.2 ks (2 h) 保持して十分反応させ、ついで測定温度に昇温し、約 7.2 ks (2 h) 保持してそのまま測定に供した。

(3) 実験装置及び手順

本研究で使用した電池の構造を Fig. 1 に示す。この電池は、 β'' -アルミナ固体電解質の内側にいれた参照融体と外側の試料融体とを、異なる雰囲気中に制御することが可能

Fig. 1 Schematic diagram of the galvanic cell.

な構造となっている。両極の Pt リード線は、その先端をリング状に細工し、そこに融体の膜を張らせることにより、気相との平衡を促進させた。試料極側は Pt-Pt-13% Rh 熱電対の先端に Pt リングを接続し、リード線と熱電対を共用した。炉には複らせん型 SiC 抵抗炉を使用し、炉電源からの誘導の影響を防止し、PID 自動温度調節器を用いて炉均熱部を ± 0.5 K 以内に制御した。参照極側には O₂-28.6%CO₂ 混合ガスを約 5×10^{-7} Nm³·s⁻¹ (30 Ncm³/min) の流速で、試料極側には、P_{O₂} = 0.02 MPa 一定で、種々の CO₂ 分圧を有する O₂-CO₂-Ar 混合ガスを総量で 5×10^{-6} Nm³·s⁻¹ (300 Ncm³/min) の流速で供給した。

測定は 1423~1523 K、P_{CO₂} = 0.08~0.001 MPa の範囲で行った。まず電池の試料極側の CO₂ 分圧を一定に保ち、1423, 1473, 1523 K の順に昇温して各温度における起電力を測定し(昇温法)、引き続いて今度は逆に順次降温して同様に起電力を測定した(降温法)。さらに、CO₂ 分圧を種々変化させて、同様の手順で測定を繰り返した。起電力は mV メーター(入力インピーダンス: $10^{10} \Omega$ 以上)で測定し、3.6 ks (1 h) 以上一定であることを確かめて、平衡起電力とした。

β'' -アルミナは使用した融体に対してきわめて安定で侵食はほとんど認められず、0.864 Ms (10 d) 以上にわたって起電力の測定が可能であった。

2. CO₂ 溶解度の測定

Na₂CO₃ と Sb₂O₅ の粉末混合物を Pt 坩堝中で溶解し、1523 K に保持した。これに種々の CO₂ 分圧を有する CO₂-Ar 混合ガスを吹き付けて反応させ、一定時間毎にステンレス棒に付着させる方法で試料を採取した。得られた試料中の CO₂ 濃度を B₂O₃ 融解電量滴定法⁽⁵⁾により、ま

た Na および Sb 濃度を原子吸光法により定量した。

Ⅲ. 実験結果および考察

1. CO₂ の溶解度

CO₂ の溶解度の測定結果を NaO_{0.5}-SbO_{2.5}-CO₂ 3 成分系として Fig. 2 に示す。図中の白抜きの記号は本研究による測定結果を、また黒塗の記号は本系スラグ-溶銅間の Sb の分配平衡を測定した際のスラグの分析結果⁽²⁾を示す。CO₂ の濃度は SbO_{2.5} の増加にしたがって急激に減少する。また、 $P_{\text{CO}_2}=0.1$ MPa における測定点を結んだ線は X_{CO_2} がおよそ 0.14 以上の範囲では、Na₂CO₃ と Na₃SbO₄ を結んだ直線とはほぼ一致していることがわかる。これは Na₂CO₃ スラグに Sb₂O₅ を添加すると、Na₃SbO₄ が生成する次式の反応に従い Na₂CO₃ が分解することを意味する。

これより Na₂CO₃ スラグ中の Sb は分子論的には Na₃SbO₄ で表されるものとみることができる。

Fig. 2 Solubility of CO₂ in NaO_{0.5}-SbO_{2.5} melts at 1523 K.

Fig. 3 Time dependence of electromotive force and temperature of the cell on changing gas composition and set point of temperature controller.

2. 起電力および温度の経時変化

Fig. 1 に示した電池の、起電力および温度の経時変化の一例を Fig. 3 に示す。温度は常に 1 K の範囲内で安定し、設定温度を変えても、約 3.6 ks (1 h) で安定になることがわかる。起電力は温度や P_{CO_2} を変えることにより大きく変化するが、その後次第に安定化していく。起電力の値が 3.6 ks (1 h) 以上 1 mV 以内で一定であることを確かめて平衡起電力とした。

3. 蒸発によるフラックス組成の変化

活量測定は 0.864 Ms (10 d) にも及ぶ場合があるため、式 (2) の反応による Na₂O の蒸発損失によりフラックス組成が変化する恐れがある。そこで、CO₂ 分圧や温度を順次変えて行う一連の測定の終了後、再び最初の温度および CO₂ 分圧の条件に戻し起電力を再測定したところ、最初に得られた起電力の値とほとんど同じ起電力が測定された。この結果から、測定中の組成変化は、少なくとも起電力測定にはほとんど影響を及ぼさない程度であったとみることができる。

4. 参照融体中の NaO_{0.5} の活量

参照融体中の $a_{\text{NaO}_{0.5}}^*$ の測定は、試料極側に純粋な Na₂CO₃ 融体を用いて行った。温度を 1473 K 以上にすると、Na₂CO₃ により Pt 坩堝が侵されるため、1173~1473 K の温度範囲で測定した。結果を Fig. 4 に示す。図中の白抜きの記号は昇温法により、黒塗の記号は降温法により得られた値である。測定条件の違いにも関わらず、得られた結果はすべて同一直線上に乗っている。そこで、すべてのデー

Fig. 4 Relation between the activity of NaO_{0.5} (1) in the reference melt and reciprocal temperature.

ターを最小自乗法により直線回帰したところ、次式が得られた。

$$\log a_{\text{NaO}_{0.5}}^* = -5073.5/T + 0.2727 \quad (7)$$

以後の実験結果の解析に使用する参照融体中の $a_{\text{NaO}_{0.5}}^*$ の値としては式(7)から計算される値を利用した。

5. NaO_{0.5} および Na(CO₃)_{0.5} の活性

1523 K における $a_{\text{NaO}_{0.5}}$ とスラグ組成 $N (=n_{\text{Na}_2\text{O}}/(n_{\text{Na}_2\text{O}} + n_{\text{Sb}_2\text{O}_5}))$ の関係を Fig. 5 に示す。図中 $N=1$ における各点は実測値ではなく、式(4)の平衡関係から $a_{\text{Na(CO}_3)_0.5}=1$ として求めた計算値である。他の2つの温度においても Fig. 5 と同様の結果が得られた。各温度とも、 $N=1 \sim 0.81$ の範囲では $a_{\text{NaO}_{0.5}}$ は CO₂ 分圧に依存して大きく変化するが、その後 N が小さくなるに従い CO₂ 分圧依存性は小さくなり、 $N=0.70$ ではまったく認められなくなる。また、CO₂ 分圧一定の場合には、 N が1から0.86まで変化しても $a_{\text{NaO}_{0.5}}$ の値はほとんど一定に保たれ、 N がそれ以下になると次第に減少していく。

$a_{\text{Na(CO}_3)_0.5}$ に関する Fig. 5 と同様の関係を Fig. 6 に示す。図によれば、 N が1から0.86まで変化しても $a_{\text{Na(CO}_3)_0.5}$ は1に近い値でほとんど変化せず、しかも CO₂ 分圧によらずほぼ一定に保たれる。これは、この組成領域で2液相分離の傾向があり、純粋に近い Na₂CO₃ が安定に存在していることを示唆する。山口⁽⁶⁾は Na₂O-CO₂-SiO₂ 系で同様の傾向が存在することを報告しており、また Na₂SO₄-Na₂O-SiO₂ 系においては2液相分離が認められている⁽⁷⁾。

$\log P_{\text{CO}_2}$ に対して $\log a_{\text{NaO}_{0.5}}$ をプロットした Fig. 7 によれば、 $N=0.86 \sim 0.96$ では、各組成における関係は直線でほぼ近似でき、 $a_{\text{NaO}_{0.5}}$ は $N=1$ すなわち純粋な Na₂CO₃ の分解反応、式(4)に相当する破線に近い勾配となっている。その後、 N の減少にともない勾配は次第に緩やかになり、 $N=0.70$ ではついに CO₂ 分圧によらず一定となることがわかる。さらに、CO₂ 分圧の低い部分では $\log a_{\text{NaO}_{0.5}}$ の直線関係からの下方への逸脱が顕著となる傾向が

Fig. 5 Composition dependence of the activity of NaO_{0.5} (1) in Na₂O-CO₂-Sb₂O₅ melts at 1523 K.

Fig. 6 Composition dependence of the activity of Na(CO₃)_{0.5} (1) in Na₂O-CO₂-Sb₂O₅ melts at 1523 K.

Fig. 7 Effect of partial pressure of CO₂ on the activity of NaO_{0.5} (1) in Na₂O-CO₂-Sb₂O₅ melts at 1523 K.

認められる。

この理由は次のように考えられる。前述のように $N=0.86 \sim 0.96$ の範囲は2液相分離領域に相当する。したがってこの領域では $a_{\text{Na(CO}_3)_0.5} \approx 1$ に保たれており、そのため $\log a_{\text{NaO}_{0.5}}$ と $\log P_{\text{CO}_2}$ は勾配 $-1/2$ の直線関係となる。しかしさらに N が減少すると、融体中の O²⁻ イオンは CO₂ とよりも、むしろより強い酸性酸化物である Sb₂O₅ と結合しやすくなる。そのため、CO₂ の放出が容易となり、融体中の Na₂CO₃ 濃度が低くなる。つまり、 $a_{\text{Na(CO}_3)_0.5}$ が小さくなるため、式(4)の平衡関係により、 $a_{\text{NaO}_{0.5}}$ もまたそれにとまって小さくなる。この傾向は CO₂ 分圧が低くなるとさらに助長されるものと考えられる。

つぎに、 $a_{\text{NaO}_{0.5}}$ に及ぼす温度の影響を、 $P_{\text{CO}_2}=0.03$ MPa の場合を例にとり、Fig. 8 に示す。いずれの組成においても、温度の上昇と共に $\log a_{\text{NaO}_{0.5}}$ は直線的に増大する。そ

Fig. 8 Effect of temperature on the activity of $\text{NaO}_{0.5}$ (1) in $\text{Na}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{Sb}_2\text{O}_5$ melts at $P_{\text{CO}_2}=0.03$ MPa.

の勾配は $N \geq 0.81$ では純粋な Na_2CO_3 の分解反応, 式(4)に相当する破線に近い勾配となっているが, $N=0.70$ では勾配は急激に小さくなっている。この図の関係は, CO_2 分圧一定におけるものであり, 組成が一定におけるものではない。したがってその勾配から $\text{NaO}_{0.5}$ の部分モルエンタルピーを求めることはできない。むしろ, 勾配が式(4)から予測されるものに近いという事実は, $a_{\text{NaO}_{0.5}}$ が出入りしやすい CO_2 により支配されていることを物語っているに他ならない。 $N=0.70$ における勾配がその他の組成と異なっているのは, この組成においては CO_2 溶解度が極わずかであるため, 組成一定の条件をほぼ満足し, $\text{Na}_2\text{O}-\text{Sb}_2\text{O}_5$ 系における $\text{NaO}_{0.5}$ の部分モルエンタルピーに相当する勾配に近づいたためと推察される。

6. $\text{SbO}_{2.5}$ の活量

$\text{NaO}_{0.5}$ の活量から Gibbs-Duhem の積分により $\text{SbO}_{2.5}$ の活量を算出した。 $\text{NaO}_{0.5}-\text{CO}_2-\text{Sb}_2\text{O}_5$ 系の Gibbs-Duhem 式は式(8)で与えられる。

$$n_{\text{NaO}_{0.5}} d \ln a_{\text{NaO}_{0.5}} + n_{\text{CO}_2} d \ln a_{\text{CO}_2} + n_{\text{SbO}_{2.5}} d \ln a_{\text{SbO}_{2.5}} = 0 \quad (8)$$

CO_2 分圧一定の条件下においては, $d \ln a_{\text{CO}_2} = 0$ であり, 式(8)は

$$n_{\text{NaO}_{0.5}} d \ln a_{\text{NaO}_{0.5}} + n_{\text{SbO}_{2.5}} d \ln a_{\text{SbO}_{2.5}} = 0 \quad (8-1)$$

となる。これに下記の関係を代入して変形すると,

$$n_{\text{NaO}_{0.5}} = 2n_{\text{Na}_2\text{O}} \quad (9)$$

$$n_{\text{SbO}_{2.5}} = 2n_{\text{Sb}_2\text{O}_5} \quad (10)$$

$$N = n_{\text{Na}_2\text{O}} / (n_{\text{Na}_2\text{O}} + n_{\text{Sb}_2\text{O}_5}) \quad (11)$$

式(12)が得られる。

$$N d \ln a_{\text{NaO}_{0.5}} + (1-N) d \ln a_{\text{SbO}_{2.5}} = 0 \quad (12)$$

すなわち CO_2 分圧一定の条件下においては, 2成分系としての取扱が可能であり, しかも CO_2 の溶解度が不明で各成分濃度が特定できなくても N を用いることにより積

分を実行することができる。式(12)を積分形に直すと式(13)となる。

$$\int_{N=0.75}^N d \ln a_{\text{SbO}_{2.5}} = - \int_{N=0.75}^N \{N/(1-N)\} d \ln a_{\text{NaO}_{0.5}} \quad (13)$$

著者ら⁽²⁾は 1523 K, $P_{\text{CO}_2}=0.095$ MPa における本系スラグと溶銅間の Sb の分配平衡を測定し, その結果から組成 $N=0.75$ における $\text{SbO}_{2.5}(\text{l})$ の活量を決定し報告した。そこで本実験条件とは CO_2 分圧が若干異なるものの, 積分の開始点にはこの値を用いることにした。

積分結果を Fig. 9 に示す。図中の○印は前述の分配平衡の測定から決定された $N=0.75$, $P_{\text{CO}_2}=0.095$ MPa における $a_{\text{SbO}_{2.5}}$ の値であり, これと $P_{\text{CO}_2}=0.08$ MPa における計算値を一致させた。Fig. 5 に示したように, $N=0.70$ では $a_{\text{NaO}_{0.5}}$ は CO_2 分圧によらず一定値を示す。しかもこの組成における CO_2 の溶解度は非常に小さいことから, $N=0.70$ においては CO_2 分圧によらずスラグは $\text{NaO}_{0.5}-\text{SbO}_{2.5}$ 擬2成分系と見なすことができる。そこで各 CO_2 分圧一定のもとで求めた $a_{\text{SbO}_{2.5}}$ の計算値を $N=0.70$ で一致させた。図のように $N=0.75$ における CO_2 分圧の影響はわずかであり, 先ほどの積分開始点に関する近似がそれほど重大な誤差の要因とはならないことは明らかである。 N の値が大きくなるに従い, また CO_2 分圧の小さくなるほど $a_{\text{SbO}_{2.5}}$ は小さくなる。また N が大きくなるほど CO_2 分圧の影響が顕著となることがわかる。 $N=0.86 \sim 0.96$ の範囲では, $a_{\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}}$ で見いだされた2液相分離の傾向を反映し, N が変化してもほぼ一定値となる。

Fig. 9 Activity of $\text{SbO}_{2.5}$ (1) in $\text{Na}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{Sb}_2\text{O}_5$ melts at 1523 K.

7. Na₃SbO₄ の活量

CO₂ 溶解度の測定結果によれば, Na₂CO₃ スラグ中の Sb は分子論的には Na₃SbO₄ で表されるものとみられた. また, 著者ら⁽¹⁾⁽²⁾は別に Na₂CO₃ スラグ-溶銅間の Sb の分配平衡を測定し報告しているが, 次式のように Na₃SbO₄ の生成を考えると結果をうまく整理することができた.

このような観点から, Na₃SbO₄ の熱力学的な挙動を知ることが非常に興味深い.

$P_{\text{CO}_2}=0.001$ MPa, $N=0.75$ の本系スラグ中への CO₂ 溶解度は, Fig. 2 からわかるように, 1523 K の時にはモル分率で 0.03 以下であり, この場合には近似的に $a_{\text{Na}_3\text{SbO}_4} \approx 1$ と見なすことができる. したがって, 式(16)は

$$K_{15} = a_{\text{Na}_3\text{SbO}_4} / (a_{\text{NaO}_{0.5}}^3 \cdot a_{\text{SbO}_{2.5}}) \quad (16)$$

次のように変形することができる.

$$\log a_{\text{Na}_3\text{SbO}_4} = 3(\log a_{\text{NaO}_{0.5}} - \log a_{\text{NaO}_{0.5}}^{\text{I}}) + \log a_{\text{SbO}_{2.5}} - \log a_{\text{SbO}_{2.5}}^{\text{I}} \quad (17)$$

ここで上付きの I は $N=0.75$, $P_{\text{CO}_2}=0.001$ MPa における値であることを示す. この関係を用いて計算した 1523 K における $a_{\text{Na}_3\text{SbO}_4}$ を Fig. 10 に示す. なお式(17)を用いれば, 積分の開始点として利用できる $a_{\text{SbO}_{2.5}}$ の実測値がないため, その絶対値を決定できなかった 1523 K 以外の 2 つの温度についても, 相対的な値 ($\log a_{\text{SbO}_{2.5}} - \log a_{\text{SbO}_{2.5}}^{\text{I}}$) は計算できるので, $a_{\text{Na}_3\text{SbO}_4}$ を求めることが可能である. Fig. 11 にはこのようにして決定した 1473 K における $a_{\text{Na}_3\text{SbO}_4}$ の値を一例として示す. CO₂ 分圧の効果は $a_{\text{NaO}_{0.5}}$ や $a_{\text{SbO}_{2.5}}$ の場合に比べるとわずかであり, CO₂ 分圧が 0.08~0.001 MPa まで変化しても Na₃SbO₄ の活量はそれほど変化しない. また, Fig. 6 において 2 液相分離の傾向が見いだされた $N=0.86 \sim 0.96$ の範囲では, N が変化しても $a_{\text{Na}_3\text{SbO}_4}$ は

Fig. 10 Activity of Na₃SbO₄ (l) in Na₂O-CO₂-Sb₂O₅ melts at 1523 K.

Fig. 11 Activity of Na₃SbO₄ (l) in Na₂O-CO₂-Sb₂O₅ melts at 1473 K.

ほぼ一定値となっている.

Kojo ら⁽⁸⁾は 1473 K, $P_{\text{CO}_2}=0.1$ MPa の条件下で本系スラグと溶銅間の Sb の分配比を測定し, 得られた結果から式(18)の反応の平衡関係を表す

$$\Delta G_{18}^\circ + RT \ln a_{\text{Na}_3\text{SbO}_4} = RT \ln (a_{\text{Sb}} \cdot P_{\text{O}_2}^{5/4} \cdot a_{\text{Na}_2\text{O}}^{3/2}) \quad (19)$$

式(19)の右辺の値を計算し, スラグ組成に対してプロットしたところ $X_{\text{SbO}_{2.5}}=0.04 \sim 0.15$ の範囲で一定値となった. そこで彼らはこの組成範囲でスラグ中に Na₃SbO₄(s) が飽和したと考えて考察を進めている. しかし Fig. 11 によれば, これはまさに 2 液相分離領域に相当し, ここでは $a_{\text{Na}_3\text{SbO}_4} \approx 0.1$ 一定に保たれる. そのため式(19)の値が一定となったものであり, 本研究により発見された 2 液相分離領域の存在を支持するものである.

なお, $P_{\text{CO}_2}=0.001$ MPa, $N=0.75$, 1523 K における NaO_{0.5} および SbO_{2.5} の活量を Fig. 5 および Fig. 9 から読み取り ($\log a_{\text{NaO}_{0.5}} = -2.15$, $\log a_{\text{SbO}_{2.5}} = -6.70$), Na₃SbO₄ の活量を 1 とし式(16)に代入すると式(15)の反応の標準自由エネルギー変化として

$$\Delta G_{15}^\circ = -RT \ln K_{15} = -383 \text{ kJ} : 1523 \text{ K} \quad (20)$$

が計算される.

IV. 結 言

β -アルミナ固体電解質を用いた電気化学的方法により, Na₂O-CO₂-Sb₂O₅ 系溶融スラグ中の NaO_{0.5} および Na(CO₃)_{0.5} の活量を, 組成 $N \geq 0.7$ ($=n_{\text{Na}_2\text{O}}/(n_{\text{Na}_2\text{O}}+n_{\text{Sb}_2\text{O}_5})$, n : モル数), 温度 1423~1523 K, $P_{\text{CO}_2}=0.08 \sim 0.001$ MPa の範囲で測定した. 得られた NaO_{0.5} の活量から Gibbs-Duhem の積分により SbO_{2.5} の活量を算出した. 本系スラグ中の各成分の活量は CO₂ 分圧に依存して大きく変化することがわかった. また, $N=0.86 \sim 0.96$ の組成領域で

は2液相分離の傾向があり、純粋に近い Na_2CO_3 が安定に存在していることを示唆する結果が得られた。

本系スラグ中への CO_2 の溶解度の測定結果より、スラグ中のSbは分子論的には Na_3SbO_4 で表されるものとみられた。そこでこの Na_3SbO_4 の活量についても検討を加えた。

終わりに当たり、本研究における CO_2 溶解度の測定にご協力いただいた、当時名古屋大学工学部学生故古橋 誠君に深く感謝の意を表します。

文 献

- (1) 山内睦文, 大槻一行, 藤澤敏治, 坂尾 弘: 日本金属学会誌, 52(1988), 561; Ch. Yamauchi, K. Ohtsuki, T. Fujisawa and H. Sakao: Trans. JIM, 29(1988), 727.
- (2) 山内睦文, 藤澤敏治, 後藤滋明, 福山博之, 松田和也: 日本金属学会誌, 53(1989), 49.
- (3) 講座・現代の金属学, 製錬編2, 非鉄金属製錬, 日本金属学会, (1980), 315-321.
- (4) 山口 周, 今井淳夫, 後藤和弘: 日本金属学会誌, 47(1983), 736.
- (5) 香山澁一郎, 橋本雅彦: 日本金属学会誌, 51(1987), 678.
- (6) 山口 周「 Na_2O を含むスラグの熱力学的研究」, 東京工業大学学位論文, (1983).
- (7) M. L. Pearce and J. F. Beisler: J. Amer. Ceram. Soc., 48(1965), 1, 41; E. M. Levin, C. R. Robbins and H. F. McMurdie: *Phase Diagrams for Ceramists* 1969 Supplement, The American Ceramic Society, (1969), 261.
- (8) I. V. Kojo, P. Taskinen and K. Lilius: *Erzmetall*, 37(1984), 21.

(1) 山内睦文, 大槻一行, 藤澤敏治, 坂尾 弘: 日本金