

UDC 669.187.26 : 669.046.582.5 : 532.61.082 : 531.75.082

論 文

アルカリ金属およびアルカリ土類金属フッ化物融体の密度
および表面張力の測定*

荻野 和巳**・原 茂太***

Measurements on the Densities and the Surface Tensions of
Molten Alkali Metal and Alkali-Earth Metal Fluorides

Kazumi OGINO and Shigeta HARA

Synopsis:

Densities and surface tensions of molten alkali metal and alkali earth metal fluorides were measured by Archimedean method and maximum bubble pressure method, respectively. The results showed that the properties of the fluorides, such as surface tension, temperature coefficient of surface tension and coefficient of thermal expansion, depended on the Coulomb force experienced by foreign ions. Isothermal compressibility and coefficient of thermal expansion of fluorides calculated by application of the scaled particle theory, developed by H. REISS, agreed well with the experimental results. From the relation between surface tension and molar volume, it has been supposed that structure of liquid surface is similar to that of solid cleavage plane.

1. 緒 言

近年エレクトロスラグ精錬(ESR)用フラックスとして種々のフッ化物を主成分としたスラグが使用され、また連続 casting 用、スラグ処理用のフラックスに対する添加物としてフッ化物の重要性は増大している。しかし、その基礎となる純フッ化物融体の性質に関する知見は非常に限られていて、また得られた性質に関する測定値も研究者によつて著しい差異が見られる。これはフッ化物融体は反応性に富み、また測定が高温であることに起因している。そこで本報では ESR 用フラックスの性質に関する基礎的研究の一部として実用的にも重要なアルカリ金属およびアルカリ土類金属フッ化物融体の密度および表面張力を精度よく決定するとともに、その結果からフッ化物融体の特性を考察した。

2. 実 験

2.1 密度測定

密度の測定にはアルキメデス法を採用した。この場合吊線に働く表面張力の寄与は同一直径の白金線を用いて大小2つの白金球に働く浮力差を求める方法いわゆる2

球法を用いて除去した。吊線としては0.5 mm ϕ の白金線、シンカーとしては約0.2 cc および0.7 cc の白金球を用いた。その体積は密度既知のイオン交換水(その密度は実験ごとに体積10.00 cc の石英球の浮力測定によつて決めた)を用いて決定した。白金球および吊線の体膨脹率としては文献に報告された値¹⁾を採用した。

2.2 表面張力の測定

表面張力の測定には最大泡圧法を採用した。気泡の生成には純度99.999%以上の超高純度アルゴンガスを使用し、気泡の生成速度は予備実験によつて毎分1個程度と定めた。気泡の生成には内径1.0~1.6 mm ϕ の白金も毛細管を使用した。この範囲では内径の差異による表面張力の相違は認められなかつた。白金とフッ化物融体とはよく濡れるので、気泡の生成は白金毛細管の内径によつて規制されていると考えられる。最大泡圧法では毛細管を浸漬する深さを変えることによつて表面張力と密度とを同時に測定できる。そこで浸漬深さを0~8 mmの間で変化させて密度の測定も行なつた。その結果は後述するように本実験条件ではアルキメデス法による測定結果を越える精度を得ることができなかつた。そこで最大泡圧法による測定は表面張力に限定した。

* 昭和49年10月本会講演大会にて発表 昭和52年7月25日受付 (Received July 25, 1977)

** 大阪大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Osaka University)

*** 大阪大学工学部 (Faculty of Engineering, Osaka University, Yamadakami Suita 565)

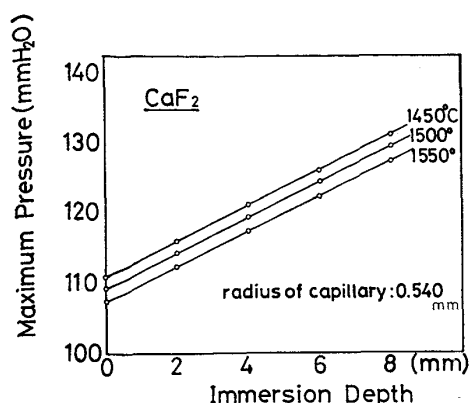


Fig. 1. Relation between immersion depth of platinum capillary in CaF_2 melt and maximum pressure.

融体中に浸漬した毛細管先端で気泡が生成し、脱離するさいに得られる最大圧は圧力変換器を用いて電圧に変え、デジタル電圧計で読み取った。また圧力変換器の読みは水柱マンノメーターを用いて校正した。

CaF_2 融体について白金毛細管の浸漬深さと気泡の示す最大圧力との関係の一例を Fig. 1 に示す。このように浸漬深さと最大圧の間にはよい直線関係が成立し、この直線の勾配から融体の密度、縦軸との交点から表面張力が計算できる。表面張力の計算には融体中に形成される気泡の形状に関する補正を含む SCHRÖDINGER の式²⁾ (1)を用いた。

$$\gamma = \frac{r(H)g}{2} \left[1 - \frac{2}{3} \left(\frac{r\rho_s}{H} \right) - \frac{1}{6} \left(\frac{r\rho_s}{H} \right)^2 \right] \dots \dots (1)$$

ここで、 γ —融体の表面張力 (dyn/cm)

r —毛細管の内径 (cm)

H —水柱圧 ($\rho_{\text{H}_2\text{O}}=1$ としたとき) (cmH₂O)

ρ_s —融体の密度 (g/cm³)

g —重力加速度 (979.8 cm/sec²)

高温における白金毛細管の内径は常温での実測値と白金の線膨脹率²⁾ とから決定した。

2.3 実験装置

本実験に使用した炉は Fig. 2 に示す。発熱体は炭化珪素質のもので 1600°C までの昇温が可能である。炉内には脱水および脱酸したアルゴンガスを流した。測温はルツボ底部においた Pt6%Rh-Pt30%Rh 熱電対によった。スラグ容器としては Pt-10%Rh 合金のルツボ (内径 45 mm ϕ $\times$ 高さ 50 mm) を使用した。密度測定の場合には炉の上部に浮力測定用の天秤を置き、表面張力測定の場合には Fig. 2 右に示すような気泡生成のための白金毛細管をその上下装置とともに取り付けた。

2.4 試料

測定に用いたフッ化物試料としては入手した化学薬品

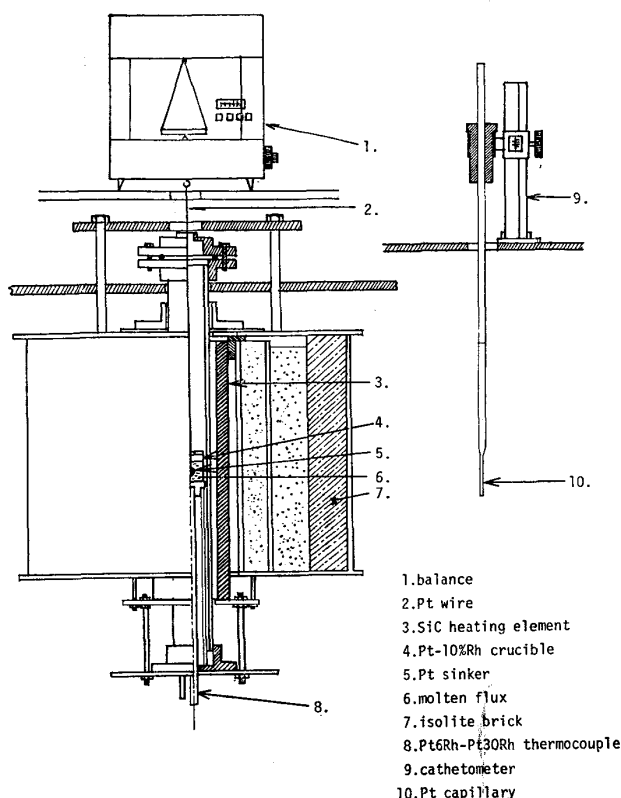


Fig. 2. Furnace for measurement of density and surface tension.

を使用前に加熱脱水して使用した。入手した試料の純度および含有する不純物を Table 1 に示す。

3. 結 果

本実験で得られた LiF, KF, NaF および氷晶石 (Na_3AlF_6) の密度の温度による変化を Fig. 3 に示す。また, MgF_2 , CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 についての結果を Fig. 4 に示す。なお実験は原則として同じ試料について 2 回以上の測定を繰返した。Fig. 5 には MgF_2 について大小白金球の体積を少しずつ変化させて測定した 3 回の実験点を示している。このように本実験温度範囲内では密度の温度変化は次式で表現できる。

$$\rho = a - bt \dots \dots \dots (2)$$

ここで、 ρ —融体の密度 (g/cc)

t —温度 (°C)

a, b —定数

種々の検討の結果本実験で得られた密度の相対誤差は $\pm 0.2\%$ 以下、体膨脹率 α についての相対誤差は $\pm 15\%$ 以下であると推察された。本実験に用いた試料の純度の範囲内では、試料の純度によつて密度の測定値は実験誤差を越えて変化することはなかった。Fig. 6 にはアルキメデス法によつて得られた MgF_2 の密度と最大泡圧法による値とを比較して示す。最大泡圧法による密度値は

Table 1. Purities of fluorides used.

Fluoride	Source	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Impurities Pb	(max. wt%) Fe	H F		Purity (%)
LiF	Wako chem.	0.01	0.03	0.003	0.002			>97.0
NaF	Wako chem.	0.01	0.03	0.003	0.003	0.1	Na ₃ SiF ₆ 0.1 Na ₂ CO ₃ 0.1	>99.0
K F	Wako chem.	0.01	0.03	0.003	0.002	0.1	K ₂ SiF ₆ 0.3 K ₂ CO ₃ 0.25	>98.0
MgF ₂	Wako chem.	0.05	0.05	0.005	0.02			>98.0
	Kanto chem.	0.01	0.05	0.002	0.01			>98.0
CaF ₂	Kanto chem.	0.012	0.02	0.02	0.001			>99.0
	Merck	Sr:0.05, Ba:0.01, Na:0.001, Li:5×10 ⁻⁴ , Pb, Cu, Ni, Cd, Mn:10 ⁻⁵						>99.9
SrF ₂	Merck	Ca:0.02, Pb:5×10 ⁻⁵ , Cu:5×10 ⁻⁵ , Na:5×10 ⁻⁵ , Ni:2×10 ⁻⁵						>99.9
BaF ₂	Merck	Ca:0.01, Pb:5×10 ⁻⁵ , Na:5×10 ⁻³ , Cu:5×10 ⁻⁵ , Fe:5×10 ⁻⁵						>99.9
Na ₃ AlF ₆	Natural	Fe ₂ O ₃ :0.1, SO ₃ :0.2, SiO ₂ :0.5, Ig.Loss:0.8, Moisture:0.2						>97

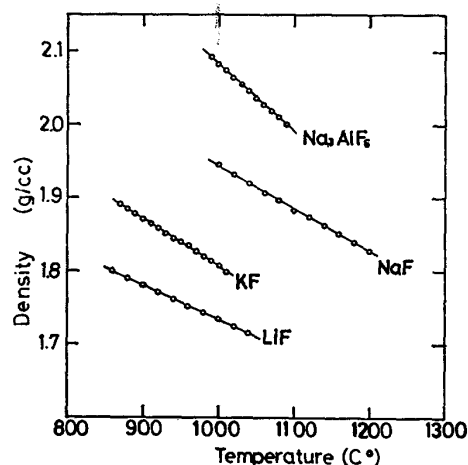


Fig. 3. Densities of alkali metal fluorides and cryolite melts.

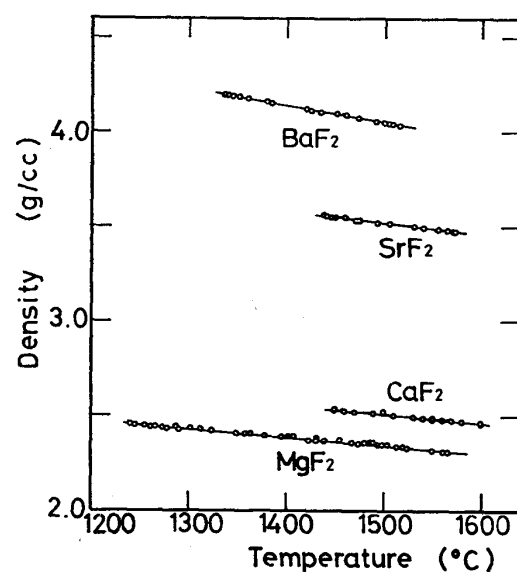


Fig. 4. Densities of alkali earth fluoride melts.

アルキメデス法に比較してわずかに高い値を与え、またその温度依存性を少し大きくなる傾向が見られるが、本実験条件では最大泡圧法による結果はアルキメデス法に比較してバラツキも大きく、本実験条件ではアルキメデス法による結果を採用することが好ましい。Fig. 7 には CaF₂ の密度測定結果を諸家の報告した値と比較して示す。本結果は KIRSHENBAUM ら³⁾(アルキメデス法) また ZHMOIDIN¹³⁾(最大泡圧法) の値に近く、本実験における最大泡圧法による密度値はバラツキが大きいため採用しなかったが、Fig. 7 に示したように諸家による測定値の相違は、測定方法の相違以外の要因に帰すべきだと考えられる。最大泡圧法による密度測定精度を増すためには毛細管の内径を更に大きくし、浸漬深さを深くする必

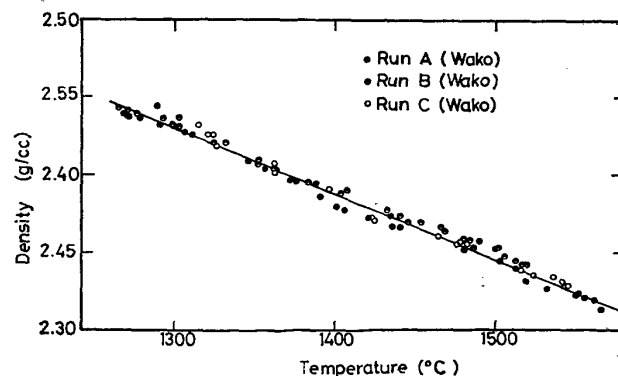


Fig. 5. Density of magnesium fluoride melt by Archimedeian method.

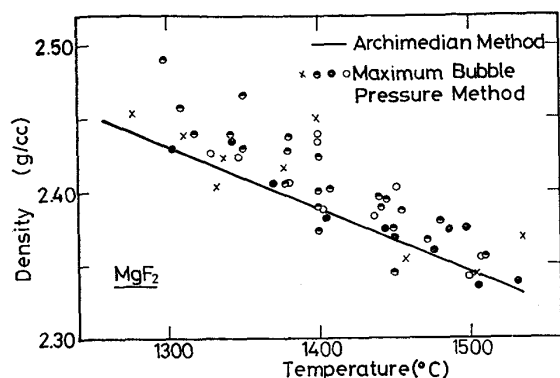


Fig. 6. Comparison of density by Archimedeian method with that by maximum bubble pressure method for magnesium fluoride melt.

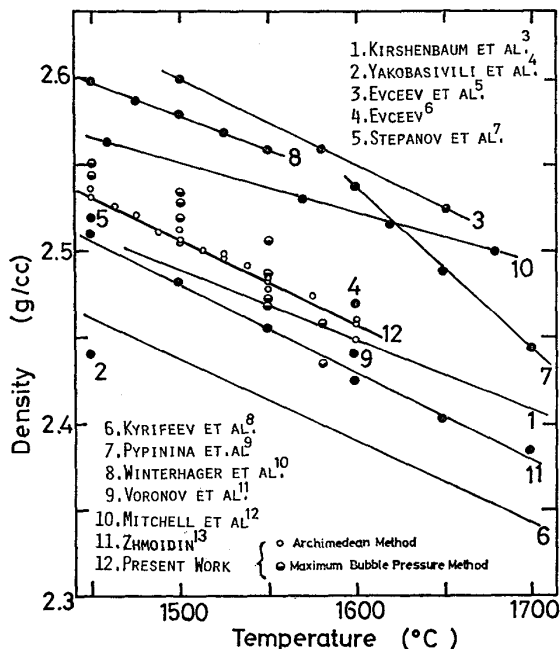


Fig. 7. Comparison of density of calcium fluoride melt reported by many authors.

要があるが、このような改良によつて、アルキメデス法による測定に匹敵する精度が達せられると思われる。

つぎに、本実験で得られたアルカリ金属フッ化物および氷晶石の表面張力の温度による変化を Fig. 8 に、またアルカリ土類金属フッ化物のそれを Fig. 9 に示す。このように表面張力の温度による変化は密度の場合と同様に (2) 式で示される。

$$\gamma = a' - b't$$

a', b' : 定数

t : 温度 (°C)

Fig. 10 には CaF_2 の表面張力が試料の純度および毛細管の直径によつていかに影響されるかを示している。毛細管の半径は 0.529 mm から 0.824 mm の範囲内では

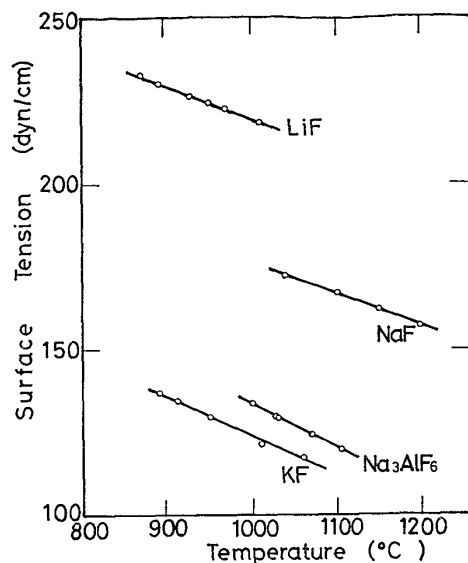


Fig. 8. Surface tensions of alkali metal fluorides and cryolite melts.

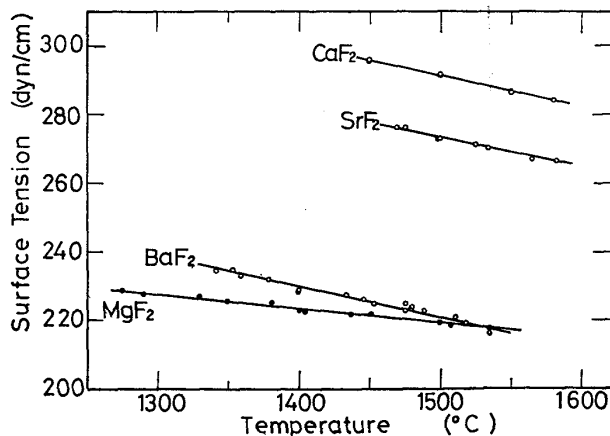


Fig. 9. Surface tensions of alkali earth metal fluoride melts.

実験誤差を越える変化は見られない。これに対して、試料の純度が増加すると表面張力は少し増加する傾向を持つ。本実験により得られた CaF_2 の表面張力値は諸家の値⁽¹⁰⁾⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾に比して少し高値を与えた。本実験結果から表面張力の測定値の相対誤差は $\pm 1.0\%$ 以下であると評価した。試料の純度によつて表面張力の測定値はこの誤差範囲を越えて変化したので、その場合には純度の高い試料についての測定値を採用した。

Table 2 には本実験で得たフッ化物融体の密度値を諸家によつて報告された値と比較して示し、Table 3 には同じく表面張力についての結果を示す。

4. 考 察

4.1 融点近傍におけるフッ化物融体の構造について

融点近傍におけるフッ化物融体の分子容は Fig. 11 に

Table 2. Properties of molten fluoride (1) Density.

Fluoride	$\rho = a - b \times 10^{-3} T (\text{g/cc})$		Temperature range ($^{\circ}\text{K}$)	Properties at melting point			Remarks
	a	b		$\rho (\text{g/cc})$	$V_M (\text{cc/mol})$	$\alpha \times 10^4$	
LiF	2.325	0.464	1 133-1 313	1.805	14.37	2.57	* Ref. 1 Ref. 2
	2.3768	0.4902	1 149-1 300	1.827	14.19	2.68	
	2.266	0.414		1.802	14.40	2.30	
NaF	2.696	0.590	1 273-1 473	1.953	21.50	3.02	* Ref. 1 Ref. 2
	2.655	0.560	1 270-1 330	1.945	21.59	2.88	
	2.721	0.618		1.937	21.68	3.19	
K F	2.642	0.657	1 143-1 283	1.899	30.60	3.46	* Ref. 1 Ref. 2
	2.6464	0.615	1 142-1 313	1.9096	30.43	3.412	
	2.681	0.675		1.918	30.29	3.52	
RbF	3.935	0.967	1 093-1 279	2.924	35.74	3.46	Ref. 3 Ref. 2
	3.995	1.035		2.910	35.90	3.56	
CsF	4.811	1.234	933-1 097	3.6484	41.63	3.512	Ref. 3 Ref. 2
	4.814	1.210		3.633	41.81	3.33	
MgF_2	3.068	0.406	1 550-1 840	2.446	25.47	1.66	* Ref. 4
	3.235	0.525	1 650-2 100	2.430	25.64	2.16	
CaF_2	3.405	0.506	1 723-1 873	2.549	30.63	1.99	* Ref. 4
	3.179	0.391	1 650-2 300	2.518	31.01	1.55	
SrF_2	4.637	0.630	1 713-1 853	3.583	35.06	1.76	* Ref. 4
	4.784	0.751	1 750-2 200	3.528	35.62	2.13	
BaF_2	5.620	0.885	1 600-1 800	4.210	41.65	2.10	* Ref. 4
	5.775	0.999	1 600-2 000	4.184	41.91	2.39	
Na_3AlF_6	3.240	0.910	1 263-1 363	2.082	100.84	4.34	* Ref. 5
	3.288	0.937	1 273-1 353	2.095	100.21	4.45	

* Present work

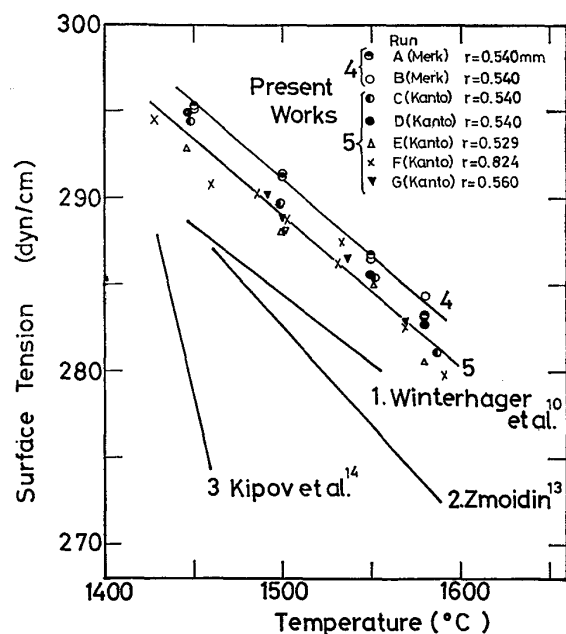


Fig. 10. Surface tension of calcium fluoride reported by many authors.

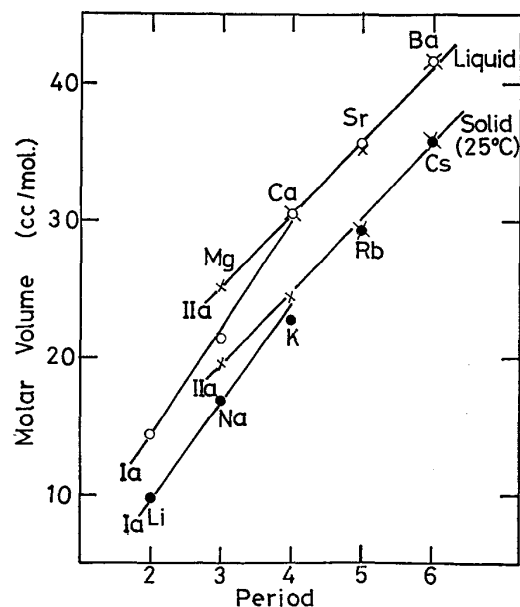


Fig. 11. Molar volumes of Ia and IIa group fluorides for liquid (melting point) and solid (25°C).

Table 3. Properties of molten fluoride (2) surface Tension.

Fluoride	Melting point (K)	$\sigma = a - b \times 10^2 T$ (dyn/cm)		Temperature range (K)	Surface tension at melting point (dyn/cm)	Remarks
		<i>a</i>	<i>b</i>			
LiF	1 120	342.7 373.2 350.2	9.66 10.93 9.86	1 143-1 283 1 120~1 520	234.5 250.8 239.8	* Ref. 1 Ref. 2
NaF	1 260	309.2 289.6 304.6	10.3 8.2 9.47	1 323-1 473 1 270-1 410	179.4 185.6 184.5	* Ref. 1 Ref. 2
K F	1 131	279.8 226.1 240.1	12.3 7.5 8.45	1 163-1 323 1 131-1 573	140.7 141.3 144.5	* Ref. 1 Ref. 2
RbF	1 048	261.3 220.9	12.47 8.87	1 076-1 160	130.6 127.9	Ref. 3 Ref. 2
CsF	976	173.2 192.2	6.9 8.78	976-1 373	105.9 106.5	Ref. 1 Ref. 2
MgF ₂	1 536	295.8	4.33	1 547-1 806 1 548-1 693	229.3 335.1	* Ref. 6
CaF ₂	1 691	440.7	8.44	1 723-1 853 1 698-1 733	297.2 290.1	* Ref. 6
SrF ₂	1 673	424.9	8.55	1 741-1 853 1 683-1 723	281.9 250.0	* Ref. 6
BaF ₂	1 593	379.4	9.04	1 613-1 808 1 603-1 723	253.4 240.2	* Ref. 6
Na ₃ AlF ₆	1 273	304.2 279.0	13.4 12.8	1 273-1 379 1 273-1 353	133.6 116.0	* Ref. 1

* Present work

Table 4. Mean hole radius in molten fluorides at melting joint.

Fluoride	Melting point (K)	Surface tension (dyn/cm)	Mean hole radius (Å)	Ionic radius	
				Cation	Anion
LiF	1 120	234.5	1.31	0.60	1.36
NaF	1 260	179.4	1.59	0.95	1.36
K F	1 131	140.7	1.70	1.33	1.36
RbF	1 048	129.3	1.71	1.48	1.36
CsF	976	106.2	1.82	1.69	1.36
MgF ₂	1 536	229.3	1.55	0.65	1.36
CaF ₂	1 691	297.2	1.43	0.99	1.36
SrF ₂	1 673	281.9	1.46	1.13	1.36
BaF ₂	1 593	253.4	1.56	1.35	1.36
Na ₃ AlF ₆	1 273	133.6	1.85	Na ⁺ 0.95 Al ³⁺ 0.50	1.36

示すように周期律によつて規則的に変化し、第4周期 (Ca, K) 以上では Ia 族(アルカリ金属)フッ化物と IIa 族(アルカリ土類金属)フッ化物の分子容は同一周期のものでほぼ等しい値を取る。この傾向は固体のフッ化物

における場合と類似していて、熔融状態においても固体と類似した構造を取ることを推察させる。

FÜRTH¹⁹⁾ によれば融体中に存在する空孔の平均半径 $\langle r \rangle$ および平均表面積 $\langle f \rangle$ は次のように表面張力の

Table 5. Cation-anion distance and coordinations in molten fluorides.

Fluoride	Cation-Anion distance (Å)		Molar volume (cc/ mol)	Neighbours		
	X-ray diffraction	Sum of ionic radii		Solid	Liquid(X-ray)	Liquid (mol. volume)
LiF	1.95	1.96	14.37	6	3.7	3.73
NaF	2.30	2.31	21.50	6	4.1	4.09
K F	2.70	2.69	30.60	6	4.9	4.68
RbF	—	2.81	35.74	6	—	4.48
CsF	—	3.04	41.62	6	—	4.78
MgF ₂	—	2.01	25.47	6	—	3.58
CaF ₂	2.35	2.35	30.63	8	6.8	6.29
SrF ₂	—	2.49	35.06	8	—	6.53
BaF ₂	—	2.71	41.65	8	—	7.09

関数で与えられる.

$$\langle r \rangle = 0.51(kT/\gamma)^{1/2} \dots\dots\dots (3)$$

$$\langle f \rangle = 3.5 kT/\gamma \dots\dots\dots (4)$$

ここで, k -ボルツマン定数, T -絶対温度

γ -表面張力

そこで(3)式で得られる空孔の平均半径 $\langle r \rangle$ から計算される空孔の平均表面積と(4)式による空孔の平均表面積との比は次式で示すように約 1.1 程度である.

$$\langle f \rangle / 4\pi \langle r \rangle^2 = 1.07 \dots\dots\dots (5)$$

このことは融体中に存在する空孔はほぼ同一の大きさを有し, その半径は $\langle r \rangle$ に相当することを示している.

Table 4 には(3)式によつて計算される融点近傍における平均空孔半径 $\langle r \rangle$ の値を示す. このように融体中に存在する空孔の大きさは陽イオンまたは陰イオンの大きさに見合う寸法を有していると考えられる. そこで, 融体は固体と類似した結晶構造を保持し, 格子点のいくつかは空孔になつている状態であると考えた. LEVY²⁰⁾ は融点近傍の液体のX線, 中性子線回折の結果からアルカリハライド融体中での陽イオン-陰イオン間距離および陽イオンのまわりの最近接イオン数を求めた (Table 5, 第 2, 6, 欄参照). その結果によれば融点近傍で融体中における異種イオン間距離は融点近傍の固体中における値よりも若干短かく, PAULING²¹⁾ による 6 配位のイオン半径和 (Table 5, 第 3 欄) にほぼ等しい. そこで融体中における異種イオン間距離として PAULING のイオン半径和を仮定し, 本実験で得た分子容を用いて, 陽イオンのまわりの最近接陰イオンの数を計算した. Table 5 の第 7 欄にはその計算結果を示す. 分子容から算出した最近接イオンの数は LEVY によるX線回折の結果と非常によい一致を示す. その結果から固体で NaCl 型結晶構造 (配位数 6) を取るアルカリ金属フッ化物では溶融することによつて 32%(LiF) から 20%(CsF) まで配

位数が減少することとなる. 固体ではルチル型構造 (配位数 6) を取る MgF₂ は融体において約 40% だけ配位数は低下する. CaF₂, SrF₂, BaF₂ など他のアルカリ土類金属フッ化物は固体において螢石型の結晶構造 (配位数 8) を取り液体においては 21%(CaF₂) から 11%(BaF₂) まで配位数を減じている. このようなフッ化物融体は溶融状態においても, 固体と類似構造を有し, 格子点の一部が欠損しているものと考えられる.

4.2 融体の性質と異種イオン間に働く静電的引力との関係

固体イオン結晶においては結晶内に働く力は主として静電気力であると考えられる. そこで融体の示す性質を(6)式で示す異種イオン間に働く静電気引力をパラメータとして整理した.

$$I = Z / (r_c + r_a)^2 \dots\dots\dots (6)$$

r_c, r_a : 陽イオンおよび陰イオン半径

Z : 陽イオンの電荷数

Fig. 12 には融点近傍におけるフッ化物融体の表面張力と異種イオン間に働く静電的引力 I との関係を示す. このように MgF₂ の場合を除けば表面張力は I の増加につれて増加し, 上記の観点を支持している. MgF₂ の場合フッ素イオンに対してマグネシウムイオンの寸法は小さく ($r_F = 1.36 r_{Mg^{2+}} = 0.65 \text{Å}$)²¹⁾, フッ素イオンによるマグネシウムイオンの遮蔽効果に関与していると思われる. Fig. 13 には表面張力の温度係数 ($\partial \gamma / \partial T$) および体膨脹率 α と静電的引力との関係を示す. このように融体中に働く力を静電的引力として, 融体の性質は整理できる.

4.3 フッ化物融体への Scaled Particle Theory の適用

REISS と MAYER²²⁾ らはアルカリハロゲン融体について Scaled Particle Theory を提案し, その適用性について論じた. 本研究結果を用いて, フッ化物融体への

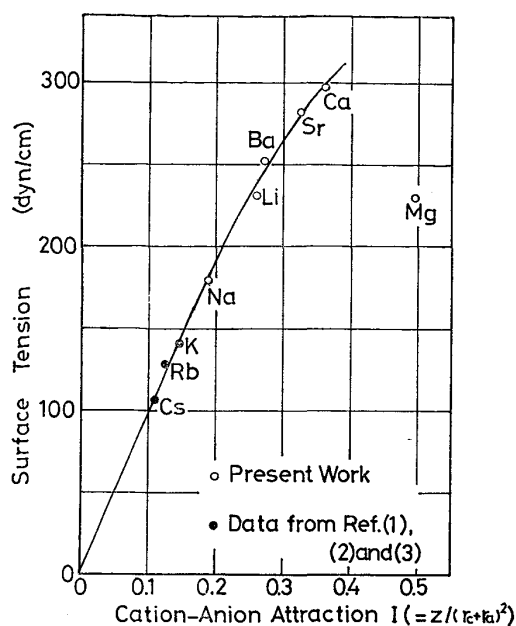


Fig. 12. Relation between cation-anion attraction and surface tension for fluorides at melting point.

Scaled Particle Theory の適用を試みた。

Scaled Particle Theory によれば融体の状態方程式は (7) 式で与えられる。

$$\frac{PV}{RT} = \frac{1+y+y^2}{(1-y)^3} \quad \text{..... (7)}$$

ここで P は圧力, V は分子容, R , T はガス定数と絶対温度である。そして y は融体の充填率で packing fraction と呼ばれ (8) 式で与えられる。

$$y = \pi a^3 n / 6V \quad \text{..... (8)}$$

ここで, n はアボガドロ数, a は Scaled Particle の直径である。一方 MAYER²³⁾ によれば融体の表面張力は (9) 式によって示される。

$$\gamma = \frac{aRT}{4V} \cdot \frac{2+y}{(1-y)^2} \quad \text{..... (9)}$$

Table 6. The values of scaled particle diameter, a , packing fraction, y , isothermal compressibility, β , and thermal expansivity, α .

Fluoride	Melting point (K)	Molar volume (cc/mol)	Surface tension (dyn/cm)	Scaled particle diameter a (Å)	Packing fraction	$\beta \times 10^{12}$ (cm ² /dyn)	$\alpha \times 10^4$ (1/T K)	
							$\alpha_{cal.}$	$\alpha_{exp.}$
LiF	1120	14.37	234.5	2.535	0.3574	8.9	2.90	2.57
NaF	1260	21.50	179.4	2.826	0.3306	14.9	2.77	3.02
KF	1131	30.60	140.7	3.250	0.3537	19.5	2.90	3.46
RbF	1048	35.75	129.8	3.493	0.3760	20.3	2.94	3.46
CsF	976	41.62	106.2	3.564	0.3696	22.3	3.22	3.51
MgF ₂	1536	25.47	229.3	3.095	0.3670	9.5	2.06	1.66
CaF ₂	1691	30.63	297.2	3.469	0.4297	6.7	1.57	1.99
SrF ₂	1673	35.06	281.9	3.656	0.4395	7.1	1.55	1.76
BaF ₂	1593	41.65	253.4	3.903	0.4518	7.8	1.57	2.10

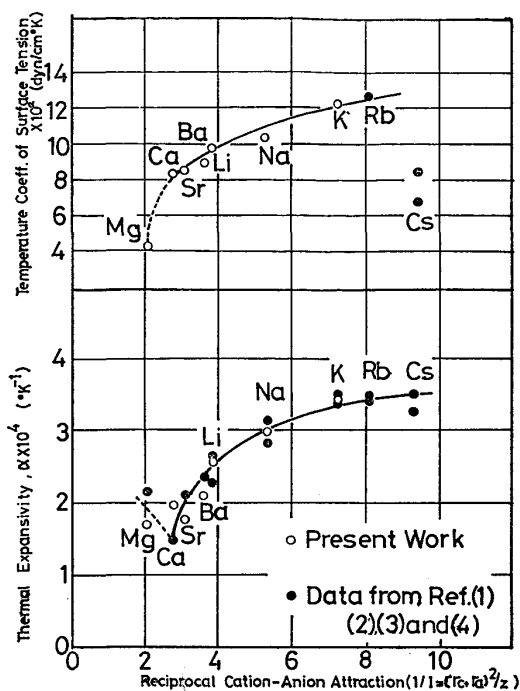


Fig. 13. Relation between temperature coefficient of surface tension, thermal expansivity and reciprocal cation-anion attraction at melting point.

したがって packing fraction, y , 融体の分子容, V , および Scaled Particle の直径 a を決めれば表面張力の計算は可能となる。MAYER ら²³⁾ は Scaled Particle の直径 a として気体分子の結合距離を選んだ。しかし、この値の選択によつて (9) 式による表面張力の計算値は大きく変化する。そこで本研究では実験より得た融体の分子容 V と表面張力 γ の値を用いて (8), (9) 式から y および a の値を決定した。これら値を用いて等温圧縮率 β と体膨張率 α を計算した。

融体の等温圧縮率 β と体膨張率 α は状態方程式 (7) を用いて次のように導出される。

Table 7. Comparison of experimental and theoretical value of surface energy at 0K.

	LiF(1000)	CaF ₂ (111)	BaF ₂ (111)
This work (Extrapolated from liquid to 0K)	342.7	440.7	397.4
GILMAN (Cleavage method)	340	450	280
GILMAN (Estimated from elastic modulus)	370	540	350
BONN, STERN (Theoretical)	420	—	—
GLAUBERMAN	360	—	—

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T} \frac{(1-y)^3}{(1+2y)^2} \dots\dots\dots (10)$$

$$\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_T = \frac{V}{RT} \frac{(1-y)^4}{(1+2y)^2} \dots\dots\dots (11)$$

(10)および(11)式で計算される α および β の値をTable 6に示す。体膨張率 α について本実験で得た値をTable 6, 第10欄に示すが, 計算値との一致は非常に良好であるように思われる。フッ化物融体の等温圧縮率についてはまだ報告されていないが, LiF, NaF, KFについては音速および比熱の測定があり, 計算によつて求めることができる(Appendix 参照)。音速のデータを用いて計算されたLiF, NaF, KFの融点近傍における等温圧縮率 β の値はそれぞれ9.3, 13.3, $18.6 \times 10^{-12} \text{cm}^2/\text{dyn}$ である。これらの値はScaled Particle Theoryを用いて得られたTable 6に示した値と非常によい一致を示している。したがつてフッ化物融体へのScaled Particle Theoryの適用は非常に有効であると思われる。

4.4 融体の表面張力と分子容について

固体イオン結晶において表面エネルギーと分子容とは関連があることが知られている。またGILMANら²⁴⁾によつて測定された2, 3の固体フッ化物の劈開面の表面エネルギーは本研究で得られた融体の表面張力の0Kへの外挿値とTable 7に示すようによい一致を示す。

そこで本実験で得られた融体の分子容から計算される単位面積当りの分子の数($k/V^{2/3}$)(k :構造因子)と表面張力との関係をその融点近傍の融体について示すとFig. 14のように1つの線上に整理される。この場合, 融体の表面は固体の場合と同様に表面エネルギーが最小の面を最稠密面(劈開面)であるとすれば, アルカリ金属フッ化物では(100)面, MgF₂では(110)面, CaF₂, SrF₂, BaF₂では(111)面である。そして比例定数(構造因子) k はアルカリ金属フッ化物(NaCl型)で1とすれば, MgF₂(ルチル型)では $1/\sqrt{1+\sqrt{2}}$, CaF₂, SrF₂, BaF₂(螢石型)では $4/\sqrt{3}$ となる。この結果は, 融体の表面は固体結晶における劈開面と類似した構造を取ることを示している。

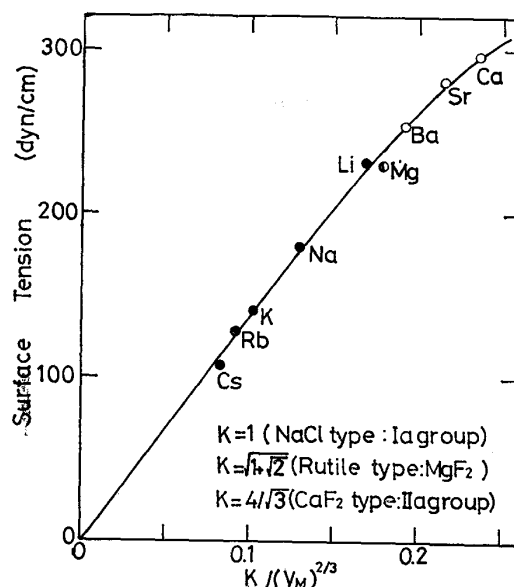


Fig. 14. Relation between surface tension and molar volume for fluoride melts at melting point.

5. 結 論

アルカリおよびアルカリ土類金属フッ化物の密度と表面張力の測定を行ない以下に示す結果を得た。

(1) フッ化物融体の表面張力, 体膨張係数および表面張力の温度係数は異種イオン間に働く静電的引力をパラメーターとして整理できる。

(2) 密度, 表面張力の実測値を用いてScaled Particle Theoryのフッ化物融体への適用性を検討した。Scaled Particle Theoryによつて計算される体膨張係数 α および等温圧縮率 β の値は実測値とよい一致を示し, この理論の適用性がよいことが確認された。

(3) 表面張力と融体の分子容との関連から, 融体の表面は固体結晶の劈開面と類似した構造を持つことが推察された。

Appendix : LiF, NaF, KFの断熱圧縮率 β_s および等温圧縮率 β_T の計算

フッ化物	温度範囲 (°C)	音 速 (m/sec)
LiF	890~1 040	3 566-1.205 t
NaF	1 025~1 160	3 180-1.100 t
K F	880~1 015	2 544-0.850 t

BLANC²⁵によれば LiF, NaF, KF 融体中の音速は前式となる.

断熱圧縮率 β_s , 等温比熱と等容比熱との比 γ および等温圧縮率 β_T はそれぞれ次式によつて与えられる.

$$\beta_s = (u^2 \rho)^{-1} \dots\dots\dots (1)$$

$$\gamma = (C_p/C_v) = 1 + \frac{u^2 \alpha^2 T_m M}{C_p} \dots\dots\dots (2)$$

LiF, NaF, KF の等温圧縮率

フッ化物	融点 (K)	密度 (g/cc)	音速 (m/sec)	分子量	$\alpha \times 10^4$ (1/K)	C_p (cal/K mol)	γ	C_v (cal/K mol)	圧縮率 $\beta \times 10^{12}(\text{cm}^2/\text{dyn})$		
									$\beta_s(*)$	$\beta_T(*)$	$\beta_T(*)$
LiF	1121	1.805	2534	25.94	2.57	15.50	1.080	14.36	8.62	9.31	8.9
NaF	1268	1.953	2086	41.99	3.02	16.40	1.129	14.53	11.76	13.28	14.9
KF	1131	1.899	1815	58.10	3.46	16.00	1.162	13.77	15.99	18.58	19.5

(*) 音速より計算 (※) Scaled Particle Theory による計算

本研究を行なうに当り研究費の一部は鉄鋼基礎共同研究特殊精錬部会の援助を受けたことを付記するとともに討論ならびに有益なコメントをたまわつた同部会第4分科会委員各位に感謝します.

文 献

- 1) Y. S. TOULOUKIAN, edited: "Thermophysical Properties of High temp. Solid Materials" Vol 1(1967), p. 778 [Macmillan]
- 2) G. SCHRÖDINGER: Annalen der Physik, 46(1915) 4, p. 413
- 3) A. D. KIRSHENBAUM, J. A. CAHILL, and G. S. STOKES: J. Inorg. Nucl. Chem., 15(1960), p. 297
- 4) S. B. YAKOBASIBILI and I. I. FRUMIN: Avtomat Svarka, (1962) 11, p. 41
- 5) P. P. EVSEEV and A. F. FILIPPOV: Izv. VUZov, Cher. Met., (1965) 3, p. 70
- 6) P. P. EVSEEV: Avtomat. Svarka, (1967) 11, p. 42
- 7) V. V. STEPANOV and B. E. LOMAEV: Avtomat. Svarka, (1967) 2, p. 39
- 8) V. K. KYLIFEER, V. I. PANCHSHNY, and G. P. Stanolevich: Izv. VUZov, Tsvet. Met., (1968) 2, p. 116
- 9) S. M. PUPYNINA, S. E. VOLKOV, and V. S. PETCHKOV: Sb. Teoliya Metallrg. Prosessov, [Metallurgizdat] (1967), p. 47
- 10) H. WINTERHAGER, R. KAMMEL, and A. GAD: Forshungs berichte des Landes Norderhein-Westfalen, (1970), Nr. 2115
- 11) V. A. VOLONOV and B. M. NIKITIN: Izv. Akad. Nauk SSSR, Metally, (1971) 4, p. 109
- 12) A. MITCHELL and S. JOSHI: Met. Trans., 3 (1972) 8, p. 2306
- 13) G. I. ZHMOIDIN: Zhur. Fiz. Khim., 49(1975), p. 1486
- 14) I. G. KIPOV and S. N. ZADUMKNIN: Zhur. Fiz. Khim., (1972) 7, p. 1852
- 15) G. I. JANZ: "Molten Salt Handbook" (1967) [Academic Press]
- 16) M. V. SMIRNOV, V. P. STEPANOV, V. A. KHO-KHLOV, Yu. A. SHUMOV, and A. A. ANTONOV: Zhur. Fiz. Khim., 48 (1974) 3, p. 467
- 17) F. M. JAGER: Z. Anorg. Chem., 101 (1917), p. 1
- 18) J. D. EDWARDS, C. S. TAYLOR, L. A. COSGROVE, and A. S. RUSSELL: J. Electrochem. Soc., 100 (1953), p. 508
- 19) R. FÜRTH: Proc. Cambridge Phil. Soc., 37 (1941), p. 252
- 20) H. A. LEVY and M. D. DANFORD: "Molten Salts Chemistry" edited by M. Blander [Interscience publishers] (1964), p. 109
- 21) L. PAULING: "Nature of Chemical Bond" [Cornell Univ. Press], (1960)
- 22) H. REISS: Adv. Chem. Phys., 9 (1965), p. 1
- 23) H. REISS and S. W. MAYER: J. Chem. Phys., 34 (1961) 6, p. 2001, S. W. MAYER: J. Phys. Chem. 67 (1963), p. 2160
- 24) J. I. GILMAN: J. Appl. Phys., 31(1960), p. 2208
- 25) M. BLANC: Compt. Rend., 254(1962), p. 2532, p. 3131
- 26) A. S. DWORKIN and M. A. BREDIG: J. Phys. Chem., 64(1960), p. 269