

## 誌 上 討 論

(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

鉄と鋼, 64 (1978) 5, pp. 523~532

【質問】 東北大学 白石 裕

題記のフッ化物融体につき、丁寧な測定をされ、確度の高い結果を得られ、さらに種々の興味ある相関を試みておられることに対し敬意を表します。論文を通読して、2, 3 疑問な点がありますので御見解を伺わせて頂きたい存じます。

1. Fig. 7 にみられる測定者間の相違について

溶融  $MgF_2$ ,  $CaF_2$  の密度を二球アルキメデス法で測定した私どもの結果<sup>1)</sup>を論文の報告値, JANZ の値<sup>2)</sup>と比較して Table D-1 に示します。

私どもの測定条件は、試料：関東化学特級、ルツボ、重錘類：Pt・10%Rh, 大気中, 2°C/min の昇降温速度で浮力の連続測定です。周知のとおり二球アルキメデス法の特長は同一吊線で体積の異なる2個の重錘に働く浮力を測定し、その差額をとることにより吊線に働く表面張力などの付加的な一定の外力を打消せる点にあります。Table D-1 の最後の欄は吊線に働いた力が一定であるかどうかを調べるため、二球法で得られた密度値を基準として見掛けの表面張力を求めたものです。表からわかるように、大球、小球のそれぞれについて求めた値はほぼ一致しており、密度測定自身の consistency が成立していることを示しています。

論文の Fig. 5 に  $MgF_2$  の密度測定を例示されておりますが、独立した3回の測定が良好な一致を示してい

ることは論文の測定が正当に行われていることの実証と考えられます。しかし、私どもの測定と比較すると Table D-1 のように約 1.2% ほど私どもの結果が高い密度値を示し、また  $CaF_2$  については 2.5% ほど同様に高い値を示しています。このように同じ測定法で、しかもそれぞれ相対的には正当な結果を得ていると思われる測定結果を比較して、なお絶対値にこの程度の不一致を示すことは、異なった測定装置、異なった測定者という要因による系統的誤差が入っているためと考えざるを得ません。系統的誤差の生じ方は測定方法あるいは測定操作にも依存するはずで、Fig. 7 の温度範囲では絶対値として  $\pm 1\sim 2\%$  の誤差はやむを得ないように思います。論文中で Fig. 7 の相違は「測定方法の相違以外の要因に帰すべきだ」と考えておられますが、測定方法の相違はやはりバラツキの要因の一つであると思います。

2. Table 3 中の NaF の融点について

NaF の融点に 1260K (=987°C) を採用しておられますが従来の報告値 993, 994, 995, 992°C<sup>3)</sup>と比較してだいぶ低い値と思います。実測値であるとする、試料の純度が多少気になります。とくに表面張力に対して影響があるのではないかと思います。

3. FÜRTH の理論の適用について

FÜRTH の理論の基礎となるのは、空孔生成のエネルギー  $E_h$  が外圧  $p$  と表面張力  $\sigma$  に逆つてなす仕事に等しいと置いた点にあります。

$$E_h = \frac{2}{3} \pi r^3 (p - p_0) + 4\pi r^2 \sigma \dots\dots\dots (D-1)$$

ここで、 $r$ : 空孔半径,  $p_0$ : 飽和蒸気圧

しかし、液体中の atomic size に近い空孔に対し (D-1) 式のような熱力学的関係を適用することによ

Table D-1. Density of molten  $MgF_2$  and  $CaF_2$

$MgF_2$	Density at $T^\circ C$			$\Delta\rho/\Delta T$ ( $g/cm^3/^\circ C$ )	Apparent $\sigma$ at $T^\circ C$		
	1 300	1 450	1 550		1 300	1 450	1 550
Small bob	2.348	2.286	g/cm <sup>3</sup>	$-0.41_3 \times 10^{-3}$	542	509	dyn/cm
Large bob	2.430	2.363					
Double bob	2.467	2.397					
OGINO, HARA	2.429	2.368		-0.406			
JANZ	2.411	2.332		-0.524			
$CaF_2$							
Small bob		2.456	2.410	-0.46		583	629
Large bob		2.543	2.504	-0.39		587	632
Double bob		2.583	2.547	-0.37			
OGINO, HARA		2.533	2.483	-0.506			
JANZ		2.505	2.466	-0.391			

程度の意味があるのか理解し難く、また仮りに、(D-1) 式を零次近似として形式的に受け入れたとしても、球表面に働く表面張力は平面に働くものと異なり、球半径が表面層厚さ程度に小さくなると 70% の補正が必要であるという計算例<sup>4)</sup> もあります。これらのことを考え合せると、FÜRTH の理論を採用した 4・1 の論理の展開には賛成しかねます。また、REISS and MAYER の取扱いにも本質的には同じ疑問があります。

なお、論文の (3), (4) 式は (D-1) 式の  $p=p_0$ , つまり液体がその飽和蒸気相と接しているときに導かれる式に相当すると思いますが、もしそうであれば (3) 式の係数は 0.546 だと思います。

### 文 献

- 1) 白石 裕: 特殊製錬部会第 4 分科会提出資料, 特殊 4-30
- 2) G. J. JANZ: Molten Salts Hand Book, (1957), [Academic Press]
- 3) N. IWAMOTO, H. SUITO, S. HAMAMATSU, and I. SATOH: Trans. JWRI, 2 (1973), p. 204
- 4) S. ONO and S. KONDO: Molecular Theory of Surface Tension in Liquids, Handbuch der Physik, Bd.X, (1960), p. 154, [Springer-Verlag]

【回答】 大阪大学 原 茂太・荻野和己

1. アルキメデス法による密度測定の誤差原因については次の諸点が考えられる。

(a) 装置に起因するもの、(b) 測定者の測定操作によるもの、(c) 試料の純度によるもの、(d) 温度測定誤差によるものなどである。(a) としては i) 浮力測定の誤差, ii) 吊線に働く表面張力, ガスの流れ, 付着物, iii) 白金の体積の評価などが考えられる。今測定を 4 桁の精度内で行なうとすれば i) と ii) は 2 球法によっては問題とならないと思われます。ここでは iii) 項の誤差について考えて見ます。1600°C の  $\text{CaF}_2$  の場合白金の線膨張率が 3% の誤差を含めば密度値は約 0.5% (密度値で 0.012 g/cc) の誤差を持つこととなります。そこで著者らは以前使用していた自家製の白金球に変えて、新しく購入した白金球によって密度の測定を行なった。その結果を次表に示す。

#### $\text{CaF}_2$ の場合

測定者	荻野, 原	芝池 <sup>1)</sup>	白石	JANZ*	ZHMOIDIN**
1 450	2.533	2.533	2.583	2.505	2.517
1 550	2.483	2.488	2.543	2.466	2.459

#### $\text{MgF}_2$ の場合

測定者	荻野, 原	芝池 <sup>1)</sup>	白石	JANZ*
1 350	2.429	2.428	2.467	2.411
1 450	2.368	2.368	2.397	2.332

\* KIRSHENBAUM らの 1 球法によるデータ

\*\* 最大泡圧法によるデータ

(ここで JANZ の値は 1 球法による結果で少し低値を与えています。) このように非常に良い再現性を得ることができた。また、最近、ZHMOIDIN<sup>2)3)</sup> は白金の膨張を考慮する必要のない最大泡圧法によって  $\text{CaF}_2$  の密度の定を行ない、誤差について詳細に検討している。そして装置固有の誤差を 0.33% (0.008 g/cc), 測定値の分散 0.2% (0.005 g/cc) と評価している。また本研究においての最大泡圧法による結果 (この場合表面張力測定用で、毛細管の内径も小さく、浸漬深さも 8 mm と浅い)。このことを考えるとき注意深く行われたアルキメデス法と最大泡圧法の結果は 1% の誤差を考えれば良く一致していると思われる。

つぎに (b) の誤差について言えば Fig. 7 に示す  $\text{CaF}_2$  についての結果は 5 年間 4 人の測定者のデータであり、また今回新しく測定した値を考慮しても  $\pm 0.2\%$  の誤差範囲内にあると思われます。

(c) の試料の純度および測定中の試料の組成変化に伴う誤差について考えて見る。 $\text{CaF}_2$  に含まれる不純物としては、試料中に含まれる水分または気相中の水分と  $\text{CaF}_2$  との反応  $\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaO} + 2\text{HF}(\text{g})$  による  $\text{CaO}$  が大部分であると考えられる。そこで以前報告した<sup>4)</sup>  $\text{CaF}_2$ - $\text{CaO}$  系融体の密度を次表に示す。

	$\text{CaF}_2$	$\text{CaF}_2$ -10 wt% $\text{CaO}$	$\text{CaF}_2$ -20 wt%
1 450°C	2.533	2.548	2.562
1 550°C	2.483	2.505	2.518

すなわち 1 wt% $\text{CaO}$  を含むと 0.08% の密度に誤差 (密度で 0.002 g/cc) を生ずることとなる。つぎに温度測定の誤差を  $\pm 5^\circ\text{C}$  とすれば  $\pm 0.10\%$  (0.0025 g/cc) の誤差を生ずる。

以上の諸点を考慮しても絶対誤差として  $\pm 1\%$  を越えるとは考えられない。したがって Fig. 7 の諸家の測定値はこの誤差範囲を越えている。そこでこれら測定値の変動は測定方法の差異以外の要因を考えねば説明できない。

2.  $\text{NaF}$  の融点については文献より引用したもので、融点における物性値は密度については 1000~12000°C の結果を、表面張力では 1050~1200°C の結果を外挿した値である。融点を 1268K (995°C) とすれば密度で 0.25% (0.005 g/cc), 表面張力で 0.4% (0.8 dyn/cm) だけ低くなる。試料の純度 99.0% 以上で不純物の大部分 (0.5%) は乾燥減量である。

3. FÜRTH の理論を atomic size まで拡張して適用する可拒について論議のあることは御指適の通りです。REISS と MAYER の式も (D-1) 式によつていので同じ問題があります。しかし Scaled particle theory による計算結果と実測値の一致は非常に良好です。しかし本研究においては MAYER らの方法と異なり表面張力と分子容から scaled particle diameter  $a$  を決める方法を取つ

ています。したがって  $a$  の物理的意味はあいまいになります。この  $a$  の値の中に curved surface に働く表面張力に対する補正項を組み込んだ結果、適合性が良くなったとも考えられる。

EMI と BOCKRIS<sup>5)6)</sup> は FÜRTH の理論を一部修正し次の積分によつて係数 0.51 を得ている。本論文ではその式によつている。

$$\langle r \rangle = \int_0^{\infty} rW(r) dr$$

ここで  $W(r)$  : 空孔が  $r$  と  $(r+dr)$  との間に半径を持つ確率

#### 文 献

- 1) 芝池秀治: 大阪大学工学部昭和 52 年度卒業論文
- 2) G. I. ZHIMOIDIN, V. V. BAIDOV: *Zavod. Lab.*, (1973)9, p. 1091
- 3) G. I. ZHIMOIDIN: *Zhurnal Fiz. k'himi* 49 (1975), p. 1485
- 4) 荻野和巳, 原 茂太: 鉄と鋼, 63 (1977)13, p. 2141
- 5) 江見俊彦: 川鉄技報, 1 (1969), No. 2, p. 1
- 6) T. EMI, J. O'M. BOCKRIS: *J. Phys. Chem.*, 74 (1970) 1, p. 159