

UDC 669.187.26 : 669.046.58 : 546.41'163.1 : 531.756 : 532.61

論 文

CaF₂ を主成分とする 2 元系融体の密度と表面張力*

荻野和巳**・芝池 秀治***・原 茂太****

Density and Surface Tension of CaF₂-based Binary Melts

Kazumi OGINO, Hideharu SHIBAIKE, and Shigeta HARA

Synopsis:

Densities and surface tensions of CaF₂-(MgF₂, BaF₂, SrF₂, NaF, LiF, CaO) binary melts were measured by the Archimedeian method and the maximum bubble pressure method, respectively. The results obtained were summarized as follows:

(1) The molar volumes of binary melts were calculated from their densities at 1550°C. For all of measured systems except molten CaF₂-MgF₂ system, volume changes of mixing were not observed, while for molten CaF₂-MgF₂ system negative volume change was observed slightly.

(2) The surface tensions of molten CaF₂-SrF₂ system at 1550°C were explained on the basis of the equation for the surface tension of ideal solution proposed by Guggenheim, while those of the other systems were explained on the basis of the equation for the surface tension of regular solution proposed by Guggenheim.

(3) From the relation between surface tension and molar volume of CaF₂-based binary melts, it was supposed that the surface tensions of those melts were dependent on the packing of fluorine ions on surface layer of melts.

1. 緒 言

近年、エレクトロスラグ精錬 (ESR) や連続鋳造等に使われる工業用フラックスとして、ふつ化物を含むスラグの重要性は、ますます増大している。例えば、ESR プロセスにおいては、スラグの構成成分は、蒸気圧が低く、かつ、高温で金属の中の非金属介在物の除去能力にすぐれ、さらにスラグの液相温度が操業上金属が精錬される温度またはそれ以下の温度であることが望ましいという条件から、ふつ化物を主成分とするスラグが数多く使用されている。

しかし、ふつ化物を含む融体の物性に関する基礎的研究は、一般にフッ化物系融体が反応性に富み、また測定が高温であることから、少ない。前報において、アルカリ金属およびアルカリ土類金属フッ化物融体¹⁾と、CaF₂-CaO-Al₂O₃ 系融体²⁾の密度と表面張力を測定し、それらの融体の特性について考察を行った。

本報では、前報に引き続き、ESR 用フラックスの基

礎的研究の一部として、実用的にも重要な CaF₂ を主成分とする 2 元系混合融体、特に、共通イオンを含む融体として、CaF₂-MgF₂, CaF₂-BaF₂, CaF₂-SrF₂, CaF₂-NaF, CaF₂-LiF および CaF₂-CaO 系融体を取り上げ、これらの密度と表面張力を測定した。そして、これらの結果から、2 元系混合融体の特性を考察した。

2. 実 験

2.1 密度および表面張力の測定

本実験においては、密度の測定には、アルキメデス 2 球法を採用し、表面張力の測定には、最大泡圧法を採用した。その測定原理、装置および測定上の問題点については、前報¹⁾²⁾において詳述したので、ここでは省略する。

2.2 試料

測定試料としては入手した化学薬品を使用前に真空乾燥し、適当な組成になるように混合して使用した。入手したふつ化物試料の純度および含有する不純物を Table

* 昭和 54 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 54 年 6 月 11 日受付 (Received June 11, 1979)

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

*** 大阪大学大学院 (Graduate School, Osaka University, Yamadakami Suita 565)

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

Table 1. Purities of fluorides used.

Fluoride	Source	Impurities (max. wt%)					Purity (%)
		Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Pb	Fe	HF	
CaF ₂	Kanto chem.	0.012	0.02	0.02	0.001		>99.0
	Morita chem.	0.03	0.05	0.005	0.005		>98.0
MgF ₂	Kanto chem.	0.01	0.05	0.002	0.01		>98.0
BaF ₂	Morita chem.	0.004		0.001	0.0005	Ca : 0.01	>99.5
SrF ₂	Morita chem.	0.005	0.02	0.002	0.0010	0.005	>97.1
NaF	Morita chem.	0.004	0.001	0.0005	0.00045	0.07	>99.2
LiF	Morita chem.	0.002	0.02	0.002	0.0018		>98.2

1 に示す.

2.3 実験精度

本実験において、密度の測定の相対誤差は、測定温度範囲で、 $\pm 0.2\%$ 以下であると推察した。また、表面張力の測定の相対誤差は、測定温度範囲で、 $\pm 1\%$ 以下であると推察した。これらの測定の際に生ずる誤差の原因およびその検討については、前報¹⁾²⁾ において詳述したので、ここでは省略する。

Table 2. Densities of CaF₂-based binary melts.

System	$\rho = a - b \times 10^{-3} T$ (g/cc)		Temperature range (°K)
	a	b	
CaF ₂	3.299	0.445	1 714-1 859
CaF ₂ -10 mol%MgF ₂	3.322	0.461	1 673-1 853
CaF ₂ -30 mol%MgF ₂	3.273	0.446	1 672-1 853
CaF ₂ -50 mol%MgF ₂	3.312	0.483	1 670-1 854
CaF ₂ -60 mol%MgF ₂	3.287	0.482	1 673-1 853
CaF ₂ -80 mol%MgF ₂	3.199	0.454	1 673-1 859
MgF ₂	3.057	0.400	1 673-1 853
CaF ₂ -25 mol%BaF ₂	3.930	0.540	1 579-1 774
CaF ₂ -50 mol%BaF ₂	4.647	0.720	1 373-1 573
CaF ₂ -75 mol%BaF ₂	5.074	0.774	1 465-1 677
BaF ₂	5.682	0.946	1 623-1 823
CaF ₂ -50 mol%SrF ₂	3.998	0.554	1 667-1 823
SrF ₂	4.611	0.650	1 723-1 823
CaF ₂ -10 mol%NaF	3.194	0.434	1 573-1 773
CaF ₂ -30 mol%NaF	3.243	0.548	1 423-1 573
CaF ₂ -50 mol%NaF	3.073	0.548	1 323-1 503
CaF ₂ -75 mol%NaF	2.941	0.606	1 173-1 323
NaF	2.769	0.646	1 273-1 473
CaF ₂ -50 mol%LiF	3.088	0.520	1 370-1 573
LiF	2.301	0.454	1 171-1 375
CaF ₂ -13.4 mol%CaO	3.300	0.436	1 723-1 853
CaF ₂ -19.7 mol%CaO	3.329	0.445	1 723-1 858
CaF ₂ -25.8 mol%CaO	3.085	0.300	1 723-1 833

3. 実験結果

本実験では、CaF₂-MgF₂、CaF₂-BaF₂、CaF₂-SrF₂、CaF₂-NaF および CaF₂-LiF 系について測定を行つた。CaF₂-CaO 系については、前報²⁾ の結果を用いた。

各々の 2 元系融体の密度は、Table 2 に示す温度式で表される。これら 2 元系融体の密度はすべて負の温度係

Table 3. Surface tensions of CaF₂-based binary melts.

System	$\gamma = a - b \times 10^{-2} T$ (dyn/cm)		Temperature range (°K)
	a	b	
CaF ₂	459.0	9.56	1 724-1 859
CaF ₂ -10 mol%MgF ₂	437.1	8.61	1 681-1 848
CaF ₂ -30 mol%MgF ₂	442.7	9.66	1 681-1 851
CaF ₂ -50 mol%MgF ₂	389.2	7.44	1 673-1 853
CaF ₂ -60 mol%MgF ₂	374.4	7.07	1 687-1 848
CaF ₂ -80 mol%MgF ₂	345.9	6.05	1 681-1 854
MgF ₂	304.5	4.85	1 683-1 856
CaF ₂ -25 mol%BaF ₂	433.7	9.51	1 577-1 772
CaF ₂ -50 mol%BaF ₂	407.7	9.29	1 415-1 578
CaF ₂ -75 mol%BaF ₂	399.0	9.45	1 477-1 674
BaF ₂	372.9	8.68	1 656-1 809
CaF ₂ -50 mol%SrF ₂	424.1	8.30	1 681-1 827
SrF ₂	427.4	9.16	1 722-1 827
CaF ₂ -10 mol%NaF	437.6	9.80	1 616-1 746
CaF ₂ -30 mol%NaF	377.9	9.07	1 462-1 567
CaF ₂ -50 mol%NaF	355.6	9.79	1 327-1 484
CaF ₂ -75 mol%NaF	333.9	9.97	1 187-1 379
NaF	325.6	11.2	1 326-1 470
CaF ₂ -50 mol%LiF	398.2	9.65	1 378-1 579
LiF	336.3	9.44	1 193-1 389
CaF ₂ -13.4 mol%CaO	482.1	10.4	1 735-1 848
CaF ₂ -19.7 mol%CaO	473.6	9.28	1 744-1 870
CaF ₂ -25.8 mol%CaO	384.0	4.15	1 738-1 863

数を有していた。

各々の 2 元系融体の表面張力は、Table 3 に示す温度式で表される。これら 2 元系融体の表面張力は、温度上昇とともに低下した。

4. 考 察

4.1 2 元系混合融体の分子容の変化

ある温度における 2 元系混合融体の分子容 V_M は次式で与えられる。

$$V_M = \frac{1}{\rho} (M_1 x_1 + M_2 x_2) \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 V_M : 分子容

ρ : 融体の密度

M_1, M_2 : 純成分 1, 2 の分子量

x_1, x_2 : 純成分 1, 2 のモル分率

一般に、理想溶液の場合、混合による体積変化 ΔV_M は零であるが、非理想溶液の場合、 ΔV_M は必ずしも零ではなく、次式で与えられるような体積変化を生ずる。

$$\Delta V_M = V_M - (V_{M1}^0 x_1 + V_{M2}^0 x_2) \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 V_{M1}^0, V_{M2}^0 は、純成分 1, 2 の分子容である。

CaF₂ を含む 2 元系混合融体の 1550°C の密度の値から計算した分子容の組成に対する変化を Fig. 1 に示す。CaF₂-BaF₂, CaF₂-SrF₂, CaF₂-NaF, CaF₂-CaO および CaF₂-LiF 系融体については、分子容は組成に対して直線的に変化する。このような挙動は、アルカリ金

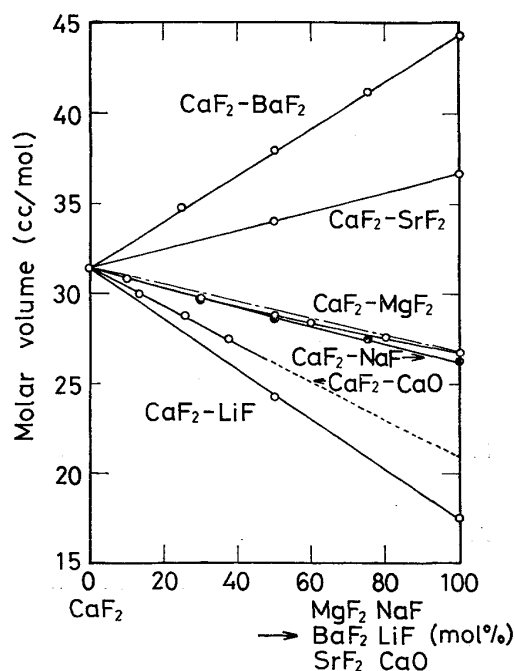


Fig. 1. Molar volumes of molten CaF₂-MgF₂, CaF₂-BaF₂, CaF₂-SrF₂, CaF₂-NaF, CaF₂-LiF and CaF₂-CaO systems at 1550°C.

属、アルカリ土類金属ハライド混合塩（例えば、LiF-KF³⁾, LiF-MgF₂⁴⁾, CaF₂-Na₃AlF₆⁵⁾ 系など）において広く認められ、分子容の加成性が成り立ち、混合の際の体積変化がないことから、これらの融体は理想溶液として取り扱えることを予想させる。

一方、CaF₂-MgF₂ 系融体では、Fig. 1 に示すように分子容は加成性からやや負に偏位し、他の 2 元系混合融体と異なる挙動を示す。すなわち、CaF₂-MgF₂ 系融体は混合することによって体積減少を生じ、理想溶液として取り扱えないことを示している。

そこで、CaF₂-MgF₂ 系融体を正則溶液であると仮定してみる。正則溶液については、分子容に関して次式が成り立つことが知られているので、この式の適用を試みた。

$$\Delta V_M = k x_1 x_2 \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 k は定数である。

CaF₂-MgF₂ 系融体における ΔV_M の変化を Fig. 2 に示す。適当な k を選んだ場合（ここでは $k = -0.71$ ）， ΔV_M の変化は、Fig. 2 において実線で示すように、本実験結果を測定誤差範囲で満足し、CaF₂-MgF₂ 系融体は、正則溶液として取り扱うことができると推定される。

また、一般的に、非理想溶液において、混合の際の体積変化に伴うエントロピー変化 ΔS_{vol} は近似的に次式⁶⁾で与えられる。

$$\Delta S_{vol} = \frac{\alpha}{\beta} \Delta V_M \quad \dots\dots\dots (4)$$

ここで α : 体膨脹率

β : 等温圧縮率

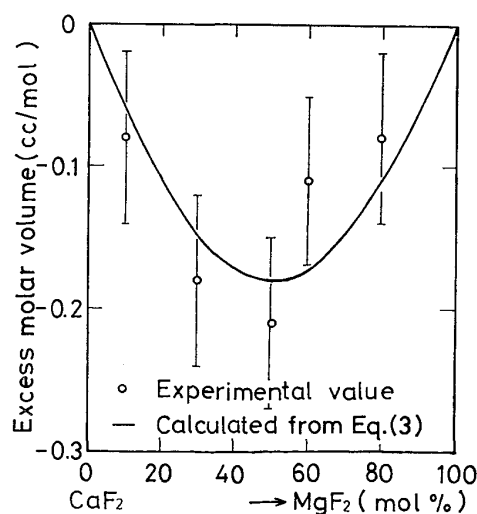


Fig. 2. Composition dependence of excess molar volume for molten CaF₂-MgF₂ system at 1550°C.

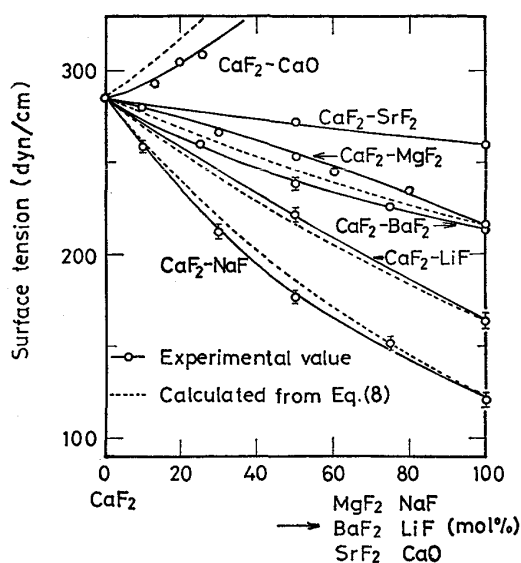


Fig. 3. Surface tensions of molten $\text{CaF}_2\text{-MgF}_2$, $\text{CaF}_2\text{-BaF}_2$, $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2$, $\text{CaF}_2\text{-NaF}$, $\text{CaF}_2\text{-LiF}$ and $\text{CaF}_2\text{-CaO}$ systems at 1550°C .

さらに、体積変化に伴うエンタルピー変化(混合熱) ΔH_{vol} は次式⁹⁾で与えられる。

$$\Delta H_{\text{vol}} = T \left(\frac{\alpha}{\beta} \right) \Delta V_M \quad \dots\dots\dots (5)$$

ここで、 T は絶対温度である。(5)式を $\text{CaF}_2\text{-MgF}_2$ 系融体について適用してみる。前報¹⁾に示した CaF_2 と MgF_2 の α , β の平均値を用いて、 $\text{CaF}_2\text{-50 mol\% MgF}_2$ の場合の ΔV_M の値を(5)式に代入すると ΔH_{vol} は約 -0.2 kcal/mol となる。

4.2 2 元系混合融体の表面張力の変化

CaF_2 を含む 2 元系混合融体の 1550°C における表面張力の組成に対する変化を Fig. 3 (実線) に示す。

これらの系について理想溶液を仮定した場合の GUGGENHEIM の式⁷⁾を適用した。理想溶液についての GUGGENHEIM の式は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} \gamma &= \gamma_1^0 + \frac{kT}{a} \ln \frac{x_1'}{x_1} \\ &= \gamma_2^0 + \frac{kT}{a} \ln \frac{x_2'}{x_2} \quad \dots\dots\dots (6) \end{aligned}$$

ここで、 γ : 混合融体の表面張力

γ_1^0, γ_2^0 : 純成分 1, 2 の表面張力

x_1', x_2' : 表面層における純成分 1, 2 のモル分率

a : 1 分子当りの平均表面積

k : ボルツマン定数

T : 絶対温度

a は、次式のように、純成分の分子容から計算される。

$$a = x_1 \left(\frac{V_{M1}^0}{N} \right)^{2/3} + x_2 \left(\frac{V_{M2}^0}{N} \right)^{2/3} \quad \dots\dots\dots (7)$$

ここで、 N はアボガドロ数である。

(6)式において、表面濃度 x_1', x_2' を消去すると次式のように変形される。この式から表面張力を計算することができる。

$$\exp \left(-\frac{\gamma a}{kT} \right) = x_1 \exp \left(-\frac{\gamma_1^0 a}{kT} \right) + x_2 \exp \left(-\frac{\gamma_2^0 a}{kT} \right) \quad \dots\dots\dots (8)$$

Fig. 3 における破線は(8)式による計算結果を示す。 $\text{CaF}_2\text{-CaO}$, $\text{CaF}_2\text{-BaF}_2$ および $\text{CaF}_2\text{-NaF}$ 系融体では、表面張力の実験値は、(8)式による計算値より低値を与える。このような挙動は錯イオンの形成の傾向をもたないアルカリハライド混合塩(例えば、 $\text{LiF-KF}^{3)8)}$, $\text{NaF-KF}^{6)}$ など)において広く見られ、これらの融体は、ほぼ理想溶液に近い挙動を示している。 $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2$ 系融体では、表面張力の実験値と(8)式による計算値は、ほとんど差がなく、表面張力は組成に対してほとんど直線的に変化していることがわかる。これは、純成分 CaF_2 と SrF_2 の表面張力の差が小さいためであると考えられる。一般に、2つの純成分の表面張力の差が小さい系については理想溶液の場合の GUGGENHEIM の式が適用できると言われている⁹⁾が、 $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2$ 系は、これに当てはまり、この系は表面張力の変化からも理想溶液であると言える。

一方、 $\text{CaF}_2\text{-MgF}_2$, $\text{CaF}_2\text{-LiF}$ 系融体では、表面張力の実験値は、(8)式による計算値に対して若干高値を与え、これらの2つの系は、表面張力について、他の系とは異なる挙動を示す。

以上のように、 $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2$ 系を除く他の系については表面張力の実験値は理想溶液を仮定した GUGGENHEIM の式を満たさない。そこで、これらの系について、正則溶液の場合の GUGGENHEIM の式⁷⁾の適用を試みた。GUGGENHEIM は、擬格子モデルを用いて混合系の表面張力が次式で表されることを示した。

$$\begin{aligned} \gamma &= \gamma_1^0 + \frac{kT}{a} \ln \frac{x_1'}{x_1} + l(x_2'^2 - x_2^2) \frac{\omega}{a} - m x_2^2 \frac{\omega}{a} \\ &= \gamma_2^0 + \frac{kT}{a} \ln \frac{x_2'}{x_2} + l(x_1'^2 - x_1^2) \frac{\omega}{a} - m x_1^2 \frac{\omega}{a} \quad \dots\dots\dots (9) \end{aligned}$$

ここで、 ω は、混合熱を ΔH_M とすれば、 $\omega = \Delta H_M / x_1 x_2$ と表される混合の際の交換エネルギーである。また、 l , m は、 $l + 2m = 1$ の関係を満足する配位数に関連した変数である。

さらに GUGGENHEIM は x' と x の差が小さいとして, (9) 式の ω に関する項について x' を x と置いて, (9) 式を次のように近似した.

$$\begin{aligned}\gamma &= \gamma_1^0 + \frac{kT}{a} \ln \frac{x_1'}{x_1} - m x_2^2 \frac{\omega}{a} \\ &= \gamma_2^0 + \frac{kT}{a} \ln \frac{x_2'}{x_2} - m x_1^2 \frac{\omega}{a} \dots \dots \dots (10)\end{aligned}$$

(10) 式において x' を消去すると次のようになる.

$$\begin{aligned}\exp\left(-\frac{\gamma a}{kT}\right) &= x_1 \exp\left(-\frac{\gamma_1^0 a}{kT}\right) \exp\left(\frac{m x_2^2 \omega}{kT}\right) \\ &+ x_2 \exp\left(-\frac{\gamma_2^0 a}{kT}\right) \exp\left(\frac{m x_1^2 \omega}{kT}\right) \dots (11)\end{aligned}$$

(11) 式を適用する場合, x と x' の関係を知る必要がある. 表面濃度 x' を計算するには (6) 式を次のように変形すればよい.

$$\begin{aligned}x_1' &= x_1 \exp\left\{\frac{a(\gamma - \gamma_1^0)}{kT}\right\} \\ x_2' &= x_2 \exp\left\{\frac{a(\gamma - \gamma_2^0)}{kT}\right\} \dots \dots \dots (12)\end{aligned}$$

また, 表面濃度とバルク濃度が等しい場合, 本来, 混合系の表面張力においても, 分子容と同様に加成性が成り立つと考える. しかし, 実際には, 混合系においては, 表面張力は加成性から偏位する. これは, 純成分の表面張力の大小に従って, 表面濃度とバルク濃度に差が生じたためであると考えれば, 混合系における表面濃度は純成分の表面張力 γ_1^0, γ_2^0 と実測された混合系の表面張力 γ_{exp} から, 次式に従って計算することができる.

$$x_1' = \frac{\gamma_{\text{exp}} - \gamma_2^0}{\gamma_1^0 - \gamma_2^0} \quad x_2' = \frac{\gamma_{\text{exp}} - \gamma_1^0}{\gamma_2^0 - \gamma_1^0} \dots \dots (13)$$

6つの系の 1550°C における CaF₂ のバルク濃度と表面濃度の関係を Fig. 4 に示す. Fig. 4 において, (12) 式による計算値を黒丸で, (13) 式による計算値を白丸で示す. 破線は表面とバルク濃度が等しい場合である. CaF₂-SrF₂ 系 (Fig. 4(a)) では, 2つの計算結果から表面とバルク濃度はほとんど差がないことがわかる. CaF₂-MgF₂ 系 (Fig. 4(b)), CaF₂-LiF 系 (Fig. 4(c)) では, 2つの計算結果の間にはかなりの相違がみられる. また, これらの系では, 表面張力の実験値が (8) 式による計算値より高値を与え, 他の系とは異なる挙動をすることを考慮に入ると, CaF₂ の表面濃度はバルク濃度に近いと考えられる. CaF₂-NaF 系 (Fig. 4(d)) CaF₂-BaF₂ 系 (Fig. 4(e)), CaF₂-CaO 系 (Fig. 4(f)) では, 2つの計算結果は, ほぼ一致していて, 表面張力のより小さい純成分が表面に過剰に存在すると考

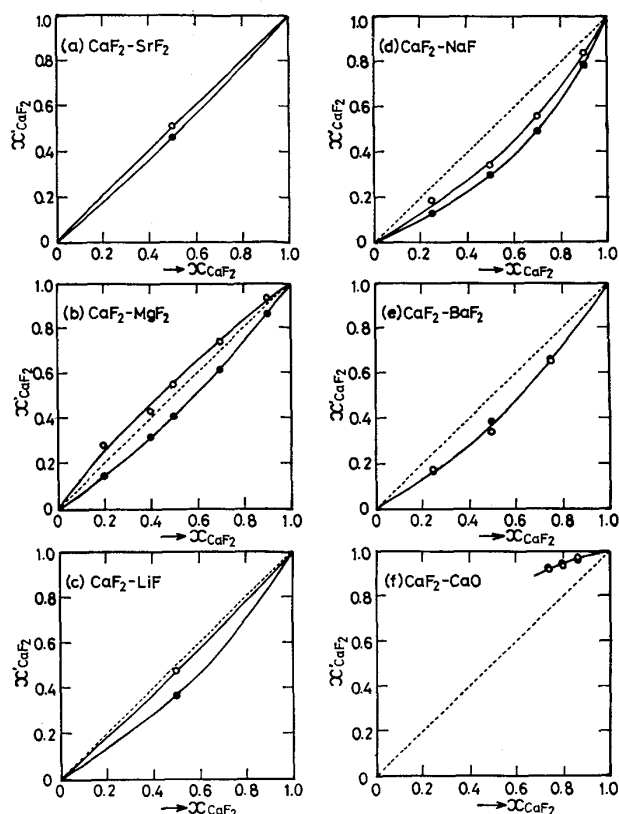


Fig. 4. Relation between mole fractions of CaF₂ in the bulk phase and those in the surface layer for molten CaF₂-SrF₂, CaF₂-MgF₂, CaF₂-LiF, CaF₂-NaF, CaF₂-BaF₂ and CaF₂-CaO systems at 1550°C
○ Calculated from Eq. (13) • Calculated from Eq. (12)

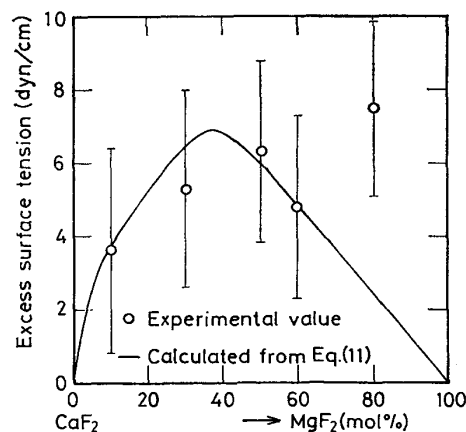


Fig. 5. Composition dependence of excess surface tension for molten CaF₂-MgF₂ system at 1550°C.

えられる.

以上のことから, CaF₂-MgF₂, CaF₂-LiF 系については x' と x の差は小さいとして, これらの系について (11) 式の適用を試みた.

まず、1550°C での表面張力の実験値と (8) 式による計算値の差を 4γ とする。CaF₂-MgF₂ 系について、この 4γ の組成に対する変化を Fig. 5 (白丸) で示す。(11)式を用いる場合、 l 、 m と ω の値を決める必要がある。そこで、CaF₂ の l は、この固体イオン結晶がホタル石型構造であるということを考え、CaF₂ 結晶における全配位数と (111) 面の配位数の比で $l = 0$ とした。CaF₂ の m は、CaF₂ 結晶における全配位数と (111) 面より 1 原子層上面および下面の配位数の比で $m = \frac{1}{2}$ とした。MgF₂ の場合、この固体イオン結晶がルチル型構造であることから、CaF₂ の場合と同様に、 $l = \frac{2}{3}$ 、 $m = \frac{1}{6}$ とした。そして、混合系における l 、 m は、組成に対して 1 次関数的に変化すると仮定した。ここで、 l と m は、表面に関するパラメータであるから、 l と m は、表面濃度に対して一次関数的に変化すると考えられるが、CaF₂-MgF₂ 系や CaF₂-LiF 系では表面濃度とバルク濃度の差が小さいと考えられるので、単純に、混合系での l と m は、次式に従って計算した。

$$l = l_1 x_1 + l_2 x_2 \quad m = m_1 x_1 + m_2 x_2 \dots \dots \dots (14)$$

ここで、 l_1, m_1, l_2, m_2 は、純成分 1, 2 の l と m の値である。

CaF₂-MgF₂ 系に関する混合熱の報告はないが、KOJIMA ら¹⁰がこの系の CaF₂ の活量係数 γ を求めている。一般に、正則溶液について準化学的方法により 2 元溶液の活量係数を求めると成分 i に関して次式が得られる¹¹⁾。

$$\ln \gamma_i = \frac{(1-x_i)^2 \omega}{RT} \quad (i=1, 2) \dots \dots \dots (15)$$

ここで、 γ_i : 成分 i の活量係数

ω : 混合の際の交換エネルギー

R : 気体定数

(15) 式に従って、KOJIMA ら¹⁰の活量係数から計算した ω の値は、-1.3 kcal/mol となつた。これは、4.1 節で示した混合の際の体積変化に伴う混合熱 ΔH_{vol} より計算した ω の値 (約 -0.8 kcal/mol) とほぼ一致している。このことから、CaF₂-MgF₂ 系融体における混合熱は、混合の際の体積変化に起因していると考えられる。

このようにして求めた m と ω の値を (11) 式に代入して混合融体の表面張力を計算し、この値と (8) 式による計算値との差の組成に対する変化を Fig. 5 の実線で示した。GUGGENHEIM の正則溶液理論による計算値から求めた 4γ と実験値から求めた 4γ は、CaF₂-80 mol% MgF₂ を除いてよい一致を示した。Fig. 5 の結果から、CaF₂-MgF₂ 系融体は、表面張力の測定結果からも、正

則溶液として取り扱うことができると考えられる。

CaF₂-LiF 系については、LiF の固体イオン結晶が NaCl 型構造であることを考え、LiF の l 、 m をそれぞれ $2/3$ 、 $1/6$ とし、(14) 式に従って、混合系の l 、 m を決定した。この系の混合熱は、KLEPPA ら¹²⁾が 1081°C の場合について報告しているので、この混合熱のデータから ω を計算すると -1.30 kcal/mol となつた。この m 、 ω の値を (11) 式に代入して計算すると、CaF₂-50 mol% LiF の 1550°C の表面張力は 222.5 dyn/cm となり実験値 (222.3 dyn/cm) と非常によい一致を示した。従って、CaF₂-LiF 系融体は、表面張力の測定結果からは、正則溶液として取り扱うことができると考えられる。

他の 3 つの系については、Fig. 4(d), (e), (f) からわかるように表面とバルク濃度の差が大きいので、(11) 式は適用できない。CaF₂-NaF, CaF₂-BaF₂, CaF₂-CaO 系については、(9) 式の適用を試みた。CaF₂-BaF₂ 系では、CaF₂ と BaF₂ の固体イオン結晶がともにホタル石型構造であるから、この混合系においては、 $l = 0$ 、 $m = 1/2$ となり、(9) 式の変形である (11) 式から表面張力は計算される。CaF₂-NaF と CaF₂-CaO 系については、NaF と CaO の固体イオン結晶が NaCl 型構造であるので、上述の CaF₂-LiF 系の場合と同様に (14) 式から l と m を決定した。ただし、この場合、表面濃度とバルク濃度の差が大きいので、(12) 式により求めた表面濃度をバルク濃度の代りに用いて計算した。

これら 3 つの系の ω に関しては、CaF₂-NaF 系では、KLEPPA ら¹²⁾ のデータを用いて、 $\omega = -4.68$ kcal/mol とした。CaF₂-BaF₂ 系については、KOJIMA ら¹⁰の凝固点降下法による活量のデータと (15) 式から、 $\omega = 1.3$ kcal/mol を得た。CaF₂-CaO 系については、MUKERJI¹³⁾の状態図の液相温度から求めた CaF₂ の活量係数と (15) 式を用いて、 $\omega = 12$ kcal/mol を得た。一方、HAWKINS ら¹⁴⁾によつて報告された CaF₂ と CaO の活量係数から次式¹¹⁾を用いて $\omega = 4.4$ kcal/mol を得た。

$$\omega = \frac{RT}{x_1 x_2} (x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2) \dots \dots \dots (16)$$

このように、CaF₂-CaO 系では異なる ω の値が計算されたので、各々について計算を行つた。

以上のようにして求めた l 、 m 、 ω を (9) 式に代入して混合融体の 1550°C での表面張力を計算し、これらの値と (8) 式による計算値との差の組成に対する変化を Fig. 6, 7, 8, の実線で示す。Fig. 6 は CaF₂-NaF 系、Fig. 7 は CaF₂-BaF₂ 系、Fig. 8 は CaF₂-CaO 系の場合を示す。図中、白丸は表面張力の実験値と (8) 式による計算値の差の組成に対する変化を示す。CaF₂-

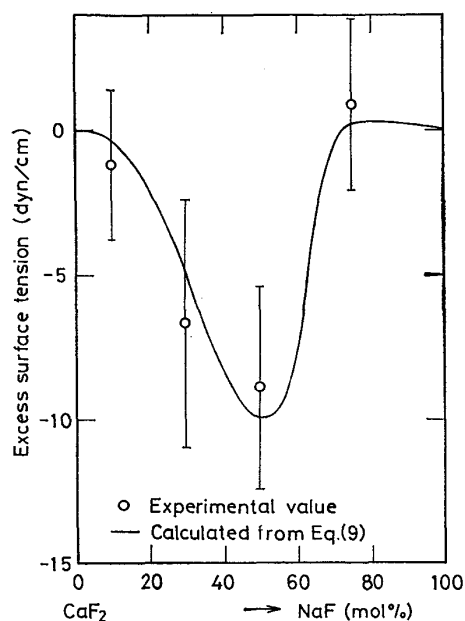


Fig. 6. Composition dependence of excess surface tension for molten CaF₂-NaF system at 1550°C.

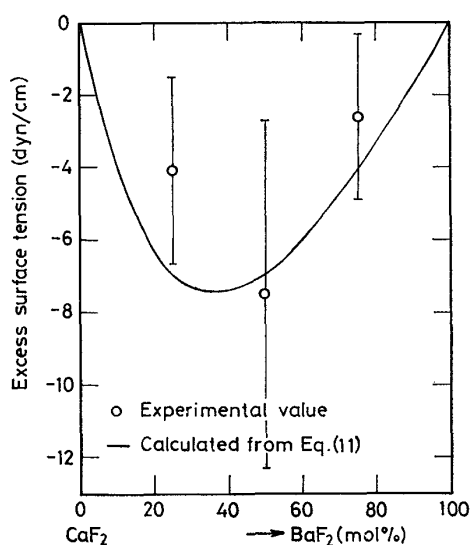


Fig. 7. Composition dependence of excess surface tension for molten CaF₂-BaF₂ system at 1550°C.

CaO 系融体については、 $\omega = 12 \text{ kcal/mol}$ の場合、よい一致を示す。これら 3 つの系は、表面張力の測定結果からは、正則溶液として取り扱うことができると推察される。

これらの結果から、CaF₂-SrF₂ 系融体を除く 5 つの系については、GUGGENHEIM の正則溶液理論が適用でき、正則溶液として取り扱うことができると考えられる。

4.3 2 元系混合融体の表面張力と分子容の関係

著者らは前報¹⁾において、液体における表面構造が固体における結晶構造と関連していると考え、純ふつ化物

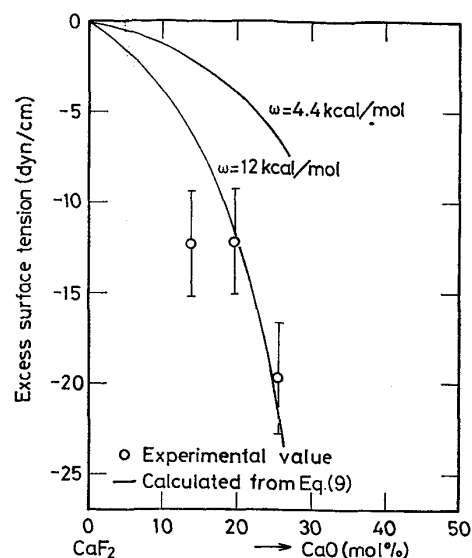


Fig. 8. Composition dependence of excess surface tension for molten CaF₂-CaO system at 1550°C.

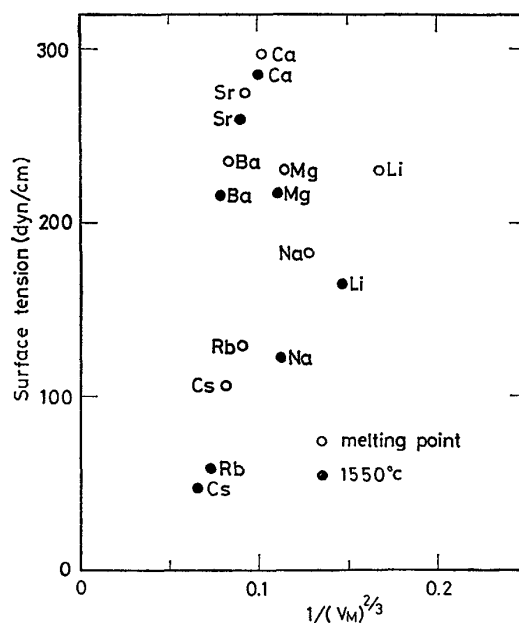


Fig. 9. Relation between surface tension and molar volume for fluoride melts.

において表面張力と分子容にある対応関係があることを示した。今、純ふつ化物について結晶構造を考えない場合の単位面積当たりのふつ素イオンの数、すなわち分子容の $2/3$ 乗の逆数と表面張力の関係を、各融体の融点と 1550°C について示したのが、Fig. 9 である。ここで取り上げたすべての純ふつ化物については相関関係は必ずしも認められないが、アルカリ土類金属ふつ化物 (Ca₂F, SrF₂, BaF₂) で、ある直線関係があり、アルカリ金属フッ化物 (LiF, NaF, RbF, CsF) でまたある直線関係

がある。ここで注目すべき事は、 CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 は固体イオン結晶がホタル石型構造を取り、アルカリ金属ふつ化物は NaCl 型構造を取るという事である。そして、1点だけ他と離れている MgF_2 はルチル型構造を取る。

Fig. 9 から、純ふつ化物の表面張力と分子容の関係が、固体イオン結晶構造によつて3つに分類できると考えられ、この結晶構造を吟味したパラメータ、すなわち構造因子 K を表面張力と分子容の関数に導入した。

NaCl 型、ホタル石型、ルチル型構造の単位胞を Fig. 10 (上段) に示す。ここで、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すなわちへき開面 (最稠密面) であるとするれば Fig. 10 (下段) のように NaCl 型では (100) 面、ホタル石型では (111) 面、ルチル型では (110) 面となる。さらに、これらの面に存在する陰

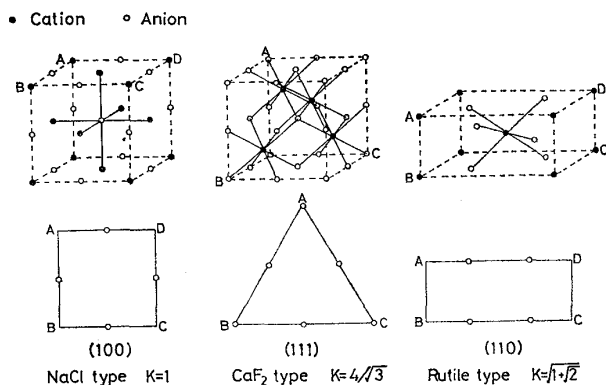


Fig. 10. Schematic diagram of NaCl , CaF_2 and Rutile type crystal structure.

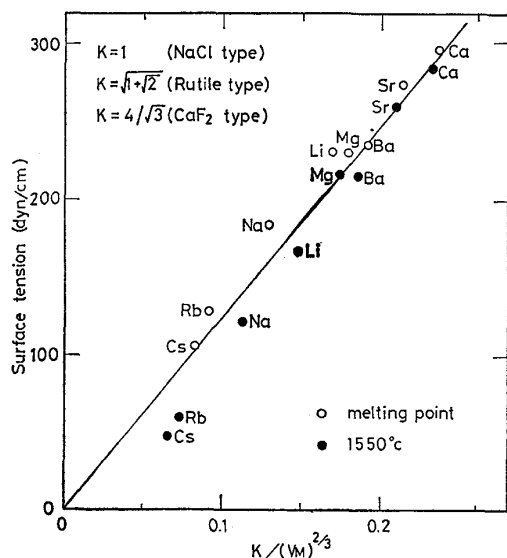


Fig. 11. Relation between surface tension and molar volume for fluoride melts, under the consideration of surface structure.

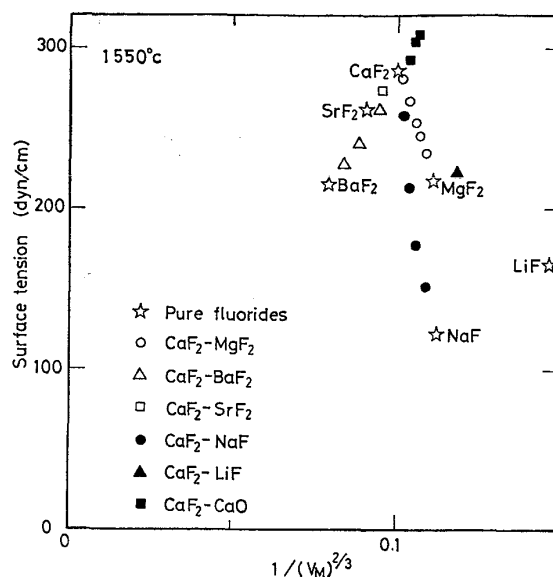


Fig. 12. Relation between surface tension and molar volume for CaF_2 -based binary melts.

イオン (この場合、ふつ素イオン) の数を考え、 NaCl 型の場合の単位面積当たりの陰イオンの数を $K=1$ とすると、ホタル石型で $\frac{4}{\sqrt{3}}$, ルチル型で $\sqrt{1+\sqrt{2}}$ となり、各結晶構造についての単位面積当たりのふつ素イオンの数に相当するものは $K/V_M^{2/3}$ として表すことができる。

各融体の融点と 1550°C での $K/V_M^{2/3}$ と表面張力の関係を Fig. 11 に示す。各融体の融点と著者らの測定した最高温度である 1550°C の温度範囲内で、 $K/V_M^{2/3}$ と表面張力の関係は、1つの線上で整理される。

同様な考えを2元系混合融体について拡張し適用した。今、融体が特定の構造を有していないとして、表面張力と $1/V_M^{2/3}$ の関係を 1550°C で示したのが Fig. 12 である。ここで、混合融体の分子容は、 $\text{CaF}_2\text{-MgF}_2$ 系では加成性から少し負に偏差するが他の系は加成性が成り立つので、すべての系について純成分の分子容から、混合系では加成性が成り立つとして計算して求めた。Fig. 12 から、各々の系では、ある直線関係があるが、全体として相関関係がないことがわかる。そこで、上述の構造因子 K を混合系の場合にも導入した。

混合系での各組成における K は次式から計算する。

$$K_{\text{mix}} = K_1 x_1 + K_2 x_2 \quad \dots \dots \dots (17)$$

ここで、 K_{mix} と K_1, K_2 は、それぞれ混合系と純成分 1, 2 の構造因子である。また、 CaO については、 CaO が NaCl 型構造を取り、さらに、電荷を考えて K は 4 とした。このような K を導入して、混合系の表面張

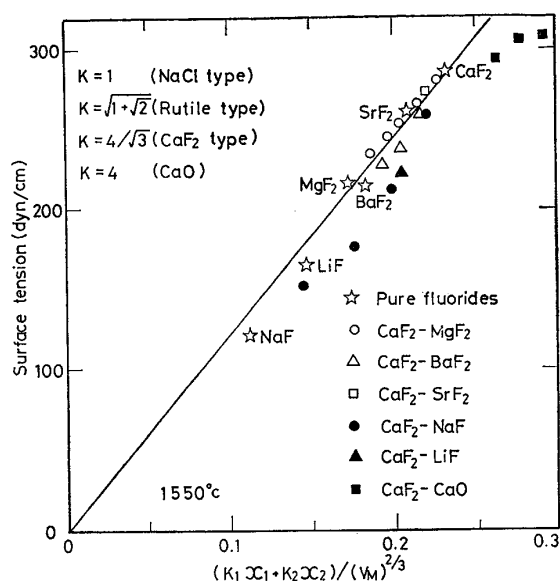


Fig. 13. Relation between surface tension and molar volume for CaF₂-based binary melts, under the consideration of surface structure.

力と $K/V_M^{2/3}$ の関係を Fig. 13 に示す。CaF₂-(MgF₂, BaF₂, SrF₂) 系では直線関係があるが、CaF₂-(CaO, NaF, LiF) 系では、大きくずれている。

そこで、著者らは、 K の決定に問題があると考えた。すなわち、 K は表面の構造を吟味した結果、導出されたパラメータであるから、 K は (17) 式で計算するより次式で計算する方が妥当であると考えた。

$$K_{\text{mix}} = K_1 x_1' + K_2 x_2' \dots \dots \dots (18)$$

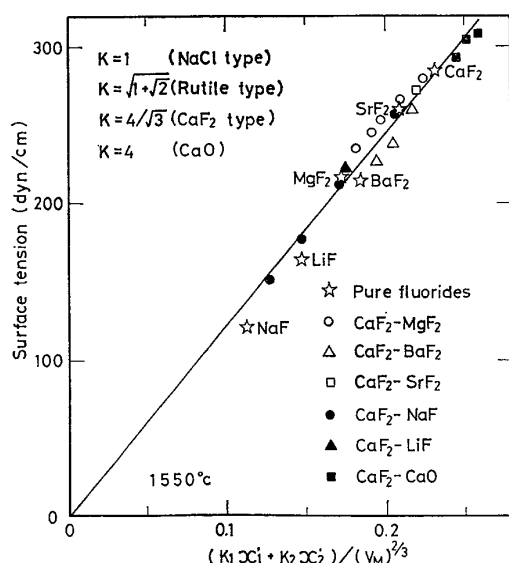


Fig. 14. Relation between surface tension and molar volume for CaF₂-based binary melts, under the consideration of surface structure and surface concentration.

ここで、 x_1', x_2' は純成分 1, 2 の表面濃度である、各系の表面濃度はすでに Fig. 4 に示した。今、表面濃度は、理想溶液についての GUGGENHEIM の式からの計算値 (12) 式で近似できると考え、(18) 式と (12) 式から K を計算した。

この K の値を用いて、2 元系混合融体における 1550 °C での表面張力と $K/V_M^{2/3}$ の関係を Fig. 14 に示す。これから明らかなように、これら 6 つの系について表面張力と混合系の分子容から計算される単位面積当たりのふつ素イオンの数 ($K/V_M^{2/3}$) との関係は 1 つの線上で整理することができた。この結果は、2 元系混合融体についても、表面張力は、表面濃度を考慮に入れると、単位面積当たりのふつ素イオンの数で整理できることを示している。すなわち、2 元系混合融体においても、表面張力は融体表面におけるふつ素イオンの充填度に大きく依存していると考えられる。

5. 結 論

CaF₂-(MgF₂, BaF₂, SrF₂, NaF, LiF, CaO) の 6 種類の 2 元系混合融体の密度と表面張力を精度よく測定した。得られた結果を要約すると次のごとくである。

(1) CaF₂-MgF₂ 系融体では、分子容は、加成性から負に偏する。他の 5 つの系では、分子容の加成性が成り立つ。

(2) CaF₂-SrF₂ 系融体では、表面張力は、理想溶液を仮定した GUGGENHEIM の式による計算値と一致するが、CaF₂-MgF₂, CaF₂-LiF 系融体では、表面張力は、その計算値より若干高値を与え、CaF₂-BaF₂, CaF₂-NaF, CaF₂-CaO 系融体では、その計算値より低値を与える。

(3) CaF₂-SrF₂ 系融体を除く 5 つの系では、表面張力に関して正則溶液を仮定した GUGGENHEIM の式が適用できる。

(4) 2 元系混合融体の表面張力と分子容の関係から 2 元系混合融体の表面張力は、融体表面におけるふつ素イオンの充填度に大きく依存することが推察された。

最後に、本研究に有益な助言を与えられた大阪大学飯田孝道博士に深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) 荻野和巳, 原 茂太: 鉄と鋼, 64 (1978) 5, p. 523
- 2) 荻野和巳, 原 茂太: 鉄と鋼, 63 (1977) 13, p. 2141
- 3) 内山洋司, 河村和孝: 第 11 回溶融塩化学討論会, 1977, 10 月, p. 107
- 4) 金井俊治, 谷内研太郎: 第 11 回溶融塩化学討論

- 会, 1977, 10 月, p. 109
- 5) 荻野和巳, 原 茂太: 特殊精錬部会資料 (特殊 4-24) 1976, 6 月
- 6) A. F. CRAWLEY: International Metallurgical Rev. 19 (1974) p. 32
- 7) E. A. GUGGENHEIM: Trans. Faraday Soc., 41 (1945), p. 150, "Mixtures." (1952) p. 177 [The Clarendon Press.]
- 8) G. J. JANZ, G. L. GARDNER, U KREBS, and R. P. T. TOMKINS: J. Phys. Chem. Ref. Data 3 (1974) 1, p. 44, p. 59
- 9) K. GRJOTHEIM, J. L. HOLM, B. LILLEBUEN, and H. A. ØYE: Acta Chem. Scand. 26 (1972) p. 2050
- 10) H. KOJIMA and C. R. MASSON: Can. J. Chem. 47 (1969) p. 4221
- 11) L. S. DARKEN and R. W. GURRY: "Physical Chemistry of Metals" (1953) p. 265, p. 268 [McGraw-Hill]
- 12) O. J. KLEPPA and K. C. HONG: J. Phys. Chem. 78 (1974) 15 p. 1478
- 13) J. MUKERJI: Mem. Sci. Rev. Met. 11 (1963) p. 785
- 14) R. J. HAWKINS, S. G. MEHERALI and M. W. DAVIES: JISI (1971) 8 p. 646
-