

MgF₂-CaF₂ 系の固体および液体のモル体積

白石 裕* 渡辺 俊六*

On the Molar Volume of the MgF₂-CaF₂ Binary System in Solid and Liquid States.
By Yutaka SHIRAISHI and Shunroku WATANABE

The density of the molten MgF₂-CaF₂ system was measured by the Archimedean method with two bobs. In addition, the linear thermal expansivity in the solid state was measured by an improved sessile drop method which consists of an arrangement to observe it from three directions. The density in the solid state was obtained from the expansivity and the density which was measured at room temperature.

The eutectic temperature of this system is considerably lower than the melting point of the pure components, about 270°C lower than the melting point of MgF₂ and about 430°C lower than that of CaF₂. It is rather difficult, therefore, to discuss the change in volume with composition under isothermal conditions in which only the liquid exists. This is due to the fact that the gap between the above temperature and the liquidus temperature also varies greatly with composition. Thus, it is proposed that the true effect of composition can be observed along a temperature contour directly related to the liquidus curve.

It is difficult to define the volume change upon fusion in the case of a solid-liquid mixture due to the presence of the two, coexisting phases. According to the experimental results, the volume change upon fusion can be reasonably defined by extrapolating the liquid volume to the eutectic temperature and comparing this with the solid volume.

(Received June 7, 1978)

1. 緒 言

金属を溶解する場合、金属を雰囲気から遮断し、また精錬効果を期待するためフラックスで熔融金属表面を覆うことが多い。このためフラックスは、熔融時には金属に良く濡れる必要があるが凝固後は铸塊から容易に剝離し铸塊に残留しないことが望ましい。铸塊からの剝離性を支配する物性的な主要因はフラックスと金属における融解時（凝固時）の体積変化、固体の膨張率の差などであると考えられる。このような剝離性に注目した研究は従来あまり報告されていないが、金属およびアルカリハライドなどについては、融解機構、液体の空孔模型などとの関係で興味をもたれ、融解時の体積変化が測定されている¹⁾。しかし、アルカリ土類金属のハライドとくにフッ化物では全く測定がされておらず、鉄鋼製錬とくにエレクトロスラグ再溶解のフラックスとして重要な CaF₂, MgF₂ に関して何等かの推定を行うことも困難である。

本報では、CaF₂, MgF₂ の実用上の重要さと関連し、また F⁻ イオンを共通とする融体中における Ca²⁺ と Mg²⁺ イオンの挙動の比較のため、さらに混合系における融解時の体積変化をどのように評価するかという問題等に寄与するため MgF₂-CaF₂ 系の液体の密度および固体の膨張率を測定し、融解時の体積変化を求めた。

2. 実 験

2.1 熔融 MgF₂-CaF₂ 系の密度測定

密度の測定は体積の異なる2つの重錘に働く浮力の差を求め、それを重錘の体積差で割って密度を求める、いわゆる二球アルキメデス法によった。重錘には10mmφと15mmφのPt・10% Rh球を、

選鉱製錬研究所研究報告 第762号 日本金属学会第81回大会(昭和52年10月)にて発表

* 東北大学選鉱製錬研究所

1) G.J. Janz: *Molten Salts Handbook*, (1967), 46, Academic Press.

吊線には $0.2\text{mm}\phi$ の Pt 線を用いた。測定容器として $44\text{mm}\phi \times 70\text{mm}h$ の Pt \cdot 10% Rh 製のつぼを用い、熔融時に $50\sim 55\text{ml}$ (つぼ中で約 35mm 深さ) となるように試薬特級の粉末状フッ化物を秤取し、測定前に熔融、攪拌した。試料の加熱、溶解には SiC 炉を用い、大気雰囲気中で測定を行った。SiC 炉は #11 シリコニット棒状発熱体を 14 本用い、 60mm 角の井桁に組み、中心にアルミナ反応管を通した。発熱体の上部 2 段、中部 4 段、下部 1 段をそれぞれ手動で独立に制御し、反応管内壁に沿った温度分布では $1550^\circ \pm 5^\circ\text{C}$ の範囲を 60mm 以上得ることができた。浮力の測定には島津製直示天秤 (秤量 200g , 感度 0.1mg) を用い、試料温度を約 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ の速さで昇降させ、重錘に働く浮力を連続測定した。

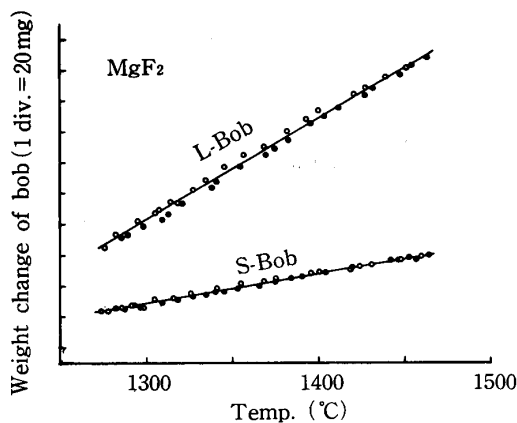


Fig. 1 Change of buoyancy with temperature.
●: Ascending temp., ○: Descending temp.

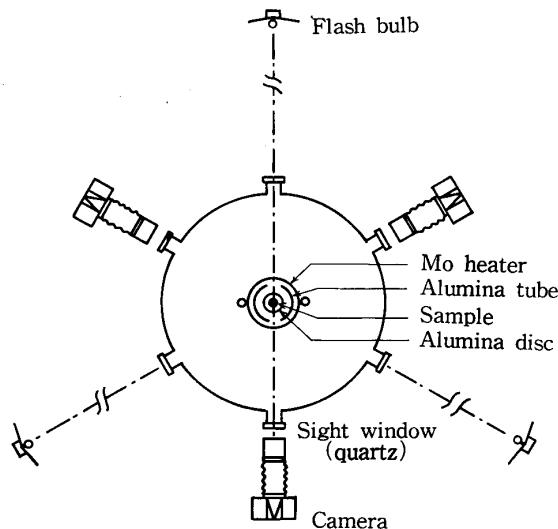


Fig. 2 Schematic sectional view of the experimental apparatus based on an improved sessile drop method.

連続浮力測定の一例として MgF_2 の結果を Fig. 1 に示す。浮力の測定には炉の加熱によって生じる上昇気流による揺ぎを伴う。炉の上部に吊線を通すだけの細孔をもつシールド板を置き、上昇気流の影響を低減したが、ときとして $\pm 1\text{mg}$ 程度の揺ぎが生じた。また温度調節の途中、昇降温速度が大き過ぎる ($> 4\sim 5^\circ\text{C}/\text{min}$) と、つぼに接した測温位置とつぼ中の融体間に温度差を生じ Fig. 1 のバラツキの要因となった。

なお、重錘は測定に先立って毎回水中で秤量し、容積の検定を行った。

2.2 $\text{MgF}_2\text{-CaF}_2$ 系の固相の膨張率の測定

固相における膨張率の測定は、静滴法と同様に、適当な台上に試料を静置し、その形状を 120° の等角度に配置した 3 台のカメラにより撮影する方法によった。装置の概要を Fig. 2 に示す。上下に 2 分割した Mo のバンドヒーターにより、Ar-10% H_2 の雰囲気下で試料を加熱した。試料位置における温度分布を改善する目的で、直径方向に切欠きをもつアルミナ管を 2 分割ヒーター内に挿入している。所定温度で、試料から約 1m の位置でフラッシュを閃光させ、分割ヒーターの間隙およびアルミナ管の切欠きを通して試料のシルエット像を撮影し、順次アルミナ管を回転して 3 方向からの像を撮影した。フラッシュおよびカメラはアンカーボルトで床に固定した台上に据え付けられており、その位置は常に一定している。試料位置は試料の置き方により多少変化するが、フラッシュ—試料—カメラの位置関係からみて、試料のシルエットは平行光線で得られるものと同等と考えて差支えない。カメラは 135mm 望遠レンズとペローズを組合せており、試料位置から約 550mm

離れたフィルム面上に、ほぼ 1.5 倍の像を得ている。写真の測長にはレスカ社製フォトパターンアナライザを用い、フィルム像を直接 $\pm 20\mu$ の精度で測定した。写真像の倍率は長さ既知の球または円筒を室温で毎回撮影し、それを規準としてフィルム毎に決定した。測温は試料上方 5mm の位

置に取付けた Pt/Pt·13%Rh 熱電対で行い、これに予め求めてある位置による温度の補正を施して試料温度とした。

測定試料は、熔融フッ化物を石英管で吸引採取した棒状試料を、800~900°C から炉冷、焼鈍したもので、外周より中心に向って伸びた細い針状結晶からなる多結晶体である。測定には棒状試料を適当な長さの円筒に切断し、アルミナ台上に直立させ、主として直径方向の伸びを測定した。固体試料の密度は、上述の測定によって得られた膨張率と、室温におけるアルキメデス法による密度測定値を用いて求めた。

3. 実験結果および考察

3.1 熔融 MgF₂-CaF₂ 系のモル体積

熔融 MgF₂-CaF₂ 系の密度の測定結果を Table 1 ならびに Fig. 3 に示す。Fig. 3 に見られるように測定温度領域の広い混合系では、密度と温度の関係は直線ではない。また、50MgF₂-50CaF₂ 組成* と 72MgF₂-28CaF₂ 組成の密度は図面上でたまたま重なってしまっている。図中 T_E, T_L で示した共晶温度、液相線温度は Fig. 4 に示した MgF₂-CaF₂ 系状態図のうち Rolin らの結果²⁾

Table 1 Density and thermal expansivity of molten MgF₂-CaF₂ system.

Composition (mol %)		Density (g/cm ³) at T°C					Temperature range (°C)	Thermal expansivity (deg ⁻¹)
MgF ₂	CaF ₂	1000	1100	1200	1300	1400		
100	0				2.451	2.407	1270-1460	4.667 × 10 ⁻³
72	28			2.555	2.508	2.463	1120-1420	5.152
50	50	2.639	2.598	2.554	2.508	(2.460)	970-1370	5.026
25	75			(2.619)	2.575	2.531	1220-1420	5.514
0	100					2.554	1440-1550	4.50

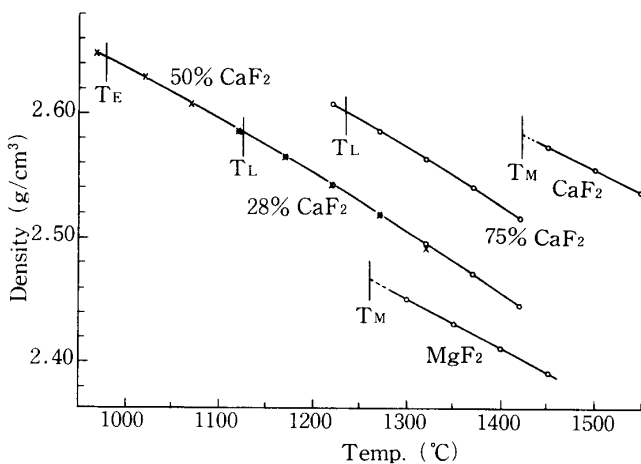


Fig. 3 Relation between density and temperature in molten MgF₂-CaF₂ system.
T_E: Eutectic temp., T_L: liquidus temp., T_M: Melting point.

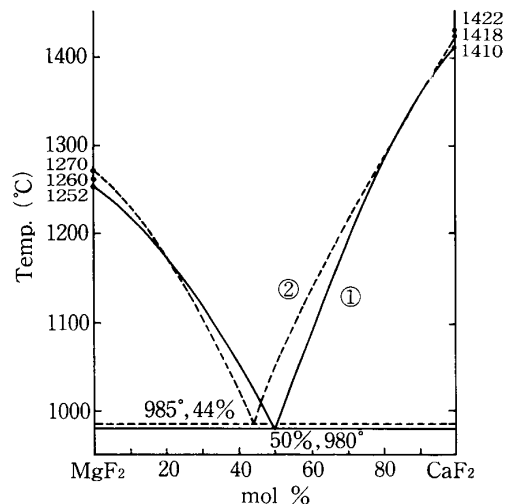


Fig. 4 Phase diagrams of MgF₂-CaF₂ system.
①: Rolin & Clausier (1967),
②: Barton, Bratcher & Grimes (1959).

* 以下、組成は mol % で示す。

2) M. Rolin & M. Clausier: Rev. Int. Hautes Temp. Refract., 4 (1967), 42.

を引用したものである。Fig. 3 よりモル体積を求め、温度に対して図示すると Fig. 5 のように今度では実験誤差内で直線で表示できる。Fig. 5 では T_E あるいは T_L 付近で、モル体積と温度の関係が高温域における直線関係から明らかに外れる測定点が見出される。これらの点から考えて Fig. 4 に示す Rolin らの状態図 (図の①) は本実験結果からみると不合理であり、むしろ、NaF-CaF₂-MgF₂ 3元系から引き直した Barton らの状態図³⁾ (図の②) のほうが確からしい。

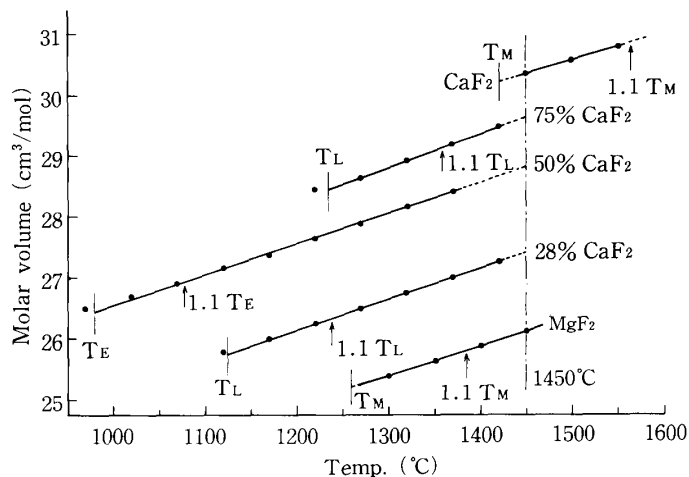


Fig. 5 Relation between molar volume and temperature in molten MgF₂-CaF₂ system.
 T_E : Eutectic temp., T_L : Liquidus temp., T_M : Melting point.

ここで、本実験の二球アルキメデス法による測定が適切に実施されたかどうかについて検討してみよう。いま測定に使用した大、小の重錘の体積をそれぞれ V_L , V_S とし、密度 ρ の試料中で受ける浮力を B_L および B_S とすると

$$\left. \begin{aligned} B_L &= V_L \rho + 2\pi r \sigma \cos \theta \\ B_S &= V_S \rho + 2\pi r \sigma \cos \theta \end{aligned} \right\} (1)$$

の関係が成立する。ここで r は吊線の半径、 σ は試料の表面張力、 θ は試料と吊線との接触角である。二球アルキメデス法の特徴は浮力の差をとることで表面張力項が打消される点にある。

すなわち、

$$\rho = (B_L - B_S) / (V_L - V_S) \quad (2)$$

実際の測定においては、表面張力項のみでなく、吊線への蒸着、対流の影響などの付加的な外力もまた重錘に働くが、これらの外力が一定な作用をなすものであれば差額をとった (2) 式には現われてこない。そこで、仮に (2) 式によって求められる密度値を真値として (1) 式より見掛けの $\sigma \cos \theta$ 項を求め、 B_L , B_S についてこの $\sigma \cos \theta$ 項を比較し、両者が等しければ二球法による測定が適切に行われたことの保証になる。Table 2 に MgF₂ および CaF₂ の見掛けの $\sigma \cos \theta$ 値を 1 例として示した。大重錘および小重錘について求めた $\sigma \cos \theta$ 値はかなり良く揃っており、二球法の特長を損うことなく測定されたことを示している。

最近、荻野ら⁴⁾ は溶融フッ化物の密度などを刻明に測定しているが、荻野らのまとめた密度の結

Table 2 Apparent surface tension term estimated by single bob measurement combining with double bob measurement.

Sample	Kind of measurement	Density at T°C			Estim. $\sigma \cos \theta$ (dyn/cm) at T°C		
		1300	1450	1550	1300	1450	1550
MgF ₂	Small bob	2.447	2.384		-39	-12	
	Large bob	2.450	2.385		-34	-4	
	Double bob	2.451	2.385		—	—	
CaF ₂	Small bob		2.556	2.506		155	268
	Large bob		2.568	2.527		146	272
	Double bob		2.573	2.536		—	—

3) C.J. Barton, L.M. Bratcher & W.R. Grimes: ORNL-2548 (1959).

4) 荻野和己, 原 茂太: 鉄と鋼, 64 (1978), 523.

果に本測定結果を加えて比較したものを Fig. 6, Fig. 7 に示した. 本測定結果は従来の研究結果のうちで絶対値としてはやや高目の値を与えており, 温度依存性も僅かに大きい. 荻野らの測定は再現性の良い確度の高いものであるが, 本測定値とは MgF₂ で約 1.2%, CaF₂ では約 2.5% の差が

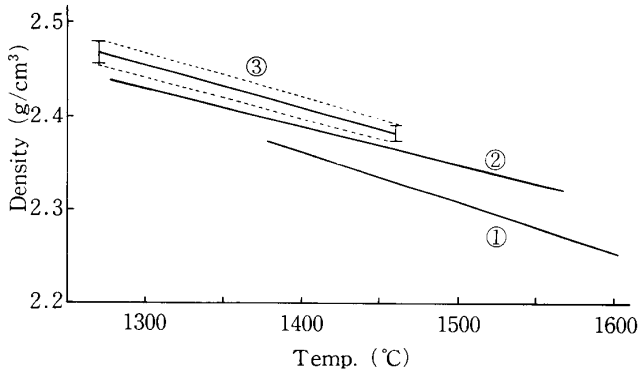


Fig. 6 Density of molten MgF₂ compared with available data.⁴⁾

①: Kirshenbaum et al (1960) ②: Ogino & Hara (1978) ③: Present work

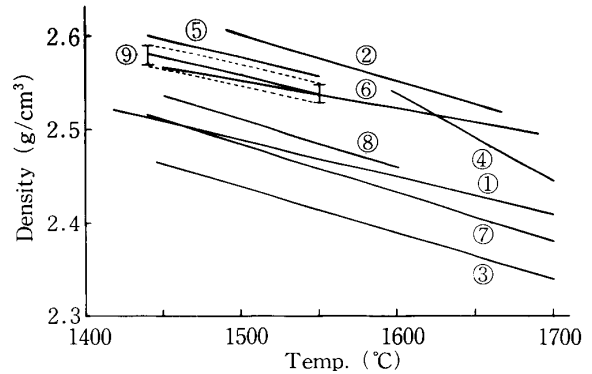


Fig. 7 Density of molten CaF₂ compared with available data⁴⁾.

①: Kirshenbaum et al (1960)
 ②: Evseev & Filippov (1965)
 ③: Evseev (1967)
 ④: Pupynina et al (1967)
 ⑤: Winterhager et al (1970)
 ⑥: Mitchell & Joshi (1972)
 ⑦: Zhmoidin (1975)
 ⑧: Ogino & Hara (1978)
 ⑨: Present work

あり, この差はそれぞれの測定の相対誤差をはかるかに上回るものである. この原因が何であるかは想定し難いが*, 同一測定方法によっても, 異なる装置, 異なる測定者という条件下で系統的に生じてくるものであろう. ともあれ, 現状では高温融体の物性測定において 1~2% の差が生ずることはある程度止むを得ないことであるように思われる.

つぎに溶融 MgF₂-CaF₂ 系のモル体積と組成の関係を調べてみよう. Fig. 8 は, Fig. 5 に示したモル体積と温度の関係より 1450°C の等温度, 液相線温度 T_L および T_L の 1.1 倍の各温度でモル体積と組成の関係を示したものである. 液相線に沿った T_L と $1.1 T_L$ ではモル体積の組成による変化の様子は良く類似しているが, 1450°C の等温度での挙動とは明らかに異っている. この相違をさらに明確にするため, 理想混合からの偏倚をとって組成との関係を図示すると Fig. 9 のようになる. なお, ほぼ類似の挙動を示すので簡単のため T_L におけるものは同図より省略し, $1.1 T_L$ で代表させた. Fig. 9 では 1450°C の等温度でとったモル体積の挙動と, 液相線で規格化された換算温度でみたモル体積の振舞いとは熱力学的性質が相反することを示している. 等温度での比較は実用上の重要性をもっており, 多く場合, 混合物の熱力学的性質は等温で比較されまた議論される. しかし液体を原子論的観点から論じようとする場合, 等温度での比較には組成的な要因のほかに, 融解して

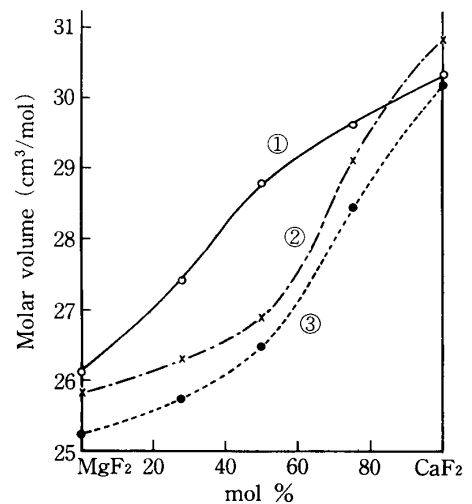


Fig. 8 Molar volume of molten MgF₂-CaF₂ system plotted against composition.

①: at 1450°C, ②: along 1.1 T_L , ③: along T_L .

* 鉄と鋼, 64 (1978), 1250.

液体状態になってから注目する温度に到るまでの温度効果が重畳しており, Fig. 4 に示されるように液相線温度が組成によって著しく変化する系では, 温度効果が大きく作用している. 液相線温度で換算した $1.1 T_L$ での比較* はこの温度効果が平等に作用していると考えられ, 組成的な要因のみが浮彫りにされると考えられる.

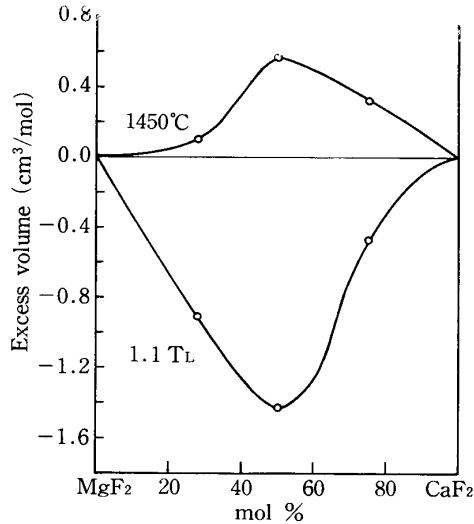


Fig. 9 Excess molar volume vs composition curves of the molten MgF_2 - CaF_2 system along the 1450°C isotherm and the reduced temperature, $1.1 T_L$,

程度大きい. これは, イオン結晶において知られている Megaw の規則⁵⁾ と一致している. Megaw の規則は静電気の配分 (electrostatic share) q と線膨張率 α の間に成立する経験的關係を述べたもので, (3) 式のように記される.

$$\alpha q^2 \approx 10^{-6} \quad (3)$$

ただし, $q = Z_c/nZ_a$ で, Z_c は陽イオンの電荷, n は陽イオンを取囲む電荷 Z_a の陰イオンの数である. したがって, 螢石型の CaF_2 では Ca^{2+} イオンは 8 ケの F^- イオンに囲まれていて, $q^2 = (2/8)^2 = 1/16$ となり, 一方, MgF_2 は Mg^{2+} イオンが 6 ケの F^- で取囲まれるルチル型であるため, $q^2 = (2/6)^2 = 1/9$ となり, (3) 式に従うと, CaF_2 と MgF_2 の線膨張率の比は $16/9 = 1.8$ となり, 実測の結果とほぼ一致している.

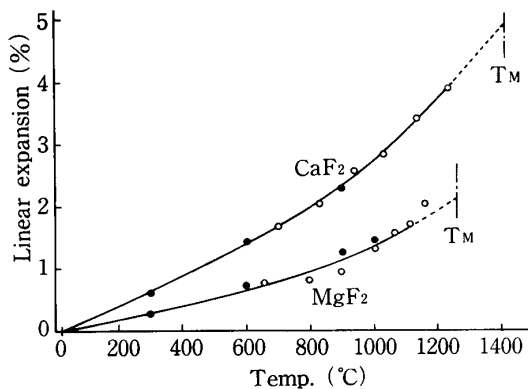


Fig. 10 Thermal linear expansion of MgF_2 and CaF_2 .

●: *Thermophysical Properties of High Temperature Solid Materials*, 5, edited Touloukian, (1967), 359, 398 Macmillan.
○: Present work.

実測の線膨張率と実測の室温における密度値を用いて固体のモル体積と温度の関係を求めると Fig. 11 のようになる. 本測定法の誤差については別報で詳細に検討するが, Fig. 11 のモル体積については $\pm 0.5\%$ の誤差を見込めば充分である. Fig. 11 にはまた, 液相のモル体積も図示してあるが, この

* T_L より 10% 高い温度を選んだのは単に測定温度範囲から決めたものであり, とくに意味はない.

5) 桐山良一: 構造無機化学, III, (1955), 56, 共立全書,

図をもとに融解の際の体積変化を求めることができる。一定の融点をもった純系および共晶組成においては融解の体積変化を定義することは容易であるが、液相線と固相線が分離している組成では、どの温度で体積変化を定義するかが問題となる。Fig. 12 は基準としてとり得る2つの温度、すな

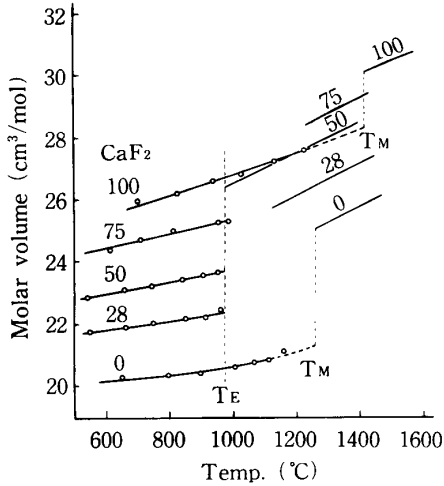


Fig. 11 Relation between molar volume and temperature in solid and liquid states of MgF₂-CaF₂ system.

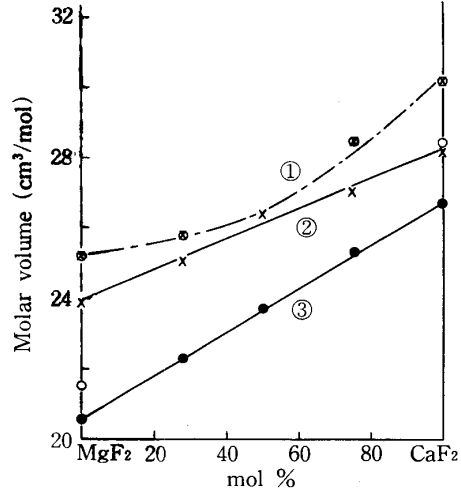


Fig. 12 Molar volume vs composition curve plotted at specified temperatures. ①: Liquid state at T_L, ②: Liquid state at T_E (extrap.), ③: Solid state at T_E, ○: Solid state at T_M.

わち共晶温度および液相線温度における固体、液体のモル体積を組成に対して図示したもので、①は液相線温度における液体のモル体積、②は共晶温度に外挿した液体のモル体積、③は共晶温度における固体のモル体積で、③は当然のことながら組成に対して良い直線関係を示している。なお、図中の○印は融点における固体のモル体積を、⊗印は融点における液体のモル体積を示す。融解の体積変化として最初に考えられる量は純系における定義を拡張して液相線温度と共晶温度におけるそれぞれのモル体積 V_L と V_E の差額を用いることである。つまり、

$$\left. \begin{aligned} \text{純系} &: \left(\frac{V_{mp}(L) - V_{mp}(S)}{V_{mp}(S)} \right) \times 100 \\ \text{混合系} &: \left(\frac{V_L(L) - V_E(S)}{V_E(S)} \right) \times 100 \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

(4) 式を用いた体積変化と組成の関係は Fig. 13 の曲線①のようになり、液相線と固相線（いまの場合は共晶温度）の間に大きな温度差がある組成で固液共存範囲の影響が現われてくる。铸造などの実用上はむしろこの影響を含んだ形で表現するほうが便利であるかも知れないが、融点における体積変化と同質の量として論じようとするときは固液共存範囲の影響を分離することが望ましく、そのためには、ある一定の温度（いまの場合は固相のモル体積が既知であ

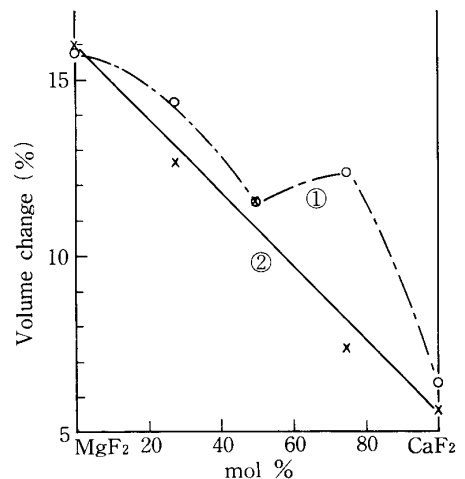


Fig. 13 Volume change on fusion in MgF₂-CaF₂ system. ①: Liquid state at T_L combining with solid state at T_E. ②: Liquid state at T_E combining with solid state at T_E.

る共晶温度)で比較すると都合が良く, 液体のモル体積を共晶温度に外挿して求め, 次式によって体積変化を定義することが合理的であろう.

$$\left(\frac{V_E(L) - V_E(S)}{V_E(S)} \right) \times 100 \quad (5)$$

(5) 式によって純系まで含めて体積変化率を求めた結果を, Fig. 13 の曲線②で示す. ①のような著しい山はなくなっており, 例えば融解による空孔生成などを考えるときには, ②のほうがずっと自然であると考えられる.

4. 結 論

MgF₂-CaF₂ 系のモル体積を, 固相——液相にわたって測定した. MgF₂-CaF₂ 系の共晶温度は MgF₂ より約 270°C, CaF₂ からは 430°C 程度低く, したがって, この系の液体のモル体積と組成の関係性を全組成範囲について等温度で図示すると, 液体状態になってからの温度効果が組成依存性とともに見われてくる. そこで, このような温度効果を除いて組成依存性のみを明らかにするためには, 液相線で換算した温度を用いることが望ましい. また, 融解時の体積変化を取扱う際, 混合系においては固液共存相の存在が, 一定の融点をもつ純系や共晶組成などにおける場合との同列な比較を困難にしている. このような混合系では, ある一定の温度へ外挿した体積を用いて全組成にわたる比較をするのが都合よく, 本研究においては, 共晶温度に外挿された液体の体積とその温度における固体の体積を用いることにより, 融解による体積変化の比較が全系にわたって合理的に行えることを示した.