

LiF-MgF₂, LiF-NaCl 各 2 元系溶融塩の密度について

金井 俊治* 谷内研太郎* 伊藤 良雅*

On the Densities of Binary Molten Salts of Lithium Fluoride—Magnesium Fluoride and Lithium Fluoride—Sodium Chloride Systems. By Toshiharu KANAI, Kentaro TANIUCHI and Yoshimasa ITO.

The densities of the binary molten salts of LiF—MgF₂ and LiF—NaCl systems were measured by “the double bob method” based on the Archimedes’ principle.

1) The densities of the molten salts in the LiF—MgF₂ binary system of an eutectic type having the solid solution on each side were measured in the composition range of 0~40 mol % MgF₂.

Measured densities increased gradually with the increase in MgF₂ content.

2) The densities of the molten salts in the LiF—NaCl binary system of a simple eutectic type were measured in the whole composition range. Measured densities decreased gradually with the increase in NaCl content.

3) The molar volume isotherms were calculated for both of the systems, and the validity of the law of additivity of molar volumes was confirmed.

4) These results were analogous to those obtained for several binary fluoride systems containing LiF studied previously. It was assumed that the molar volume isotherms would be linear for lithium fluoride—alkali or alkaline earth fluoride (including sodium chloride) binary systems.

5) The fluoride and the chloride of lithium and sodium is reported to form a reciprocal system, Li, Na/F, Cl. By the X-ray diffraction analysis, the salt pair of LiF+NaCl was confirmed to be more stable than the salt pair of LiCl+NaF.

(Received Nov. 10, 1978)

1. 緒 言

一次アルミニウム電解浴に LiF を数%添加すると、好影響を与えることが注目され^{1)~5)}、米国では実際の操業に用いられていると言う^{2),3),6)}。また、レア・アース金属の製錬法の一つであるフッ化物溶融塩電解法の浴成分としても LiF は利用されている。例えば、Ce の製造には LiF—BaF₂—CeF₃ 混合溶融塩に Ce₂O₃ を溶解したものを電解している⁷⁾。

このように、LiF を含むフッ化物溶融塩は金属製錬にとって重要性を増している。然し、LiF を含む混合溶融塩の物性については、未だ充分明らかになっていないとは言い難い。そこで筆者らは LiF を含む混合溶融塩の物性について一連の実験を進めており、NaF, KF, CaF₂ 及び BaF₂ 等を添加した混合溶融塩系の電気伝導度、密度等についての測定結果を報告した^{8)~13)}。

選鉱製錬研究所報告 第 772 号 第 11 回溶融塩化学討論会 (昭和 52 年 10 月) にて発表

* 東北大学選鉱製錬研究所

- 1) R.A. Lewis: J. Metals, **19** (1967), 30.
- 2) 阿部方朋: 電気化学, **36** (1968), 104.
- 3) G. Wendt: Erzmetall, **23** (1970), 475.
- 4) G. Wilde: Erzmetall, **25** (1972), 548.
- 5) K. Grjotheim, J. Thonstad, K. Matiašovský and M. Malinovský: Aluminium, **49** (1973), 803.
- 6) J.H. Alexander: Eng. Min. J., **178**, (1977, Mar.), 167.
- 7) 田中久元, 大岩恒夫: 日本金属学会会報, **9** (1970), 609.
- 8) 谷内研太郎, 井上 厚, 金井俊治: 選研彙, **30** (1974), 119.
- 9) 谷内研太郎, 金井俊治: 軽金属, **26** (1976), 111.
- 10) 谷内研太郎, 金井俊治: 日本鉱業会誌, **93** (1977), 87.
- 11) 谷内研太郎, 金井俊治: 電気化学, **45** (1977), 401.
- 12) K. Taniuchi and T. Kanai: Sci. Rep. RITU, **A 26** (1976), 136.
- 13) K. Taniuchi and T. Kanai: Sci. Rep. RITU, **A 26** (1977), 333.

MgF₂ や NaCl もまた, 一次アルミニウム製錬または精製アルミニウムの電解浴の物理化学的性質を改良し調整する添加塩として挙げられており^{14)~16)}, これ等を含む混合溶融塩系を研究することは有意義である。

本報では LiF に MgF₂ 及び NaCl を添加した2元系溶融塩の密度を測定し, 既に報告した LiF に CaF₂ その他のフッ化物を含む数種の2元系溶融塩の密度の値^{10),11)} と比較検討をした。

2. 実験方法

実験に使用した LiF は米国 Alfa 社の 99.5% 純度保証のものであり, MgF₂ 及び NaCl はそれぞれ森田化学 KK 及び和光純薬 KK の特級試薬で, これを 110°C, 1 Torr 程度で一昼夜以上真空乾燥し, さらに測定に先立って 0.2 Torr, 400°C で5時間真空乾燥を行なった。

密度の測定法は前報^{10),11),13)} と同様で, アルキメデスの原理に基づく2球法によった。「沈み」としては直径 15 mm (体積約 1.77 cm³) と 10 mm (体積約 0.52 cm³) の2個の白金球を用いた。大小2球の体積差は約 1.25 cm³ と十分に大きい。試料を白金ルツボ (容積約 80 cm³) に入れ, 精製 Ar ガス雰囲気にして溶融し, 白金線 (0.5 mmφ) で懸垂した上記白金球を浸漬して, 密度を測定した。

3. LiF—MgF₂ 2元系溶融塩の密度

本2元系状態図については Counts ら¹⁷⁾ の研究があり, Fig. 1 に示す。図に見るように, ほと

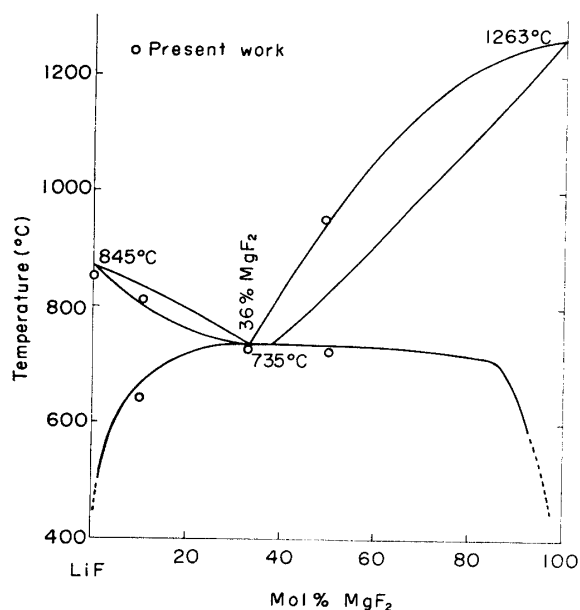


Fig. 1 Phase diagram of LiF-MgF₂ system (W.E. Counts *et al.*)

んど全系にわたって固溶体をつくり, 36%** MgF₂, 735°C に共晶点をもつ。そして室温では LiF と MgF₂ が純粋な物質の形で共存すると言う。また, MgF₂ の融点は 1,263°C¹⁸⁾ と報ぜられている。LiF の融点は筆者らの測定では 845°C¹⁰⁾ である。なお, MgF₂ 10%, 36%, 50% の3組成点について DTA を用いて測定した融点は Fig. 1 の○点のようになり, LiF 含有量の多い側では若干低く出ているものの, Counts らの状態図とほぼ一致した値が得られた。

MgF₂ 単味の融体密度は Kirshenbaum ら¹⁹⁾, 荻野ら²⁰⁾, 白石ら²¹⁾ によって測定されているが, 本2元系溶融塩の密度測定に関する報告は見当たらない。

密度の測定は上記の状態図を参考にし, 使用した電気炉の性能を考慮して 1,050°C 前後までの温度範囲で行なった。従って, MgF₂ の含有量は 40% までとし, それ以上の高融点をもつ

14) 谷内研太郎, 佐藤敏彦: 日本鋳業会誌, **87** (1971), 97.

15) 松嶋知夫, 李容根: 選研彙報, **24** (1968), 23.

16) K. Grjotheim, C. Krohn, M. Malinovsky, K. Matiašovský and J. Thonstad: *Aluminium Electrolysis*, (1977), 19, Aluminium-Verlag GmbH, Düsseldorf.

17) W.E. Counts, R. Roy and E.F. Osborn: *J. Am. Ceram. Soc.*, **36** (1953), 12.

18) G.J. Janz: *Molten Salts Handbook*, (1967), 3, Academic Press.

19) A.D. Kirshenbaum, J.A. Cahill and C.S. Stokes: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **15** (1960), 297.

20) 荻野和己, 原 茂太: 鉄と鋼, **64** (1978), 523.

21) 白石 裕, 渡辺俊六: 選研彙報, **34** (1978), 1.

** 以下, 特にことわり無い場合は, すべて mol % を示す。

MgF₂ の多い組成点については測定しなかった。実験結果を Fig. 2 に示す。MgF₂ 含有量が増すとともに密度は大きくなる。また前報^{10),11),13)} に報告した LiF とアルカリ金属、アルカリ土金属フッ化物混合熔融塩と同様に、測定範囲内で温度に対して良好な直線性を示した。

これ等の密度の測定値を最小自乗法で一次関数に整理すると Table 1 のようになる。Table 1 から 1,000°C での密度の値を求め、組成に対してプロットすると Fig. 3 が得られる。Kirshenbaum ら¹⁹⁾、萩野ら²⁰⁾ は MgF₂ の融体密度として、それぞれ次の (1) 式; (2) 式を提案している。

$$\rho = 3.235 - 0.524 \times 10^{-3}T \quad (1,600 \sim 2,500K) \quad (1)$$

$$\rho = 3.068 - 0.406 \times 10^{-3}T \quad (1,550 \sim 1,840K) \quad (2)$$

この (1) 式及び (2) 式を用いて、MgF₂ が 1,000°C で融体であると考えて外挿した場合の密度を求めると、それぞれ 2.568 g·cm⁻³, 2.551 g·cm⁻³ となり、Fig. 3 の △ 点、■ 点となる。MgF₂ の含有量が増すにつれて、密度は単調に増加するのが見られる。そして本測定値を MgF₂ 含有量の多い組成領域へ外挿すると、上記両者の値と良く一致する。さらにこれ等の密度の値から各組成のモル容積を求めて図示したのが Fig. 4 である。測定範囲の組成では、

モル容積の値は組成に対してほぼ直線的に変化している。同図の △ 印と ■ 印で示したのは前記 Kirshenbaum ら及び萩野らの MgF₂ の密度値から求めた 1,000°C におけるモル容積の外挿値である。Fig. 4 に示した本測定でのモル容積の 1,000°C での値を、組成に対して最小自乗法を用いて一次関数に整理し、MgF₂ 単味の場合のモル容積を求めて密度に換算すると、2.579 g·cm⁻³ となり、上記両者らの値 2.568 g·cm⁻³ 及び 2.551 g·cm⁻³ と良く一致する。

これらの結果から、本二元系では MgF₂ が融体となる温度では、モル容積の加成性が成立するで

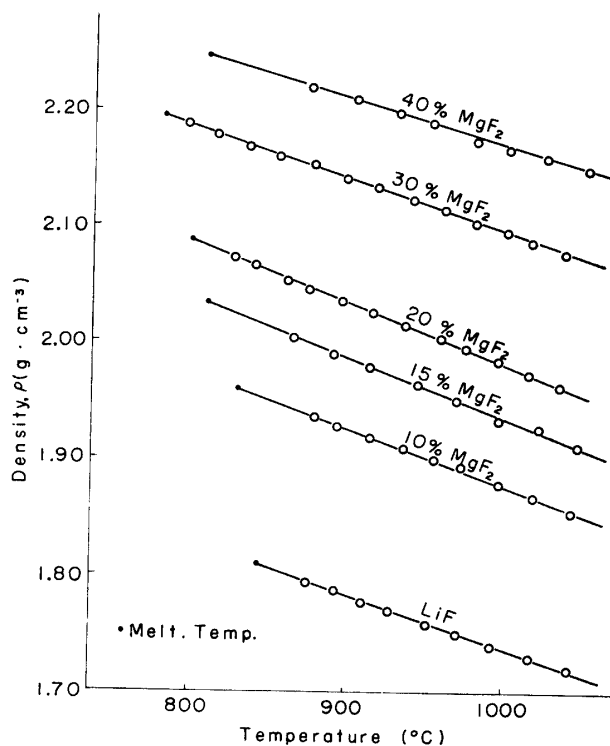


Fig. 2 Temperature dependence of densities of LiF—MgF₂ molten salt system

Table 1 Density of LiF—MgF₂ system as a function of temperature
 $\rho = \rho_0 - a \cdot t$ (g·cm⁻³)

Composition (%)		ρ_0	$a \times 10^3$	Temperature range (°C)
LiF	MgF ₂			
100.0	0	2.190	0.452	875~1041
90.0	10.0	2.361	0.482	878~1043
85.0	15.0	2.440	0.504	865~1047
80.0	20.0	2.498	0.515	826~1036
70.0	30.0	2.550	0.454	783~1035
60.0	40.0	2.564	0.393	888~1052
0*	100.0	3.087	0.520	1327~2227

* Kirshenbaum et al¹⁹⁾

あろうと推定される。これは、今までに測定した LiF に NaF, KF, CaF₂, BaF₂ 等を加えた各2元系でも見られた事であり、前報¹¹⁾で筆者らが指摘した、Li⁺を含むアルカリ金属あるいはアルカリ土金属フッ化物の2元系溶融塩においては、モル容積についてはその加成性が成立すると言う推定は、今回測定した LiF-MgF₂ 2元系についても成り立つことが確かめられたわけである。

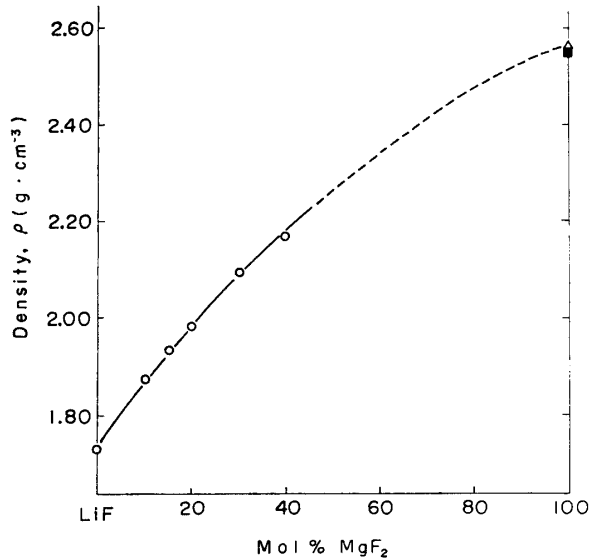


Fig. 3 Density isotherm of LiF—MgF₂ binary system at 1,000°C
 ○ Present work
 △ Kirshenbaum *et al.*
 ■ Ogino *et al.*
 (extrapolated)

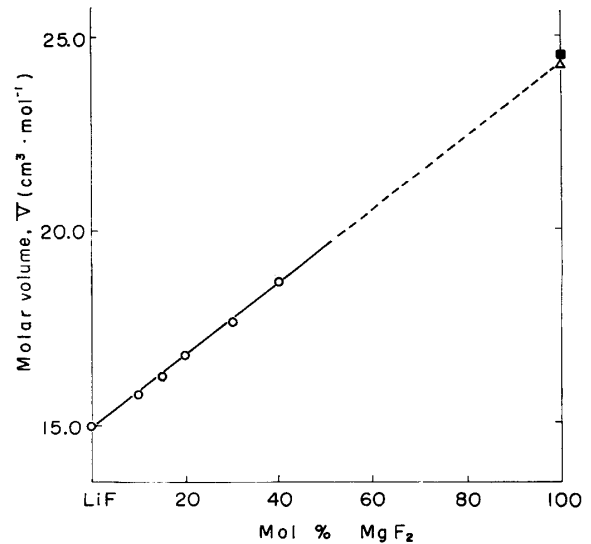


Fig. 4 Molar volume isotherm of LiF—MgF₂ system at 1,000°C
 ○ Present work
 △ Kirshenbaum *et al.*
 ■ Ogino *et al.*
 (extrapolated)

4. LiF—NaCl 2元系溶融塩の密度

本2元系状態図については Haendler ら²²⁾の研究があり、Fig. 5 に示すようである。60% NaCl, 681°C に共晶点のある単純2元共晶系である。

NaCl 単味の融体密度は Van Artsdalen その他多くの測定値があり、次式が与えられている^{16),18)}。

$$\rho = 2.1393 - 0.5430 \times 10^{-3} T \text{ (K)} \quad (3)$$

本実験の NaCl の密度測定値と Van Artsdalen らの測定値²³⁾とを比較して示したのが Fig. 6 である。本測定値が幾分大きい、両者は良く一致していると言える。

LiF—NaCl 2元系溶融塩の密度については、報告されたものが見当たらない。

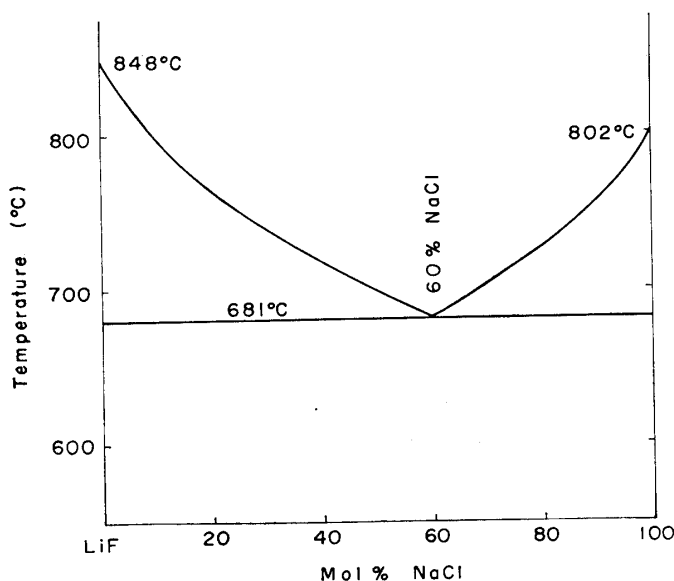


Fig. 5 Phase diagram of LiF—NaCl system (H.M. Haendler *et al.*)

22) H.M. Haendler, P.S. Senett and C.M. Wheeler: J. Electrochem. Soc., **106** (1959), 264.
 23) E.R. Van Artsdalen and I.S. Yaffe: J. Phys. Chem., **59** (1955), 118.

本2元系の融点は850°C以下と低いので、全系にわたって測定を行なった。その結果をFig. 7に示す。NaCl含有量が増加するとともに、密度の値は小さくなる。また、前節のLiF-MgF₂2元系の場合と同様に、測定範囲では温度に対して良好な直線性を示している。これ等の密度の値を最小自乗法で一次関数に整理するとTable 2のようになる。

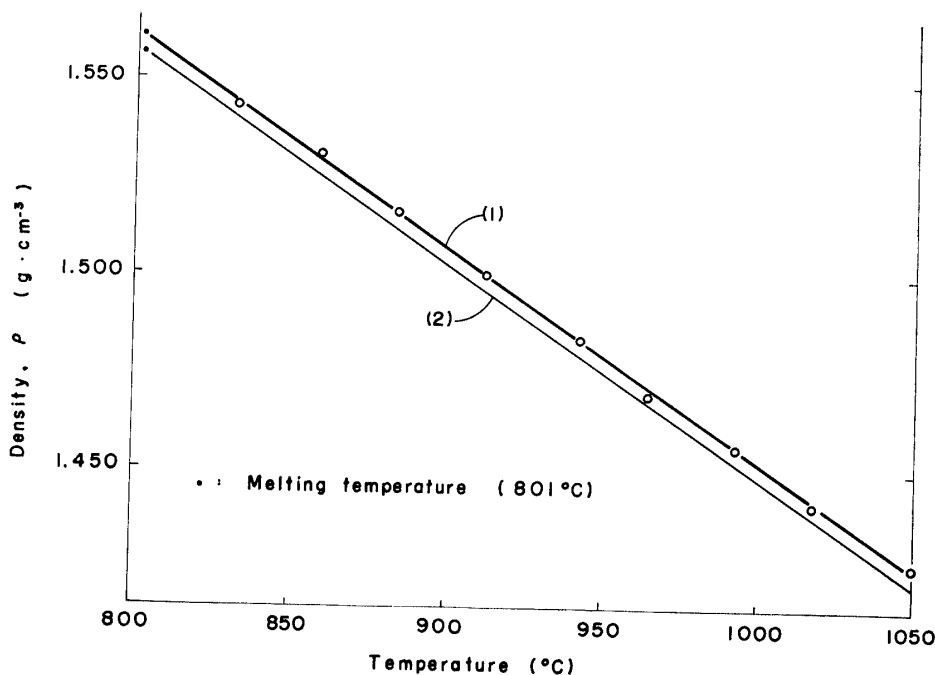


Fig. 6 Comparison of density of NaCl
(1): Present work (2): E.R. Van Artsdalen & I.S. Yaffe

Table 2 から900°C及び1,000°Cでの密度の値を求め、各組成に対してプロットするとFig. 8のようになる。NaClの含有量が増すにつれて、密度は単調に減少するのが見られる。さらに1,000°Cでの各組成のモル容積を求めるとFig. 9が得られる。モル容積はこの図に示すように、組成に対して直線的に変化しており、900°Cについても同様である。

塩化物混合溶融塩については、Li⁺が電荷密度が高く、イオン半径が小さいため、錯イオンの生成を妨害する方向に働くことを、Kleppaら²⁴⁾は混合熱の測定結果から指摘している。また筆者らはこれまでにLiFを含む幾種類かのフッ化物混合溶融塩の密度の測定結果から、Li⁺を含むアルカリ金属フッ化物混合溶融塩はモル容積の加成性が成立することを指摘してきた¹¹⁾。本2元系はLi⁺,

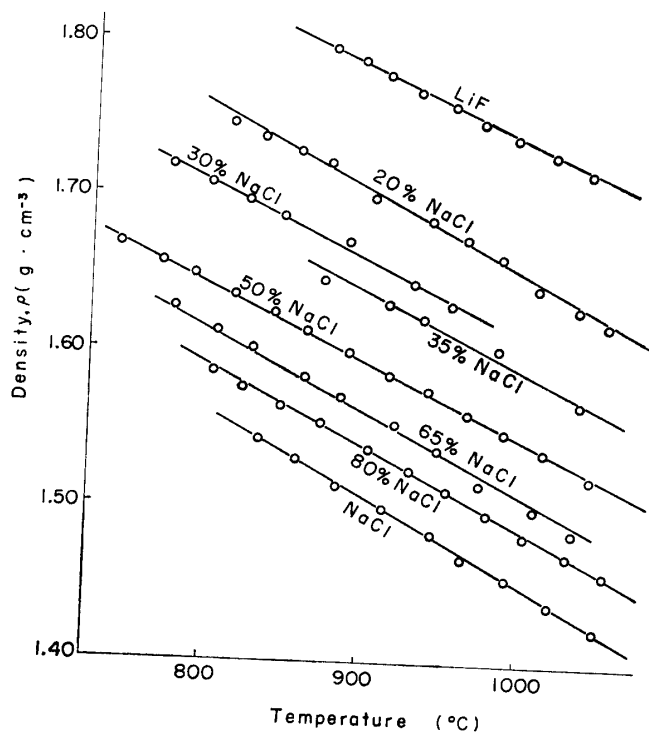


Fig. 7 Temperature dependence of densities of LiF-NaCl molten salt system

24) O.J. Kleppa and F.G. McCarty: J. Phys. Chem., **70** (1966), 1249.

Table 2 Density of LiF—NaCl system as a function of temperature
 $\rho = \rho_0 - a \cdot t \quad (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$

Composition (%)		ρ_0	$a \times 10^3$	Temperature range (°C)
LiF	NaCl			
100.0	0.0	2.190	0.452	875~1041
80.0	20.0	2.175	0.523	812~1051
70.0	30.0	2.079	0.465	774~950
65.0	35.0	2.047	0.455	872~1037
50.0	50.0	2.029	0.482	790~1048
35.0	65.0	2.056	0.549	776~1032
20.0	80.0	1.997	0.508	804~1055
0.0	100.0	1.997	0.544	832~1050

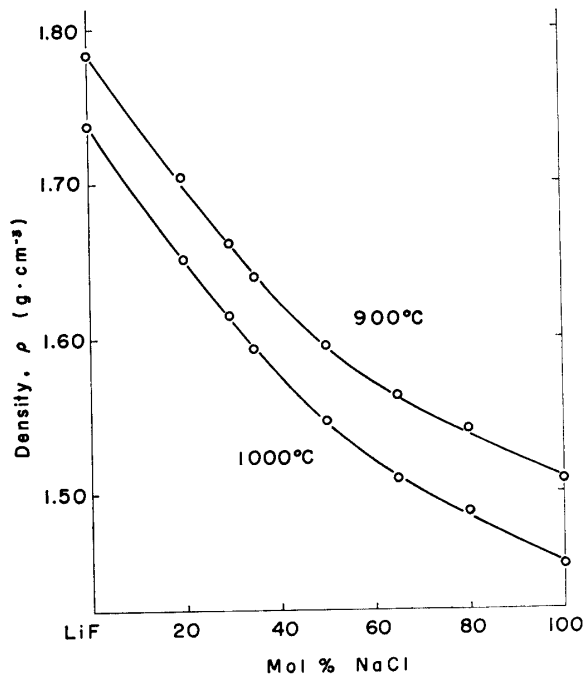


Fig. 8 Density isotherms of LiF—NaCl system

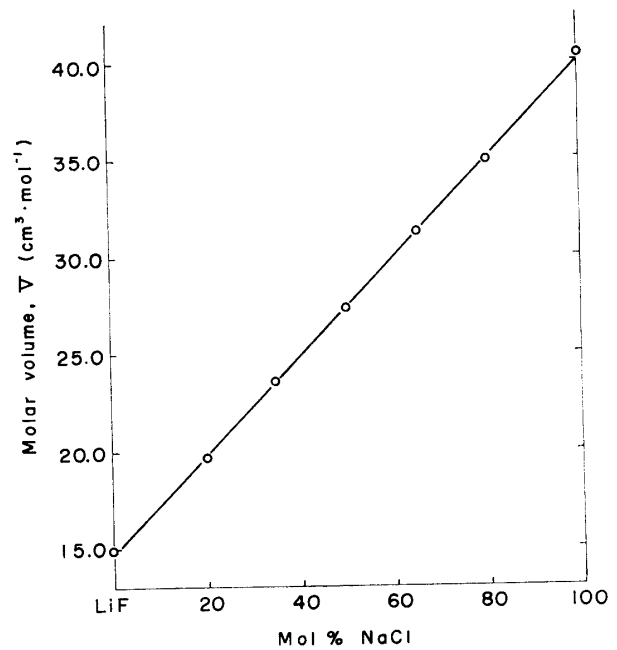


Fig. 9 Molar volume isotherm of LiF—NaCl system at 1,000°C

Na^+ , F^- , Cl^- の共存する系であり, Li^+ の挙動については前記フッ化物, 塩化物溶融塩中におけるそれと本質的に変わらないことが推察される. 事実, 本測定結果からは, Cl^- と F^- が共存する LiF—NaCl 系においても溶液中の Li^+ の性質はフッ化物混合溶融塩の場合と同様であり, モル容積の加成性が成立することが示された.

なお, 本2元系は LiF—KCl 2元系に似て, 次式のように互変系塩 Reciprocal system (Li, Na/F, Cl) を形成するとの報告²⁵⁾がある.



そこで LiF+NaCl 及び LiCl+NaF のそれぞれ 50—50% 組成の混合塩を溶融した後, 冷却凝固した試料について X 線回折を行なった. その結果はそれぞれ Fig. 10 及び Fig. 11 のようで, 両者ともに LiF と NaCl のピークのみが見られ, LiCl や NaF のピークは認められなかった. すなわち,

25) J.G. Loxham and A. Hellowell: J. Am. Ceram. Soc., **47** (1964), 184.



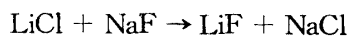
の反応は進行するが、この逆の反応は進行しない。従って、LiF+NaClの方がLiCl+NaF混合塩よりも、一層安定なことが確かめられた。

前報¹⁰⁾で報告したNaFの1,000°Cにおけるモル容積は21.5cm³、またVan ArtsdalenらによるLiClの1,000°Cにおけるモル容積(外挿値)²³⁾は31.8cm³である。これ等の値から加成性を仮定して、LiCl—NaF 2元系の50-50%組成のモル容積の値を求めると26.6cm³となる。一方、LiF—NaCl 2元系の50-50%組成の1,000°Cにおける本実験のモル容積測定値は27.3cm³となり、前者は約2%小さい。LiClのモル容積の値が外挿値であることから、はっきりした事は言えないが、上記(5)式の反応から右辺の混合塩のモル容積が正に偏倚することは考えられず、上記の差は誤差と考えられ、従って、LiCl—NaF 2元系溶融塩でもモル容積の加成性が成立していると推定される。即ち、モル容積の点からは(4)式の左右何れの系がより安定であるかは判定できない。

5. 結 論

アルキメデスの原理による「二球法」を用いて、LiF—MgF₂, LiF—NaCl 各2元系溶融塩の密度を測定して、次のような結果を得た。

- 1) 固溶体をつくる2元共晶型であるLiF—MgF₂系溶融塩については、40% MgF₂までの組成について密度を測定した。MgF₂添加量の増加に伴って、密度はなだらかな増加をする。
- 2) 単純共晶型のLiF—NaCl 2元系溶融塩の密度は、NaCl添加量が増すに従って、なだらかな減少を示す。
- 3) 両2元系溶融塩について、モル容積を求めた。LiF—NaCl系についてはモル容積の加成性が成立し、またLiF—MgF₂系についても、モル容積の加成性が成立するものと考えられる。
- 4) 前に報告したLiFにNaF, KF, CaF₂, BaF₂等を添加した各2元系溶融塩の密度測定結果とあわせ、LiFを含むアルカリ金属若しくはアルカリ土金属のフッ化物の2元系溶融塩では、LiF—NaCl系も含めて、一般にモル容積の加成性が成立するであろうと推定される。
- 5) LiとNaのフッ化物および塩化物は互変系、Li, Na/F, Clを形成すると言われている。X線回折の結果からは、



の反応は進行するが、この逆反応は起らぬことが確かめられた。然し、モル容積の点からは、上式の右辺の混合塩がより安定であることは判定できなかった。

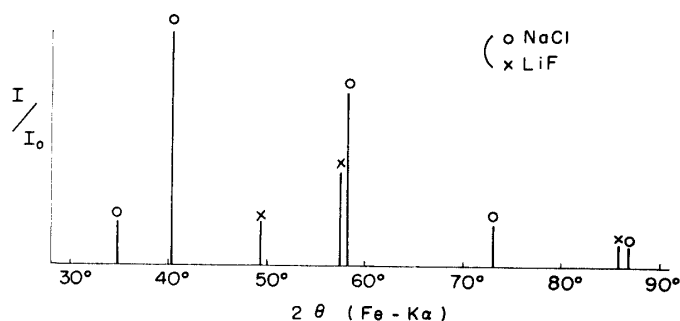


Fig. 10 X-ray diffraction pattern of the melted mixture of LiF and NaCl (1:1)

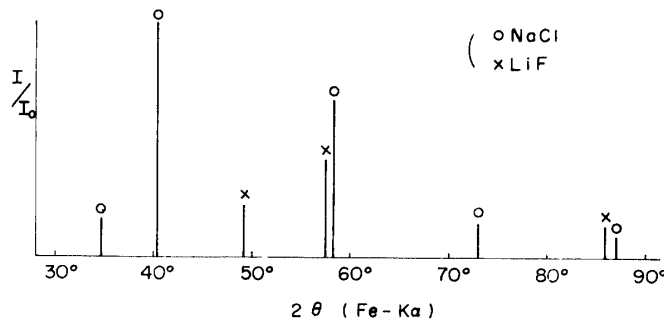


Fig. 11 X-ray diffraction pattern of the melted mixture of LiCl and NaF (1:1)