NaF-CaF₂-BaF₂-AlF₃ 系溶融塩の 密度と融点について*

——アルミニウムの電解精製に関する研究(第4報)——

正 会 員 谷 内 研 太 郎**

On the Densities and Melting Temperatures of the Molten Electrolytes of Sodium
Fluoride—Calcium Fluoride—Barium Fluoride—Aluminum Fluoride System

—Studies on the refining of aluminum—

Kentarō TANIUCHI

The molten salts of sodium fluoride-calcium fluoride-barium fluoride-aluminum fluoride quaternary system, are known as "Hurter's bath" and "Sumitomo's bath" for electrolytic refining of aluminum.

1) The densities of the molten salts of sodium fluoride-calcium fluoride-aluminum fluoride ternary system were determined in a wide range of composition. The densities changed in a range from 2.0 to 2.3 g/cc at 950°C, and increased with the increase in the content of calcium fluoride.

2) In this ternary system, the compound NaCaAlF₆ is assumed to have been formed according to the following reaction;

3) When the content of calcium fluoride is kept in constant, the maximum density is observed at the composition that the mol ratio of sodium fluoride and aluminum fluoride corresponds to 3:1 (Na₃AlF₆) after the displacement reaction has occurred.

4) The densities of the molten salts of the quaternary system at 950°C changed in a range 2.3 to 3.2 g/cc.

The density change has the same tendency as that of the molten salts of the above-mentioned ternary system.

5) In this quaternary system, it has been assumed that the formation of the compound NaBaAlF₆ has priority to the formation of NaCaAlF₆.

6) Calculated densities, assuming the additivity of the density of each salt and the formation of compound NaCaAlF₆ and NaBaAlF₆, accord well with measured ones in ternary and quaternary systems respectively.

7) Isothermal liquidus line diagram of this quaternary system has a likeness to that of NaF-BaF₂-AlF₃ ternary system when the content of calcium fluoride is kept constant, but the melting temperatures are lower than the latter on the whole. And the melting temperatures of two composition ranges are about 750°C.

8) We think that we can use some other compositions of this quaternary molten salts besides Hurter's or Sumitomo's bath as an electrolyte of aluminum refining.

1. 緒 言

アルミニウムの精製法については各種の方法が提案されているが、現在、実際に操業されているものは、いわゆる三層式溶融塩電解精製法のみである¹⁾。

NaF-CaF₂-BaF₂-AlF₃ 四元系溶融塩は、アルミニウム電解精製における Hurter 浴 (NaF 18%, CaF₂ 16%, BaF₂ 18%, AlF₃ 48%) や住友浴 (NaF 10%, CaF₂ 13.6%, BaF₂ 35%, AlF₃ 41.4%) として知られている。これら電解浴の融点や密度については、すでに報告されているが²⁾³⁾、本四元系溶融塩の広い範囲にわたつ

て融点や密度を測定することは工業的にも、また溶融塩物性の基礎的研究の上からも有意義である。

本報告においては、はじめに NaF-CaF₂-BaF₂-AlF₃ 四元系溶融塩に対する基礎研究として NaF-CaF₂-AlF₃ 三元系溶融塩の密度について考察し、つぎに本四元系溶融塩の密度について述べる。最後に、本四元系フッ化物の融点について測定を行ない、アルミニウム電解精製の実際操業の立場から、融点と密度との関係について検討した。

2. 試料および測定方法

2-1 試 料

試料については、前報⁴⁾⁵⁾と同様、森田化学工業株式会社製の各種一級フッ化物試薬を 110°C で乾燥した後、

* 昭和42年12月21日受理

昭和42年10月11日 第13回化学系学会連合大会にて発表

** 芝浦工業大学教授 金属工学科

第1図
NaF-CaF₂-AlF₃ 系溶融塩
の950°Cにおける密度

①モデル1による場合
②モデル2による場合

第2図→
NaF-CaF₂-AlF₃ 系溶融塩
(CaF₂=30%) の計算密度
(その1)

デシケーター中に保存して使用した。

2.2 測定方法

密度測定法についても、同じくアルキメデスの原理による「沈み」を用いる方法によって行なつた。すなわち、白金球沈み、直示天秤、その他の測定装置およびアルゴン雰囲気の使用、密度の測定方法などはすべて前報⁷⁾と全く同様である。

3. 測定結果および考察

3.1 NaF-CaF₂-AlF₃ 系溶融塩の密度

一次アルミニウム電解製錬の立場から、Na₃AlF₆-CaF₂ 系溶融塩の密度については報告されている⁶⁾⁷⁾が、NaF-CaF₂-AlF₃ 三元系の広い組成範囲にわたつての密度測定は行なわれていないようである。そこでこれにBaF₂ の加わつた四元系溶融塩に対する基礎研究の一つとして、本三元系の密度測定を行なつた。

第1図は本三元系溶融塩の950°Cにおける密度を示す。縦軸は密度を示し、横軸はAlF₃ 添加量を%^{a)}で示したものであり、CaF₂ 添加量はそれぞれの曲線に付記してある。図の各曲線上の縦軸に沿って記した点線は氷晶石組成(モル比でNaF:AlF₃=3:1)に相当する組成である。またCaF₂ 0%の点線で示した曲線はEdwardsらの測定によるNaF-AlF₃ 二元系溶融塩の1,000°Cにおける密度を示す⁷⁾。

同図に示すとおり、CaF₂ 添加量の増加にしたがつて密度は増大している。一方、CaF₂ 添加量が一定の場合は、NaF-AlF₃ 二元系におけると同様に、氷晶石組成付近に密度の極大値が認められるが、CaF₂ 添加量が多くなるにしたがつて、密度の極大値を示す組成が氷晶石組成よりも、AlF₃ の過剰な側へ移動する傾向が認められる。

上記の実験結果に対する考察として、本三元系溶融塩系について2,3のモデルを考え、CaF₂ 30%の切断図を例にとつて密度の加成性について検討し、さらに急冷凝

固試料のX線回折を行なつた。

モデルを考えた場合の密度の計算法は前報⁷⁾と同じ考えにしたがつた。また計算に用いた単独溶融塩密度のうち、NaF, BaF₂, AlF₃, NaAlF₄ および Na₃AlF₆ の密度は前報⁷⁾に示した値を使用した。さらにCaF₂, NaBaAlF₆, NaCaAlF₆ の密度はそれぞれ、つぎのような値を用いた。CaF₂ は融点が1,360°Cであるが⁸⁾、1,000°Cにおける密度はKirshenbaumらの1,640~2,300°Kにおける測定値⁹⁾から推定して、2.68 g/ccとした。化合物NaBaAlF₆ とNaCaAlF₆ の密度は、それぞれNaF, BaF₂, AlF₃ またはNaF, CaF₂, AlF₃ の3種の単独塩を各1モルずつ混合し、1,000°Cに加熱溶融して密度を実測した結果、3.20 g/cc および2.39 g/cc の値を得たのでこれを用いた。

まず(モデル1)として、NaF, CaF₂ およびAlF₃ は互いに反応しない場合を考えた。1,000°Cでの計算密度を(1)式から求めると第2図中の直線①となる。

$$d = 100 \left\{ \frac{\text{成分Aの wt. \%}}{\text{成分Aの密度}} + \frac{\text{成分Bの wt. \%}}{\text{成分Bの密度}} + \dots \right\} \quad (1)$$

AlF₃ 添加量の増大につれて、計算密度は2.12から1.92へ単調に減少する。点線で示した曲線は第1図の950°Cにおける実測密度であるので、この場合の計算密度は実験結果と一致しない。

つぎに(モデル2)として、NaF-AlF₃ 二元系でつぎの(2), (3)式によつてNa₃AlF₆ とNaAlF₄ が生成し、CaF₂ はこの系の単純な希釈剤と考える。

計算密度は第2図中の曲線②のようになる。実測密度の極大値はAlF₃ 30%付近にあるが、計算密度の極大値はNa₃AlF₆+CaF₂ (モル比でNaF:CaF₂:AlF₃=3:1:1

a) 以下組成比は重量パーセントで示す。

1) に相当する組成付近にあつて、両者の極大値の位置も多少ずれており、あまり良い一致とはいえない。

(モデル3) としては、NaF-AlF₃ 二元系で Na₃AlF₆ と NaAlF₄ とが生成し、過剰の NaF (あるいは AlF₃) と CaF₂ は単なる希釈剤とする。そしてつぎの (4) 式の反応による Na₃AlF₆ の解離を考えて各化学種の活量を求めた場合¹⁰⁾ について検討した。まず NaF-CaF₂-AlF₃ 系を Na₃AlF₆-NaF-CaF₂ 系に直して考える。ここで Na₃AlF₆ を n₀ モル、NaF を n₁ モル、CaF₂ を n₂ モル (n₀+n₁+n₂=1モル) とする。Na₃AlF₆ については (4) 式の解離が知られており、解離定数 K_D は 1,000°C で 0.09 と報告されている¹⁰⁾。

Na₃AlF₆ の解離度を α とすると、各イオン種のイオン分率 N_i はつぎの (5) 式で示され、イオン性融体に関する Temkin 模型によると¹¹⁾¹²⁾、融体中の化学種の活量は (6) 式で示される。

$$\left. \begin{aligned} N_{\text{Na}^+} &= (3n_0 + n_1) / (1 + 2n_0) \\ N_{\text{Ca}^{2+}} &= n_2 / (1 + 2n_0) \\ N_{\text{F}^-} &= (n_1 + 2n_2 + 2n_0\alpha) / (1 + n_2 + 2n_0\alpha) \\ N_{\text{AlF}_4^-} &= n_0\alpha / (1 + n_2 + 2n_0\alpha) \\ N_{\text{AlF}_6^{3-}} &= n_0(1 - \alpha) / (1 + n_2 + 2n_0\alpha) \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (5)$$

カチオンを M₁, アニオンを X₁ であらわすと

$$a_{M_1 m} x_{I n} = (N_{M_1})^m \cdot (N_{X_1})^n \quad \dots\dots\dots (6)$$

したがって Na₃AlF₆ の解離定数は (7) 式で示される。

$$K_D = \frac{\alpha}{(1 - \alpha)} \cdot \left(\frac{n_1 + 2n_2 + 2n_0\alpha}{1 + n_2 + 2n_0\alpha} \right)^2 \quad \dots\dots\dots (7)$$

(7) 式に K_D および n₀, n₁, n₂ の値を代入して解離度 α

第1表 Na₃AlF₆-NaF-CaF₂ 系における Na₃AlF₆ の解離度 (1,000°C の値)

初めに加えた混合塩の組成 (%)			解 離 度 α
NaF	CaF ₂	AlF ₃	
65	30	5	0.087
60	30	10	0.092
55	30	15	0.100
50	30	20	0.112
45	30	25	0.130
42	30	28	0.147

第3図 NaF-CaF₂-AlF₃ 系溶融塩 (CaF₂=30%) の組成比と計算密度(その2:モデル3の場合)

第4図 NaF-CaF₂-AlF₃ 系混合フッ化物の X線回折図 (その1)
(S: strong M: medium W: weak の略)

を求めた結果を第1表に示す。

第1表の α を (5) 式および (6) 式に代入して求めた各成分の活量 (重量% で示した値) を第3図(A)に示す。この組成比より求めた計算密度は同図(B)のようになり、実測密度の傾向とは一致しない。

そこで(モデル4)として、CaF₂ との化合物が生成する場合を考えた。

まず NaF-CaF₂-AlF₃ 三元系溶融塩の各種の組成について、急冷凝固試料の X線回折を行ない、化合物の存在を検討した。NaF-AlF₃ 二元系には Na₃AlF₆, NaAlF₄, Na₅Al₃F₁₄ などの化合物が知られており¹³⁾、NaF-CaF₂ 二元系状態図は単純共晶型で化合物は存在しない¹⁴⁾。CaF₂-AlF₃ 二元系においては第4図(A)に示すように、CaF₂, AlF₃ 各 1 モルの試料に未知化合物の X線回折ピークが認められ、化合物 CaAlF₅ と考えられる。同組成の試料の熱分析の結果は 881°C に唯一の停点がみられ、この温度で完全に凝固を終り、これからも化合物であると思われる¹⁵⁾。

また NaF-CaF₂-AlF₃ 三元系では同図(B)に示すように、NaF, CaF₂, AlF₃ 各 1 モルの試料に未知化合物のピークが認められ、次式のいずれかによつて生成せられる NaCaAlF₆ と考えられる。

b) BaF₂-AlF₃ 二元系には、これと類似の化合物 BaAlF₅ が見出されている¹⁵⁾¹⁶⁾。

第5図 NaF-CaF₂-AlF₃ 系混合塩の
溶融による組成変化

第6図 NaF-CaF₂ 系溶融塩 (CaF₂=30%) の組成比と
計算密度 (その3: モデル4の場合)

A. Nöllner¹⁶⁾ は粉末氷晶石を 100°C で CaCl₂ の濃厚水溶液によつて、3 ヶ月浸出を行ない、水洗いした後に 100°C で乾燥し、

という可逆反応によつて NaCaAlF₆ という化合物を生成したと報じている。また X 線回折の A. S. T. M. Card (5-0356) には、Greenland 産の NaCaAlF₆・H₂O という鉱物が記載されている。したがつて、溶融塩でも同種の化合物 NaCaAlF₆ が存在し得るものと考えられる。この NaF, CaF₂, AlF₃ 各 1 モルの混合試料についても熱分析を行なつた結果は、715°C に融点が見出され、この温度で凝固が終り、化合物であると推定された。なおこの混合溶融塩試料の X 線回折には化合物 NaCaAlF₆ と思われるピークのほかに、CaF₂, CaAlF₅, Na₅Al₃F₁₄ などの小さいピークが現われているのは、きわめて定性的な解釈ではあるが、NaCaAlF₆ がつぎの (12) 式のように一部、分解して生成したものではないかと考えられる。

化合物 NaCaAlF₆ の存在範囲を確かめるために、NaF,

CaF₂, AlF₃ の各種の組成について X 線回折を行なつた結果は第2表のようになった。この表にみられるように、Na₃AlF₆-NaF-CaF₂ で囲まれる部分の D'点, E 点では化合物 NaCaAlF₆ のピークがなく、Na₃AlF₆-CaF₂-AlF₃ で囲まれる C 点, F 点, G 点にはこの化合物のピークが認められ、さらに G 点には化合物 CaAlF₅ のピークも認められた。この結果から、化合物 NaCaAlF₆ の生成反応は前に記した (8), (9), (10) 式の反応のうち (9) 式の反応によると考えるのが適當のようである。

また NaF-CaF₂-AlF₃ 三元系は第5図の実線で示すような複雑な多元系に変化すると考えられる。

以上のことから、密度加成性の (モデル4) では、まず Na₃AlF₆ が生成してから、つぎに NaCaAlF₆ が生成する場合を考えた。この場合の組成比は第6図(A)になる。そして計算密度は同図(B)となつて、実測密度と比較的類似した傾向がみられる。

以上の諸モデルは CaF₂ 30% 断面について検討したのであるが、(モデル4) の考え方を CaF₂ 10% および 20% の各断面についても検討した結果は第7図に示すようで、計算密度と実測密度は良好な傾向の一致を示した。

3.2 NaF-CaF₂-BaF₂-AlF₃ 四元系溶融塩の密度

NaF-CaF₂-BaF₂-AlF₃ 四元系においては、Hurter 浴が CaF₂ 16%, 住友浴が CaF₂ 13.6% であるので、本

第2表 NaF-CaF₂-AlF₃ 系混合フッ化物の X 線回折

試料番号と組成 (%)				認められる X 線回折ピーク							備 考
番 号	NaF	CaF ₂	AlF ₃	NaF	Na ₃ AlF ₆	CaF ₂	NaCaAlF ₆	Na ₅ Al ₃ F ₁₄	CaAlF ₅	NaAlF ₄	
A	0	48.2	51.8								モル比 1:1 モル比 1:1:1
B	20.6	38.2	41.2								
C	30	40	30			△	○	△	○		
D	50	40	10	○	○	○	○				
E	60	10	30	○			○				
F	40	10	50				○	○	○		
G	20	20	60								

* ○印: 明確にピークがあらわれた

△印: ピークの弱いもの

c) 第5図の A, B …… は第2表の試料組成を示す点である。

第7図 NaF-CaF₂-AlF₃系におけるCaF₂ 10%および20%の場合に対する密度の加成性(モデル4)の検討

四元系のCaF₂ 10%, 15%および20%の各断面においてNaF, BaF₂, AlF₃の組成比をいろいろに変化させたときの950°Cでの密度を測定した。ここで, Hurter 浴や住友浴は操業温度が750°C付近であるのに, 950°Cの測定温度を選んだのは, 密度の加成性を検討するためになるべく広い組成範囲にわたって測定をしたかったからである。なお一部の組成試料については750°C付近の密度についても測定した。

第8図はCaF₂ 10%断面における本四元系溶融塩の950°Cにおける密度を示す。なおグラフの表示法は第1図におけると同様である。本系ではBaF₂添加量の増加にしたがって密度が増大している^{d)}。またBaF₂添加量が一定の場合は, 氷晶石組成(第8図の縦の点線で示した組成)付近に密度の極大値が認められるが, BaF₂添加量の多いものでは密度の極大値を示す組成が氷晶石組成よりもAlF₃過剰の側へ移動している。

第9図および第10図はそれぞれCaF₂ 15%, 20%の断面についての密度測定結果を示す。両者ともに, 第8図と類似した傾向がみられる。第8図~第10図を比較する

第8図 NaF-CaF₂-BaF₂-AlF₃系溶融塩の950°Cにおける密度(CaF₂=10%の場合)

と, BaF₂とAlF₃の組成が等しい場合は, CaF₂添加量が多くなるにしたがって密度が増大している^{d)}。

ここで密度の加成性について検討する前に, 本四元系溶融塩の急冷凝固試料についてX線回折を行なった。第11図AはNaF, CaF₂, BaF₂およびAlF₃各1モルずつの試料のX線回折結果である。また同図BはNaF, BaF₂, AlF₃各1モルずつの試料の回折図である⁹⁾。これには前報で述べたように, Na₃AlF₆やNaAlF₄の小さなピークが認められるが, △印を付した大きなピークは(13)式の反応による化合物NaBaAlF₆と考えられる⁹⁾。

これら2つのX線回折図と第4図(B)とを比較して

第9図 NaF-CaF₂-BaF₂-AlF₃系溶融塩の950°Cにおける密度(CaF₂=15%の場合)

第10図

NaF-CaF₂-BaF₂-AlF₃系溶融塩の950°Cにおける密度(CaF₂=20%の場合)

d) このことはBaF₂やCaF₂の密度(1,000°Cにおける推定値)がNaFのそれより大であるから当然のように考えられる。

第11図 混合フッ化物のX線回折図 (その2)

みると、4成分を各1モルずつ混合溶解した試料の回折図にはNaBaAlF₆とCaF₂のピークが認められるが、NaCaAlF₆やNa₅Al₃F₁₄のピークはみられない。

以上の結果から、定性的な解釈であるが、本四元系においては、NaCaAlF₆よりもNaBaAlF₆の生成が優先すると考えられる。

ここで再び、第3・1節と同様の方法により各種のモデルを考えて、本四元系溶融塩の密度の加成性について検討した(CaF₂=15%, BaF₂=20%の場合について計算を行なった)。(モデル1)としてNaF, CaF₂, BaF₂, AlF₃の4成分が互いに反応しない場合について計算密度を求めると第12図の直線①となる。同図の点線で示した曲線は実測密度であり、両者の傾向は類似していない。つぎに(モデル2)として、Na₃AlF₆とNaAlF₄が生成し、CaF₂およびBaF₂は反応しない場合を考えた。このときの計算密度を第12図曲線②に示す。実測密度と計算密度を比較すると、密度の極大値を示す両者の組成が多少ずれていて、良好な一致とはいえない。

(モデル3)としては、上記のX線回折の結果にもとづいて、Na₃AlF₆が生成した後に化合物NaBaAlF₆が生成し、CaF₂は反応しない場合について検討した。計算密度は第13図Aのようになり、極大値を示す組成も一致している。実測密度は950℃における値であり、計算密度は1,000℃での値であるから、熱膨張を考慮すると両者は良好な傾向の一致を示している。

第12図 NaF-CaF₂-BaF₂-AlF₃ 系溶融塩 (CaF₂ 15%, BaF₂ 20%) の計算密度 (その1)

(モデル4)として、X線回折の結果と一致しないが、化合物NaCaAlF₆が生成し、BaF₂が単なる希釈剤であると考えた場合を検討した。このときの計算密度は第13図(B)のようになり、極大密度を示す組成が多少AlF₃過剰の側へずれている。したがってX線回折の結果もあわせ考えて、(モデル3)による密度の加成性が最も良好な傾向の一致を示しているようである。

以上の計算は前述のようにCaF₂ 15%, BaF₂ 20%の組成について行なつたのであるが、その他の組成断面についても実測密度と計算密度の傾向の一致は良好であつた。このことから、(モデル3)の考え方は本四元系溶融塩の広い組成範囲にわたって成立つものと考えられる。

3.3 NaF-CaF₂-BaF₂-AlF₃ 四元系フッ化物の融点

NaF-BaF₂-AlF₃ 三元系混合フッ化物の融点は第14図(A)に示すように¹⁵⁾、三元系状態図のほぼ中央部(AlF₃ 40~50%付近)と、NaF-BaF₂側の付近(AlF₃ 10%, NaF 40%の付近)とに800℃程度の低融点領域が認め

第13図 NaF-CaF₂-BaF₂-AlF₃ 系溶融塩 (CaF₂ 15%, BaF₂ 20%) の計算密度 (その2)

第14図
NaF-CaF₂-BaF₂-AlF₃
四元系の融点

られる。なお、同図の斜線で示した部分は Hoopes 浴 (NaF 25~30%, BaF₂ 30~38%, AlF₃ 30~38%) に相当し、950°C 前後の温度で操業されたものである。また本三元系において AlF₃ 添加量の多い領域では試料の揮発が激しく、融点の測定困難である。

第14図 (B) は、CaF₂ 10%断面における NaF-CaF₂-BaF₂-AlF₃ 四元系の融点測定結果を示したものである。前述の同図 (A) に比べて、等温液相線の傾向は類似しているが、全体として幾分融点が低くなっており、AlF₃ 含有量の比較的多い領域と少ない領域 (すなわち NaF-BaF₂ 側) に750°C 前後の低融点を示す組成範囲がみられる。

第14図 (C) および (D) は、同じく CaF₂ 15% および 20% の断面における本四元系の融点を示す。これらの結果も同図 (B) と似た傾向を示している。なお (C) 図の斜線で示した部分は Hurter 浴および住友浴の組成付近に相当する領域である。

この第14図の熱分析による結果にもとづいて、本四元系における低融点組成試料の 2, 3 について、750~800°C 付近の密度を測定した結果を第15図に示す。

Hurter 浴および住友浴と同一組成の浴を用いて筆者が密度を測定した値はいずれも文献値²³⁾ (図の△印で示す) 値よりもかなり大きい値を示した²⁴⁾。

e) 文献値が本研究の測定値よりも小さいことの一つの原因としては、前者が実際操業の浴について測定したものではないかと思われ、その場合は密度の小さい純アルミニウムが浴中に溶解しているので、全体の密度は小さい値を示すものと考えられる。

アルミニウム電解精製に関する Hurter 法においては、操業温度 750°C 付近で、陽極合金の密度は 3.0 g/cc 程度、陰極となる高純度アルミニウムのそれは 2.3 g/cc 前後であると報告されている²³⁾。750~800°C における電解浴の密度としては、2.9~2.4 g/cc の範囲であることが必要と考えられる。したがって、本四元系で上記の条件を満たす組成は Hurter 浴や住友浴の他に、第15図に示した組成 (NaF 35%, CaF₂ 20%, BaF₂ 40%, AlF₃ 5%)

第15図 低融点混合フッ化物浴融塩の密度

5%) のような混合溶融塩も電解浴として用い得るのではないかと考えられる。

これらの組成については、さらに電解機構、電気伝導度その他の諸性質を検討することによつて、電解浴として適当であるか否かが決定されることはいうまでもない。

4. 結 言

アルミニウム電解精製における電解浴として用いられている NaF-CaF₂-BaF₂-AlF₃ 四元系溶融塩の密度および融点などを測定して、下記の実験結果を得た。

1) 本四元系溶融塩に対する基礎研究として、NaF-CaF₂-AlF₃ 三元系溶融塩の 950°C における密度を測定した。密度は 2.0~2.3g/cc であり、CaF₂ 添加量の増加にしたがつて密度は増大し、CaF₂ 添加量が一定の場合は、NaF-AlF₃ 二元系溶融塩と同様、氷晶石組成付近に密度の極大値が認められた。

2) NaF-CaF₂-AlF₃ 三元系溶融塩においては、化合物 NaCaAlF₆ の生成が認められた。

また、本三元系溶融塩の実測密度はこの化合物 NaCaAlF₆ の生成を考えることによつて、密度の加成性を仮定した計算密度と、傾向がよく一致することが認められた。

3) NaF-CaF₂-BaF₂-AlF₃ 四元系溶融塩の 950°C における密度は 2.3~3.2g/cc であり、CaF₂ および BaF₂ の添加量が増すにしたがつて、それぞれ密度は増大した。そして CaF₂、BaF₂ 添加量が一定の場合は、NaF-AlF₃ 二元系溶融塩の場合と同様に、氷晶石組成付近に密度の極大値が認められた。

4) NaF-BaF₂-AlF₃ 三元系では

の反応によつて化合物 NaBaAlF₆ を生成したが、これに CaF₂ の加わつた四元系溶融塩では、この NaBaAlF₆ の生成が 2) に記した化合物 NaCaAlF₆ の生成に優先することが認められた。

そして、密度の加成性を仮定して求めた本四元系溶融塩の計算密度は、化合物 NaBaAlF₆ の生成を考えた場合が、実測密度の組成による変化の傾向と最も良い一致を示すことが認められた。

5) 本四元系フッ化物の等温液相線図は、NaF-BaF₂-AlF₃ 三元系フッ化物のそれとほぼ同様の傾向を示したが、三元系よりも全体的に融点が低く、とくに AlF₃ 添加量の少ない部分と、AlF₃ 含有量の比較的多い部分の 2 ヶ所に 750°C 前後の低融点領域が認められた。

6) したがつて、Hurter 浴や住友浴のほかに、NaF 35%、CaF₂ 20%、BaF₂ 40%、AlF₃ 5% などの組成を有する本四元系溶融塩は、融点が低く (750°C 前後)、その密度はアルミニウム電解精製の陽極合金と、高純度アルミニウム陰極の中間の値を示した。

本研究を行なうにあつてご指導をうけた東北大学名誉教授小野健二先生ならびに種々有益な助言をいただいた東北大学選鉱製錬研究所松島知夫助教授に感謝申しあげる。

本実験を行なうにあたり、協力された本学佐藤敏彦助教授、中村みやこ助手、さらに X 線回折をしていただいた島津製作所東京研究所大野勲氏に感謝申しあげる。

文 献

- 1) 北川二郎：アルミニウム工業，1963年，pp. 203，誠文堂新光社
- 2) 小森栄一：新金属シンポジウム—第5回溶融塩（日鉱冶金専門委員会），1960年，pp. 13
- 3) 的場幸雄・渡辺元雄・小野健二編：金属製錬技術ハンドブック，1963年，pp. 407~410，朝倉書店
- 4) 谷内研太郎・佐藤敏彦：日本鉱業会誌，83巻，949号，1967年，pp. 765
- 5) 谷内研太郎：選研彙報，23巻，1号，1967年，pp. 35
- 6) P. Pascal u. A. Jouniaux：Z. Elektrochem. Bd. 22 (1916) S. 71
- 7) J. D. Edwards, C. S. Taylor, L. A. Cosgrove and A. S. Russel：J. Electrochem. Soc., Vol. 100, No. 11 (1953) pp. 508
- 8) A. I. Beljajew：Metallurgie des Aluminiums, Bd. I, (1956) S. 62, Veb. Verlag Technik, Berlin
- 9) 溶融塩委員会編：溶融塩物性表，1963年，pp. 276，東京化学同人
- 10) W. B. Frank and L. M. Foster：J. Phy. Chem. Vol. 64, No. 1 (1960) pp. 95
- 11) M. Blander編：Molten Salt Chemistry (1964) pp. 130, John Wiley & Sons New York
- 12) F. D. Richardson 編，吾妻潔訳：熔体の物理化学，1959年，pp. 53，日本鉱業会
- 13) K. Grjotheim：Kgl. Norske Videnskab Selskabs Skrifter No. 5 (1955)
- 14) P. P. Fedotieff u. W. P. Iljinsky：Z. anorg. u. allgem. Chem. Bd. 129 (1923) S. 101
- 15) 小野健二・谷内研太郎：日本金属学会誌，10巻，1947年，pp. 16
- 16) J. W. Mellor：Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Vol. 5 (1960) pp. 308, Longmans, London