

CaF<sub>2</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub> 系融体の密度と表面張力

原 茂 太\*・荻 野 和 巳\*

Densities and Surface Tensions of Melts in the System CaF<sub>2</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub>

Shigeta HARA and Kazumi OGINO

## Synopsis :

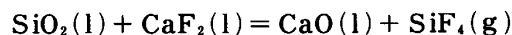
Densities and surface tensions of CaF<sub>2</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub> melts were measured by the Archimedeian method and the maximum bubble pressure method, respectively. From the measured densities, the molar volume was computed for the following binary systems; CaF<sub>2</sub>-CaO, CaF<sub>2</sub>-3CaO·SiO<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>-2CaO·SiO<sub>2</sub>, and CaF<sub>2</sub>-3CaO·SiO<sub>2</sub>. For the systems, the molar volume obeyed the simple additive law on volume and it suggests that calcium fluoride in the melts behaves as a diluent. On the other hand, the surface tension for the binary systems changed approximately in accordance with the Guggenheim's equation for the regular solution. From the results, the iso-density curves and the iso-surface tension curves were proposed for the CaF<sub>2</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub> ternary melts having the ratio, CaO/SiO<sub>2</sub> > 1.5 at 1550°C.

Key words : density ; surface tension ; ternary melt ; calcium fluoride ; calcium silicate.

## 1. 緒 言

ふつ化カルシウムを主成分とする融体はエレクトロスラグ再溶解用のスラグとして広く用いられている。著者らはすでにエレクトロスラグ再溶解用のスラグ融体の物理化学的性質について一連の研究<sup>1)~4)</sup>を実施してきたが、本報では、ふつ化カルシウムを主成分とする融体中における二、三の珪酸塩の挙動について密度と表面張力の測定結果から検討を行った。

ふつ化カルシウムを多量に含む融体に SiO<sub>2</sub> を添加すると次の反応によりふつ化珪素を生成し、その蒸気圧が高いことから、スラグ融体の組成を変化させる。



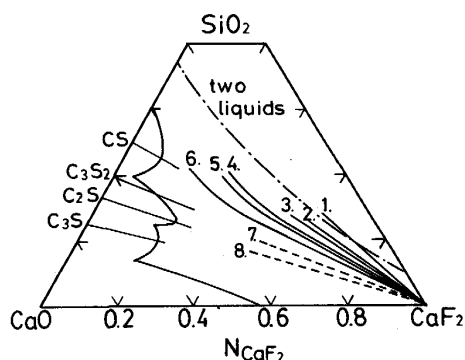
..... (1)

新明らによれば<sup>5)</sup>、CaF<sub>2</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub> 系融体の示す平衡ふつ化珪素蒸気圧は Fig. 1 で示され、CaF<sub>2</sub> 含有量が高い時には蒸気圧は CaO/SiO<sub>2</sub> 比の変化により大きく影響を受けることがわかる。そこで、本研究では実験中の組成の変化の無視し得る CaO/SiO<sub>2</sub> 比が 3/2 以上の範囲について測定を行うこととした。その結果について報告する。

## 2. 実 験

密度の測定にはアルキメデス 2 球法を採用した。この場合、吊り線に働く表面張力の影響を除くために、浮力の測定は大小二つの球について行い、その浮力差と体積差から密度を算出した。白金球の体積は室温での測定値と白金の体膨張率のデータ<sup>6)</sup> から決めた。

表面張力の測定には最大泡圧法を採用した。この場合、起泡ガスとして高純度アルゴンを使用した。融体の表面張力  $\gamma$  (dyn/cm) は融体に浸漬した直径約 1.5 mm の白金毛細管にガスを送り込み、気泡を生成させた際に観察される最大圧力から SCHRÖDINGER の式(2)を用いて計算



1.  $P_{\text{SiF}_4} = 2 \text{ atm}$  2.  $1 \text{ atm}$  3.  $0.5 \text{ atm}$  4.  $0.1 \text{ atm}$  5.  $0.05 \text{ atm}$   
6.  $0.01 \text{ atm}$  7.  $10^{-4} \text{ atm}$  8.  $10^{-6} \text{ atm}$

Fig. 1. Iso- $P_{\text{SiF}_4}$  (atm) curves of the melts in the CaF<sub>2</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub> system at 1450°C (SHINMEI and MACHIDA<sup>5)</sup>).

昭和 63 年 4 月 21 日 受付 (Received Apr. 21, 1988)

\* 大阪大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka Suita 565)

した。

$$\gamma = \frac{r \cdot H \cdot g}{2} \left\{ 1 - \left( \frac{2}{3} \right) \left( \frac{r\rho}{H} \right) - \left( \frac{1}{6} \right) \left( \frac{r\rho}{H} \right)^2 \right\} \dots \dots \dots (2)$$

ここで、 $H$  は融体表面における泡の示す最大圧 (cmAq.)、 $r$  は毛細管の半径 (cm)、 $\rho$  は融体の密度 (g/cm<sup>3</sup>) として  $g$  は重力加速度 (979.8 cm/s<sup>2</sup>) である。

試料は光学用ふつ化カルシウム、試薬級炭酸石灰を 1000°C にて仮焼して作製した石灰および合成した 3 種類の珪酸塩を混合して得た。珪酸塩の合成は石灰と試薬級無水珪酸を混合し、大気中にて 1550°C まで昇温し 3 h 以上その温度で保持することにより、行った。試料容器は Pt-10% Rh 合金製で、実験はすべて脱水、脱酸をほどこしたアルゴン気流中で行った。実験装置、方法の詳細は既に報告したものと同一である<sup>2)3)</sup>。

### 3. 結 果

本研究により得られた CaF<sub>2</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub> 系融体の密度と表面張力の測定結果を Table 1 及び Table 2 に示す。測定結果の一例として Fig. 2 には CaF<sub>2</sub>-

2CaO·SiO<sub>2</sub> 系擬 2 元系融体の密度の温度による変化を示し、Fig. 3 には同様に表面張力の温度による変化の様子を示す。測定されたすべての組成について密度と表面張力は共に温度の一次関数として表すことができた。

密度測定に伴う誤差は (1) 白金球の体積の測定 (2) 天

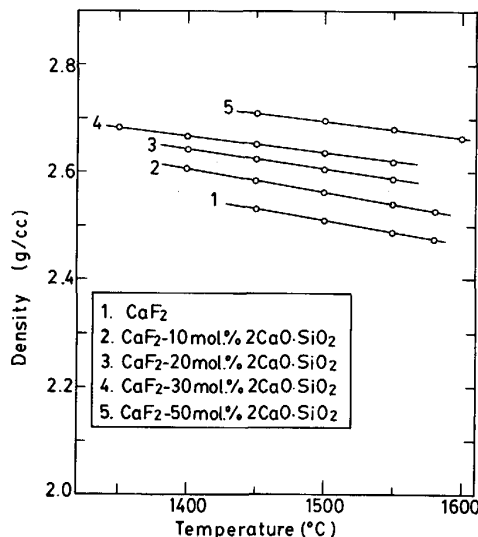


Fig. 2. Density of CaF<sub>2</sub>-2CaO·SiO<sub>2</sub> binary melts.

Table 1. Densities of CaF<sub>2</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub> melts.

System (mol%)	$\rho = a - b \times 10^{-3} T$ (g/cc)	$(1/\rho)(d\rho/dT)_{1823K}$ (10 <sup>-4</sup> K <sup>-1</sup> )	Temperature range (K)
CaF <sub>2</sub>	3.299    0.445	1.79	1714-1859
CaF <sub>2</sub> -13.4%CaO	3.300    0.436	1.74	1723-1853
CaF <sub>2</sub> -25.8%CaO	3.329    0.445	1.77	1723-1858
CaF <sub>2</sub> -37.4%CaO	3.085    0.300	1.18	1723-1833
CaF <sub>2</sub> -10%3CaO·SiO <sub>2</sub>	3.339    0.428	1.67	1753-1823
CaF <sub>2</sub> -30%3CaO·SiO <sub>2</sub>	3.503    0.480	1.83	1813-1853
CaF <sub>2</sub> -40%3CaO·SiO <sub>2</sub>	3.164    0.284	1.07	1773-1843
CaF <sub>2</sub> -10%2CaO·SiO <sub>2</sub>	3.333    0.435	1.71	1673-1854
CaF <sub>2</sub> -20%2CaO·SiO <sub>2</sub>	3.256    0.368	1.42	1669-1828
CaF <sub>2</sub> -30%2CaO·SiO <sub>2</sub>	3.192    0.314	1.20	1623-1823
CaF <sub>2</sub> -50%2CaO·SiO <sub>2</sub>	3.201    0.287	1.07	1713-1873
CaF <sub>2</sub> -10%3CaO·2SiO <sub>2</sub>	3.279    0.404	1.59	1693-1853

Table 2. Surface tension of CaF<sub>2</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub> melts.

System (mol%)	$\gamma = a - b \times 10^{-2} T$ (dyn/cm)	$\gamma$ at 1823 K (dyn/cm)	Temperature range (K)
CaF <sub>2</sub>	459.0    9.56	284.7	1724-1859
CaF <sub>2</sub> -13.4%CaO	482.1    10.40	292.5	1735-1948
CaF <sub>2</sub> -19.7%CaO	473.6    9.28	304.4	1744-1870
CaF <sub>2</sub> -25.8%CaO	384.0    4.15	308.3	1738-1863
CaF <sub>2</sub> -37.4%CaO	319.2	1833	1833
CaF <sub>2</sub> -10%3CaO·SiO <sub>2</sub>	453.3    7.83	310.6	1698-1797
CaF <sub>2</sub> -40%3CaO·SiO <sub>2</sub>	446.1    3.55	381.4	1841-1879
CaF <sub>2</sub> -10%2CaO·SiO <sub>2</sub>	451.1    8.17	302.2	1714-1841
CaF <sub>2</sub> -20%2CaO·SiO <sub>2</sub>	456.7    7.63	317.6	1666-1824
CaF <sub>2</sub> -30%2CaO·SiO <sub>2</sub>	466.5    6.92	340.3	1623-1823
CaF <sub>2</sub> -50%2CaO·SiO <sub>2</sub>	472.3    4.44	391.5	1752-1860
CaF <sub>2</sub> -10%3CaO·2SiO <sub>2</sub>	413.1    6.58	293.5	1674-1850
CaF <sub>2</sub> -20%3CaO·2SiO <sub>2</sub>	475.8    8.12	325.6	1762-1842

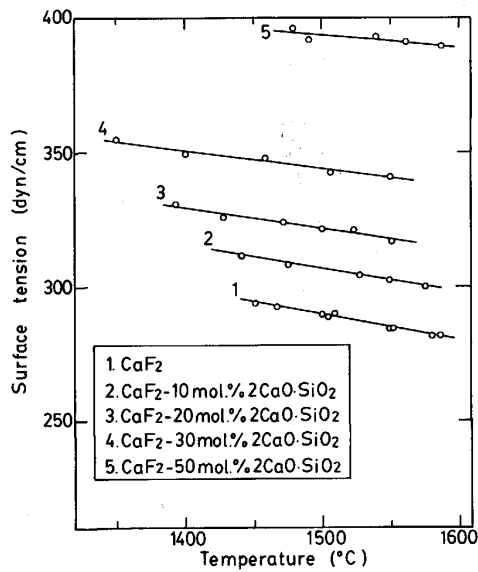


Fig. 3. Surface tension of CaF<sub>2</sub>-2CaO·SiO<sub>2</sub> binary melts.

秤による浮力測定(3)温度測定(4)融体の組成等の精度ならびに(5)試料の純度により主として生ずると考えられる。これらの誤差要因の測定精度に及ぼす影響をまとめて以下に示す。

誤差要因	測定誤差	密度測定誤差
温度測定	< ±2°C	< ±0.04 %
白金球の体積	< ±2×10 <sup>-4</sup> cm <sup>3</sup>	< ±0.04 %
融体の組成	< ±0.2 %	< ±0.03 %
浮力測定	< ±1 mg	< ±0.08 %
Total		< ±0.19 %

以前純ふつ化物融体の密度に関する研究<sup>2)</sup>において示したように、不純物の密度に及ぼす影響は非常に小さいものと考えられる。従つて、密度測定に伴う誤差は、±0.2% (0.005 g/cc) 以下であると評価された。

他方、表面張力の場合誤差要因として(1)最大圧測定(2)毛細管の半径の測定(3)温度測定(4)融体の組成決定等の精度および(5)試料の純度により生ずると考えられる。これらの誤差要因の測定精度に及ぼす影響を以下に示す。

誤差要因	測定誤差	表面張力測定誤差
最大圧測定	< ±0.12 mmAq.	< ±0.16 %
毛細管の半径測定	< ±0.005 mm	< ±0.93 %
温度測定	< ±2°C	< ±0.05 %
融体の組成	< ±0.2 %	< ±0.02 %
Total		< 1.18 %

誤差要因(1)から(4)についての誤差は±1.18% (4 dyn/cm) を超えないものと評価された。なお、試料純

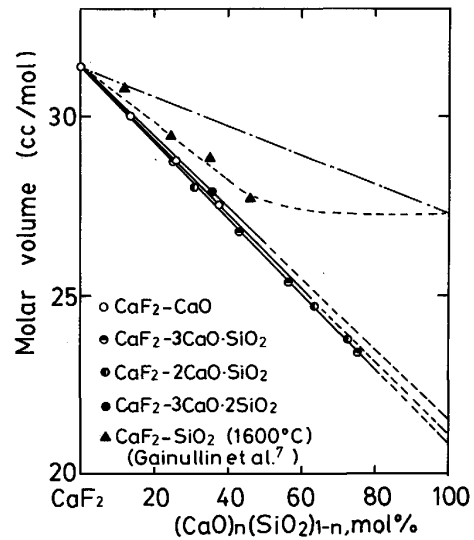


Fig. 4. Molar volume of CaF<sub>2</sub>-based binary melts at 1550°C.

度の影響の評価は困難であるが、以前純ふつ化物の表面張力の測定結果<sup>2)</sup>が示すように、微量の不純物が測定値に影響を与えることが知られている。そこで、できるだけ純度の高い原料を出発物質として採用することとした。

#### 4. 考 察

##### 4.1 CaF<sub>2</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub> 系融体の分子容

三元系融体の分子は式(3)によつて測定された密度値から計算することができる。

$$V_M = (1/\rho)(M_1X_1 + M_2X_2 + M_3X_3) \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 $\rho$  は融体の密度、 $M_1, M_2, M_3$  及び  $X_1, X_2, X_3$  はそれぞれ成分1, 2, 3の分子量とモル分率を示す。Fig. 4には式(3)によつて算出された1550°Cにおける分子容をCaF<sub>2</sub>-(CaO)<sub>n</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>1-n</sub>擬二元系について示す。なお、CaF<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>系融体の分子容はCainullinらによつて報告された1600°Cにおけるこの系の密度測定値<sup>7)</sup>によつた。CaF<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>系融体の分子容は加成性則から大きく負に偏位しているのに対し、CaO/SiO<sub>2</sub> > 1.5 ( $n > 0.6$ ) のCaF<sub>2</sub>-(CaO)<sub>n</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>1-n</sub>擬二元系融体の分子容は(CaO)<sub>n</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>1-n</sub>添加量に従つてほぼ直線的に減少した。この関係が(CaO)<sub>n</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>1-n</sub> = 100%まで延長し得ると仮定して(CaO-SiO<sub>2</sub>)二元系融体の分子容を推定した。このようにして得られた1550°CにおけるCaO, 3CaO·SiO<sub>2</sub>, 2CaO·SiO<sub>2</sub>, 3CaO·2SiO<sub>2</sub>分子容はそれぞれ21.1, 83.23, 62.1, 及び107.4 cc/molとなつた。

CaO-SiO<sub>2</sub>系融体の密度については既に2, 3の研究

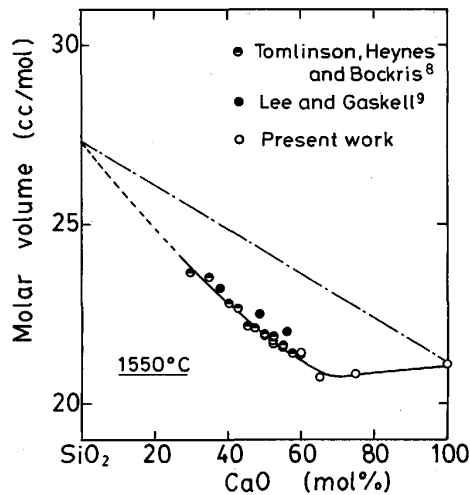


Fig. 5. Molar volume of CaO-SiO<sub>2</sub> melts at 1550°C.

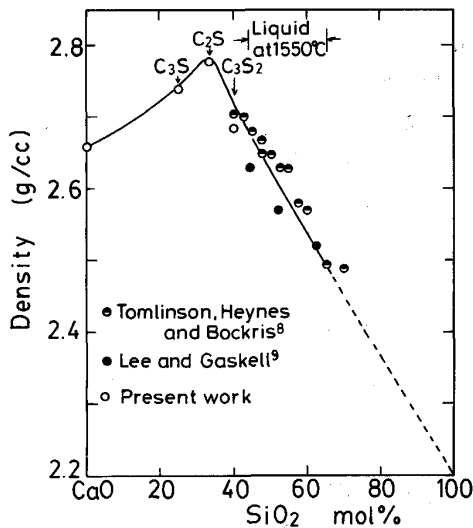


Fig. 6. Density of CaO-SiO<sub>2</sub> system at 1550°C.

者によつて報告されており<sup>8)9)</sup>, Fig. 5 はこれらの結果と共に本測定の外挿によつて得られた値を示す。図から明らかなように, CaF<sub>2</sub>-(CaO)<sub>n</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>1-n</sub> 擬二元系融体について分子容の加成性を仮定して求められた CaO-SiO<sub>2</sub> 系融体の分子容は, CaO-SiO<sub>2</sub> 系融体の密度の実測値から算出される値と良好な一致を示した。このようにして得た CaO-SiO<sub>2</sub> 系融体の分子容はその加成性則から大きな負の偏位を示す。Fig. 6 は Fig. 5 で得られた分子容の値を用いて, 逆にこの系の密度を計算した結果を示す。この系の密度の最大値は Dicalcium silicate (2CaO·SiO<sub>2</sub>) の組成にあり, 高温で安定な化合物である Dicalcium silicate の存在が融体の密度に大きな影響を与えていることを示唆している。Fig. 4 お

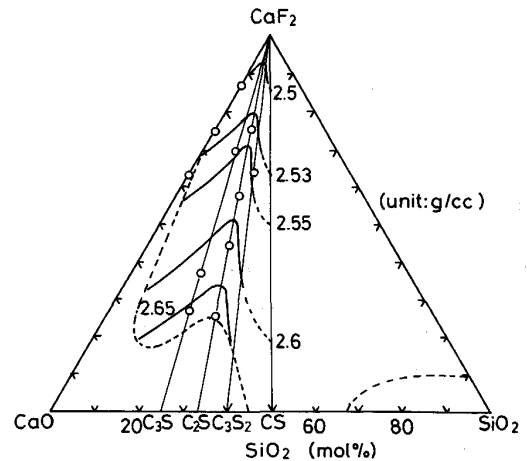


Fig. 7. Iso-density curves in the CaF<sub>2</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub> system at 1550°C.

よび Fig. 5 の結果を用いて計算した CaF<sub>2</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub> 系融体の 1550°C における等密度線を Fig. 7 は示している。

SUITO と GASKELL による CaF<sub>2</sub>-MO-SiO<sub>2</sub> 系の融点降下に関する研究によれば<sup>10)</sup>, この系において予想されるアニオン種は MO/SiO<sub>2</sub> 比が 2 以上では F<sup>-</sup>, O<sup>2-</sup>, SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> であると考えられ, MO/SiO<sub>2</sub> 比が 2~1.5 の範囲では F<sup>-</sup>, SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>, Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>6-</sup> が存在すると予測され, Si-F 結合の存在は否定的である。本研究で CaO/SiO<sub>2</sub> > 1.5 の範囲において見られた CaF<sub>2</sub>-(CaO)<sub>n</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>1-n</sub> 擬二元系について加成性則が成立するという事実は彼らの提案したこの範囲では Si-F 結合は存在しないであろうという考え方を支持しているものと思われる。

#### 4.2 CaF<sub>2</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub> 系融体の表面張力

1550°C における CaF<sub>2</sub>-(CaO)<sub>n</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>1-n</sub> 擬二元系融体の表面張力を Fig. 8 に示す。表面張力は (CaO)<sub>n</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>1-n</sub> 含有量の増すと共に増加する。一方, GAINULLIN らによれば<sup>7)</sup>, CaF<sub>2</sub> 融体の表面張力は SiO<sub>2</sub> の添加により減少する。このことは珪酸塩ネットワークがふつ素イオンにより切断され, Ca-O 結合もしくは Si-O 結合に比して弱い Si-F 結合が生成した結果であると考えられ, 添加量が 20 mol% を超える際にみられる表面張力が増加傾向に転じるという結果は以前式(1)で示した反応が右辺に向かつて進行し, CaF<sub>2</sub> の一部が CaO に変化し融体の組成が変化した結果であると考えられることができる。

GUGGENHEIM によれば<sup>11)</sup>, 擬格子モデルによる正則溶体を仮定すると, 二元系融体の表面張力は次式で表現される。

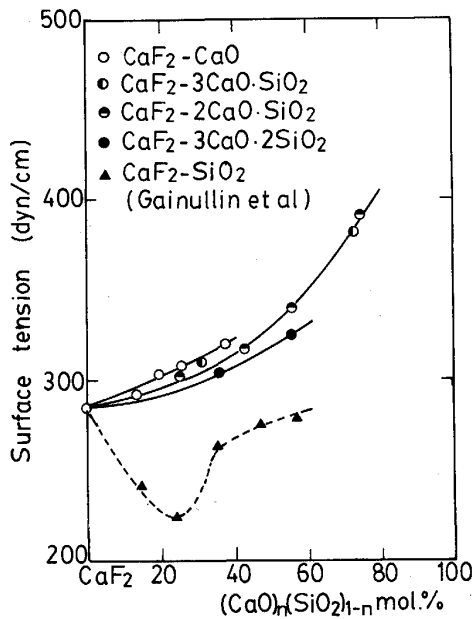


Fig. 8. Surface tension of CaF<sub>2</sub>-(CaO)<sub>n</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>1-n</sub> Pseudo-binary melts at 1550°C.

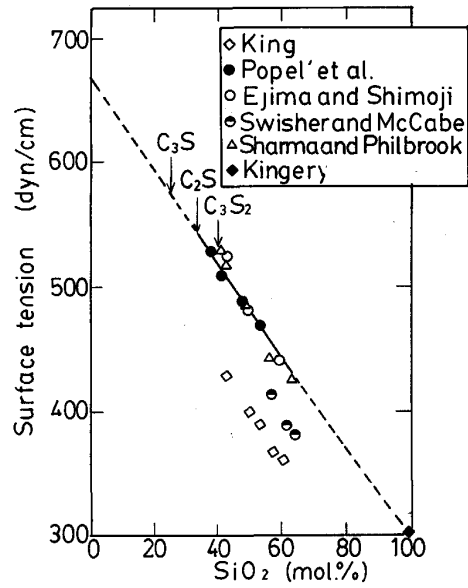


Fig. 9. Surface tension of CaO-SiO<sub>2</sub> system.

$$\begin{aligned} \gamma &= \gamma_1^0 + (kT/a) \ln(x_1'/x_1) \\ &+ (\omega l/a)(x_2'^2 - x_2^2) - (\omega m/a)x_2^2 \quad \dots\dots (4') \\ &= \gamma_2^0 + (kT/a) \ln(x_2'/x_2) \\ &+ (\omega l/a)(x_2'^2 - x_2^2) - (\omega m/a)x_1^2 \quad \dots\dots (4'') \end{aligned}$$

ここで、添え字 “0” は純粋状態を、また “'” は表面層の濃度を示し、 $\omega$  は粒子間の相互作用パラメーターである。ある原子と同一面上にある最近接原子とそれよりいつそう下にある最近接原子の割合を  $l$  と  $m$  はそれぞれ示し、全配位数を  $Z$  とすれば、次の関係を満たしている。

$$Z = lZ + 2mZ \quad (1 = l + 2m) \quad \dots\dots (5)$$

また、 $a$  は 1 分子当たりの平均表面占有面積である。いま、表面層において次の関係が成立すると仮定した。

$$a = x_1'(V_1^0/N)^{2/3} + x_2'(V_2^0/N)^{2/3} \quad \dots\dots (6)$$

ここで  $V_i^0$  は成分  $i$  の純粋状態での分子容、 $N$  はアボガドロ数 ( $6.023 \times 10^{23}$ ) を示す。また表面における  $l$  と  $m$  の値は、成分 1, 2 について純粋状態での値がその成分の表面濃度に応じて分配されるとして次式により表現した。

$$\begin{aligned} l &= x_1'l_1 + x_2'l_2 \\ m &= x_1'm_1 + x_2'm_2 \quad \dots\dots (7) \end{aligned}$$

ここで次の関係が成り立つ。

$$x_1 + x_2 = x_1' + x_2' = 1 \quad \dots\dots (8)$$

今、純成分の分子容  $V_i^0$ 、表面張力、 $\gamma_i^0$ 、配位数、 $m$  及び相互作用パラメーター  $\omega$  がわかれば二元系融体の表面張力および各成分の表面濃度が式(4)、(5)、(6)、(7)、(8)を連立して数値解析法により解くことがで

きる。そこで、まず CaO-SiO<sub>2</sub> 系融体についての従来の研究結果から仮想的化合物融体、CaO, 3CaO·SiO<sub>2</sub>, 2CaO·SiO<sub>2</sub>, および 3CaO·SiO<sub>2</sub> の表面張力の推定を行った。

CaO-SiO<sub>2</sub> 系融体の表面張力についての従来の研究結果を整理すると Fig. 9 のようである。最大泡圧法を用いた EJIMA and SHIMOJI<sup>12)</sup>, POPEL' ら<sup>13)</sup> および SHARMA と PHILBROOK<sup>14)</sup> の結果は良い一致を示し、リング引上げ法を用いた T. B. KING の結果<sup>15)</sup> 及び最大泡圧法を用いた SWISHER と MCCABE の結果<sup>16)</sup> は幾分低値を示す。他方、BRUN ら<sup>17)</sup> は POPEL' らの測定値から CaO の表面張力として 670 dyn/cm を与えている。そこで、これらの結果に基づき CaO, 3CaO·SiO<sub>2</sub>, 2CaO·SiO<sub>2</sub>, 3CaO·2SiO<sub>2</sub> の表面張力として、670, 585, 555, 及び 525 dyn/cm を採用した。

一方、CaF<sub>2</sub> は螢石型結晶構造を取り表面にはそのへき開面 (111) がくるとすれば配位数  $m=1/2$  と  $l=0$  となり、NaCl 型結晶構造を取る CaO は  $m=1/6$ ,  $l=2/3$  となる。他の珪酸塩についてはその表面構造が不明であるので稠密格子を取るとして  $m=1/4$ ,  $l=1/2$  を仮定した。このような前提のもとに計算された 1550°C における CaF<sub>2</sub>-CaO, CaF<sub>2</sub>-(CaO)<sub>0.75</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>0.25</sub>, CaF<sub>2</sub>-(CaO)<sub>0.667</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>0.333</sub>, CaF<sub>2</sub>-(CaO)<sub>0.6</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>0.4</sub> 二元系の表面張力を実測値と比較して Fig. 10~13 に示す。いずれの場合も、実測値は理想溶液を仮定して計算される値より小さく、相互作用パラメーター  $\omega$  は 6~8 kcal/mol (等モル組成での混合熱 1.5~2 kcal/mol) を

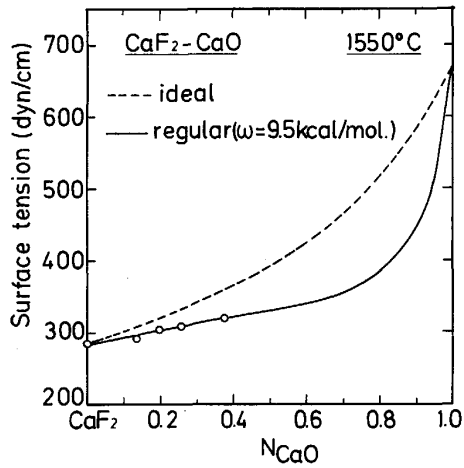


Fig. 10. Surface tension of  $\text{CaF}_2$ - $\text{CaO}$  melts at  $1550^\circ\text{C}$ .

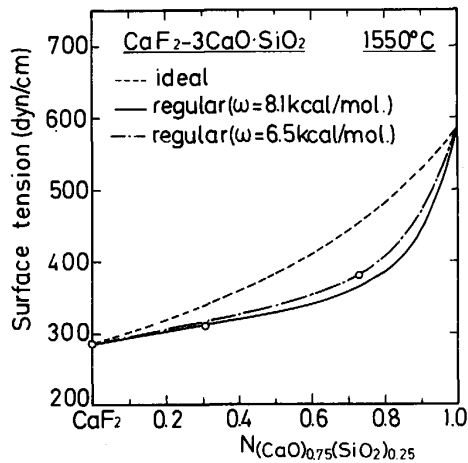


Fig. 11. Surface tension of  $\text{CaF}_2$ - $(\text{CaO})_{0.75}(\text{SiO}_2)_{0.25}$  melts at  $1550^\circ\text{C}$ .

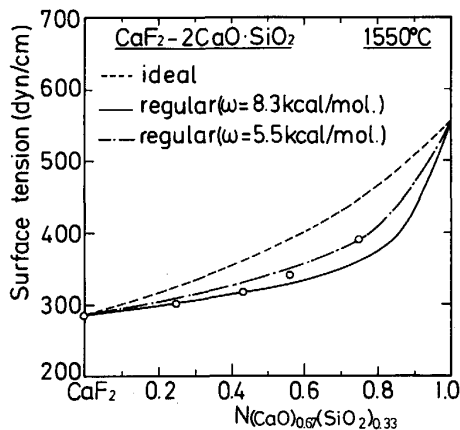


Fig. 12. Surface tension of  $\text{CaF}_2$ - $(\text{CaO})_{0.67}(\text{SiO}_2)_{0.33}$  melts at  $1550^\circ\text{C}$ .

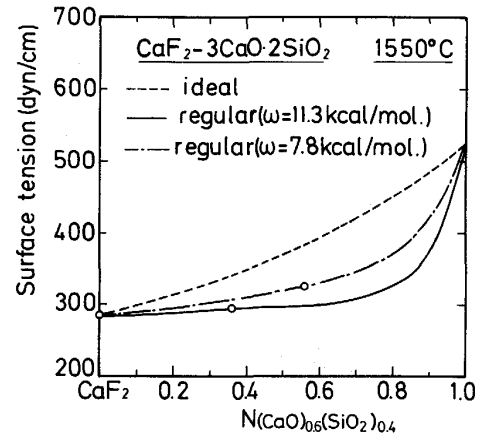


Fig. 13. Surface tension of  $\text{CaF}_2$ - $(\text{CaO})_{0.60}(2\text{SiO}_2)_{0.40}$  melts at  $1550^\circ\text{C}$ .

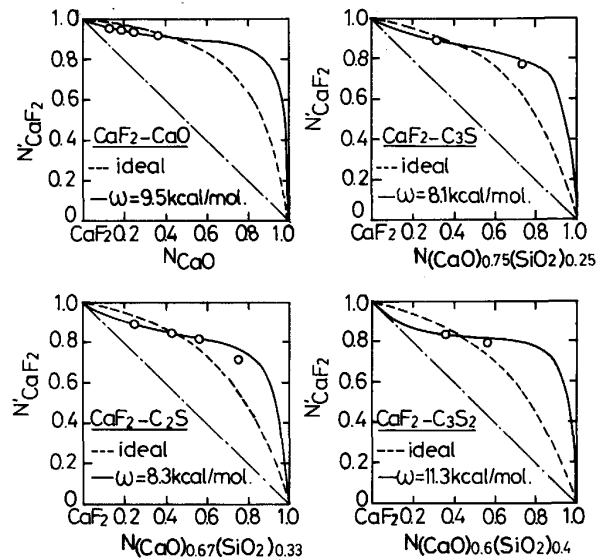


Fig. 14. Surface concentrations of  $\text{CaF}_2$  in  $\text{CaF}_2$ -based binary systems.

持つ正則溶液とみなすと計算値が実測値をよく再現することが分かる。

Fig. 14 には各系において式(4)により求められる  $\text{CaF}_2$  のバルク濃度と表面濃度の関係を示す。珪酸塩に対して表面張力の低い成分である  $\text{CaF}_2$  が表面に大きく過剰に存在していることが分かる。また、このような比較的小さな混合熱を示すことは、SUITO, GASKELL による融点降下法によるこの系の研究結果と対応している。Fig. 9~13 の結果を用いて  $1550^\circ\text{C}$  における  $\text{CaF}_2$ - $\text{CaO}$ - $\text{SiO}_2$  三元系融体の等表面張力線を Fig. 15 に示すが、密度の場合と同様に Dicalcium silicate ( $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ) の存在が融体の特性に大きく係っていることを示唆している。

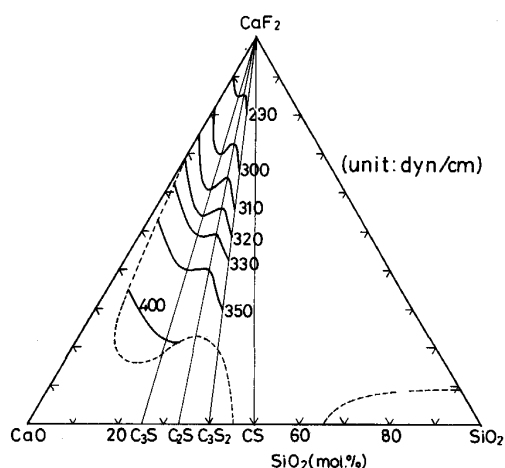


Fig. 15. Iso-surface tension curves in the CaF<sub>2</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub> system at 1550°C.

## 5. 結 論

CaF<sub>2</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub> 系融体の密度および表面張力を CaO/SiO<sub>2</sub> > 1.5 の範囲でアルキメデス 2 球法および最大泡圧法で測定した。結果は以下に要約する。

1) CaF<sub>2</sub>-CaO, CaF<sub>2</sub>-3CaO·SiO<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, 及び CaF<sub>2</sub>-3CaO·2SiO<sub>2</sub> 二元系融体の分子容は加成性則を満たす。このことはこの系の融体でふつ化カルシウムは単に希釈効果を持つに過ぎないことを示唆している。

2) 仮想的液体 CaO, 3CaO·SiO<sub>2</sub>, 2CaO·SiO<sub>2</sub>, 3CaO·2SiO<sub>2</sub> の密度は 1550°C においてそれぞれ 2.659, 2.744, 2.820 及び 2.696 g/cc と評価され、密度の最大値は Dicalcium silicate (2CaO·SiO<sub>2</sub>) の組成に対応している。このことは CaF<sub>2</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub> 系融体において Dicalcium silicate の存在がその密度や表面張力のような性質に大きく寄与していることを示唆している。

3) CaF<sub>2</sub>-(CaO+SiO<sub>2</sub>) 擬二元系の表面張力は正則溶液についての GUGGENHEIM の式により整理することができた。

4) 以上の結果を用いて、CaF<sub>2</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub> 系融体についての等密度線図および等表面張力線図を 1550°C で得た。

## 文 献

- 1) 荻野和巳, 原 茂太: 鉄と鋼, **63** (1977), p. 199
- 2) 荻野和巳, 原 茂太: 鉄と鋼, **64** (1978), p. 523
- 3) 荻野和巳, 芝池秀治, 原 茂太: 鉄と鋼, **66** (1980), p. 169
- 4) S. HARA and K. OGINO: Canadian Metall. Quarterly, **20** (1981), p. 113
- 5) M. SHINMEI and T. MACHIDA: Metall. Trans. **4** (1973), p. 1996
- 6) Thermo-Physical Properties of High Temperature Solid Materials, 1, ed. by Y. S. TOLOUKIAN (1967)
- 7) A. A. GAINULLIN, N. V. MALIKOV and V. E. ROSHZHIN: Izv. VUZov Chernaya Metalluygiya (1985), p. 4
- 8) J. M. TOMLINSON, M. S. R. HEYNES and J. O' M. BOCKRIS: Trans. Faraday Soc., **54** (1958), p. 1822
- 9) Y. E. LEE and D. R. GASKELL: Metall. Trans., **5** (1974), p. 853
- 10) H. SUIITO and D. R. GASKELL: Metall. Trans. B, **7** (1976), p. 157
- 11) E. A. GUGGENHEIM: Trans. Faraday Soc., **41** (1945), p. 150
- 12) A. EJIMA and M. SHIMOJI: Trans. Faraday Soc. **66** (1970), p. 99
- 13) S. I. POPEL', V. I. SOKOLOV and O. a. ESIN: Fiz. Khimii., **43** (1969), p. 1782
- 14) S. K. SHARMA and W. O. PHIBROOK: Scr. Metall. **4** (1970) p. 107
- 15) T. B. KING: J. Soc. Glass Techno, **35** (1951), p. 241
- 16) J. H. SWISHER and C. L. McCABE: Trans. Metall. Soc. AIME, **230** (1964), p. 1669
- 17) L. B. BRUN, G. A. TOPORICHSHEV and S. G. MELAMUD: J. Fiz. Khimii., **53** (1979), p. 725