



NaCl-KCl-NiCl₂系平衡状態図について

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2014-07-09 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 田中, 章彦, 片山, 博 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/3514

NaCl-KCl-NiCl₂ 系平衡状態図について

田中章彦・片山 博

On the Equilibrium Diagram of System NaCl-KCl-NiCl₂

Akihiko Tanaka and Hiroshi G. Katayama

Abstract

For the purpose of determining the phase diagram of NaCl-KCl-NiCl₂ system, thermal analysis and X-ray diffraction analysis have been conducted.

The results are as follows;

(1) NaCl-KCl binary phase diagram which remained uncertain in earlier papers in respect to the solidus line and solubility curve in solid state has been reviewed and revised.

(2) NaCl-NiCl₂ and KCl-NiCl₂ diagrams having no previous report have been determined, and it was found that the former had only one eutectic point at about 29 mol pct. NiCl₂, 563°C and the latter had one eutectic point at 28 mol pct. NiCl₂, 507°C and one peritectic point at 50 mol pct. NiCl₂, 657°C and the peritectic product was stoichiometric compound KCl·NiCl₂.

(3) The liquidus surface of the ternary diagram of NaCl-KCl-NiCl₂ system have been determined, and we found that it has minimum fusing point at the position of about 20 mol pct NaCl, 50 mol pct KCl, 30 mol pct NiCl₂ at about 500°C.

I. 緒 言

近年、各工業分野において熔融塩の利用が盛んになり、その特性についても大きな関心がよせられている。しかしながらこの基礎となる各組合せの平衡状態図に関する研究は相当古くから行なわれているにもかかわらず、必ずしも十分であるとは言えない。たとえば本報告のNaCl-KCl-NiCl₂ 3元系については報告が従来皆無であったばかりでなく、NaCl-NiCl₂, KCl-NiCl₂ の各2元系さえ、公表されたものがみあたらない。NaCl-KCl系は塩化物熔融塩中代表的なものでありながら、今日一般に使用されている「熔融塩物性表¹⁾」などに採用されている状態図はその根拠が30年以上前の報告にもづくものであり、固相線、固相域内の溶解度曲線が点線にて表わされ未確定であることを示している。当時よりはるかに純粋な物質が得られ、測定器機の精度がいちじるしく向上した今日、再確認する必要があるものと思われる。以上により我々は実用上の目的からNaCl-KCl-NiCl₂ 3元系およびその3つの構成2元系について状態図を確立するための諸測定を行なった。ただしNiCl₂は実験温度においてきわめて蒸気圧が高く、これを多量に含む2元3元の熔融塩は測定間に相当量の蒸発損失を免れ得ない。これによる組成変動は低濃度側では前後の重量変化と化学分析により補正することができるが、高濃

度側ではこれによる補正值の誤差が大きく結果の信頼性が低いものとなる。したがって本報においては NiCl_2 のモル比 70% 以下にとどめることとする。

II. 試料および方法

配合試料はそれぞれ分析用試薬特級 NaCl , KCl , NiCl_2 より調製した。すなわち, NaCl-KCl は一度熔融冷却することにより脱水塊状化したものを粗砕して使用し, NiCl_2 は単に 300°C にて 90 min 間加熱脱水するにとどめた。それぞれを所定モル比に配合後熔融し, 冷却間に熱分析を行ない, また必要に応じて冷却物および再融急冷物について, あるいは高温加熱間に X 線回折を行ない各生成相を同定し, 相域を確認した。次に熱分析法, X 線回折法について具体的に記す。

a) 熱分析法 各 2 元系および 3 元系の凝固区域の決定は主として徐冷における冷却曲線にもとづいて行なわれた。 NaCl-KCl 系はアルゴン気流中, NiCl_2 を含む 2 元, 3 元系においては NiCl_2 の酸化を最小限におさえる目的で HCl 蒸気を含む窒素ガス流気中で加熱および冷却を行なった。しかし高温においてはいずれの場合も蒸発がはげしく, 大きな組成変動をともしない易いので, 流気をとめそれぞれのガス雰囲気中で溶解保持した。試料は内容積 20 cc の白金ルツボ中におさめ, この中に挿入した PR 熱電対の起電力を記録計に導き測定した。この記録計は測定の前後に標準電位差計を用いて厳密に補正するとともに必要に応じて高純度アルミニウムをもって直接検定を行なった。冷却速度は $0\sim 600^\circ\text{C}$ の間では $3\sim 5^\circ\text{C}/\text{min}$, 600°C 以上では $5\sim 6^\circ\text{C}/\text{min}$ である。

b) X 線回折法 NaCl-KCl 2 元系の固相域内の溶解度曲線の決定には高温 X 線回折法を採用した。使用装置は理学電機製自記 X 線回折装置ならびに附属高温試料支持台である。対陰極は Cu , フィルターは Ni を使用した。加熱は窒素気流中に行ない測定温度は $\pm 3^\circ\text{C}$ に自動制御した。求めた測定値より格子定数を計算し, ベガードの法則にもとづき溶解度曲線を得た。

なお, 他に冷却後の試料について数多くの回折測定を行ない相域決定の資料とした。

III. 結果とその検討

1. NaCl-KCl 2 元系状態図

NaCl-KCl 系状態図についての報告は比較的多く, 古くは Treis, Kurnakow, Zemczuznyi, Lantsbery および Nacken などがある²⁾。Kurnakow と Zemczuznyi および Nacken の研究によって得られた結果をまとめると図-1(a)となる。Kurnakow と Zemczuznyi はこの系がある凝固区間をへて全率固溶体として凝固し, その液相線は 50 モル % 付近に最低点をもつこと, この固溶体は 400°C 以下において溶解限をもつことを発見した。しかしその固相線および溶解

度曲線は確定していない。Nacken は凝固した混合塩を種々の温度において焼鈍し屈折率の測定により溶解度曲線を推定した。佐藤, 砂見氏²⁾ は昭和 8 年この系について検討し 図-1 (b) の結果を報告しているが, これは前者にくらべて細い数値について幾分の修正が加えられたに過ぎない。熱分析, 示差熱分析, 焼鈍急冷試料の X 線回折, 屈折率測定などを行なったがその結果はかならずしも満足すべきものでなく, 固相線, 溶解度曲線を確定するに至っていない。その後局部的な 2, 3 のデータの発表は散見するが, NaCl-KCl 2 元系としてまとまった報告は見あたらず, 前述のように「熔融塩物性表」などにはこの古い状態図が採用され, 実用されている。本研究はしたがってこの 2 元系における固相線の確定, 固相域内の溶解度曲線の確認を主眼とした測定を行なった。前者については熱分析, 後者については高温 X 線回折を主たる確認手段として用いた。

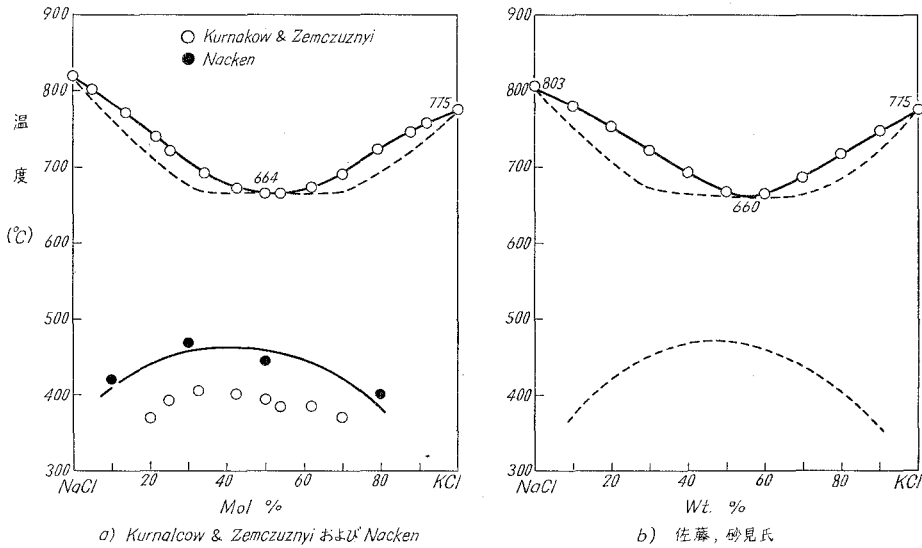


図-1 従来の研究による NaCl-KCl 系状態図

NaCl-KCl 系においては液相線に比べて固相線の場合, 冷却曲線の変化はきわめて微弱であり, 明確な点として認知することが困難であった。多くの点は上下の曲線のわずかな傾向の変化から推定する他なく, したがって幾分の誤差はまぬかれ得ない。なおこれらの混合塩の溶解, 冷却過程にわずかな重量減が認められた。NaCl, KCl の蒸気圧曲線を比較するとこの測定温度では重量減はほとんど KCl の蒸発に由来するものであると考えられるので, これにもとづいて組成変動を計算し, 結果を修正した。

固相域内の溶解度曲線の決定には, 各配合のあらかじめ溶解した混合塩を 300~500°C の間の所定温度に窒素気流中で保持し, 粉末法により X 線回折を行ない (200), (220) 面の回折角を求め, これより固溶体の格子定数を計算した。NaCl 側, KCl 側固溶体はそれぞれ, 溶質量

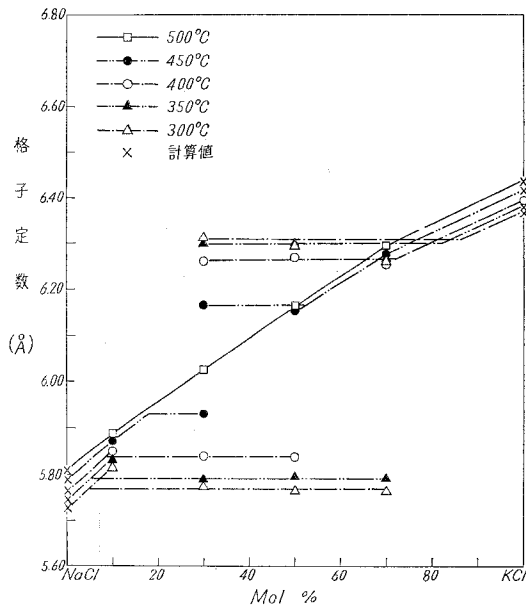


図-2 NaCl-KCl 混合物の温度および組成による格子定数の変化

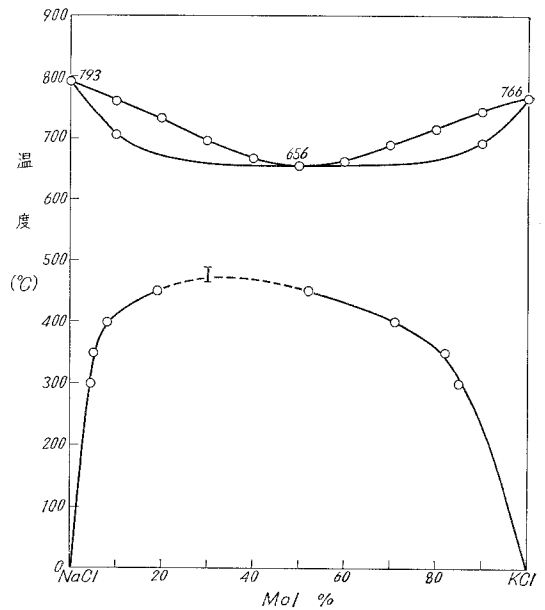


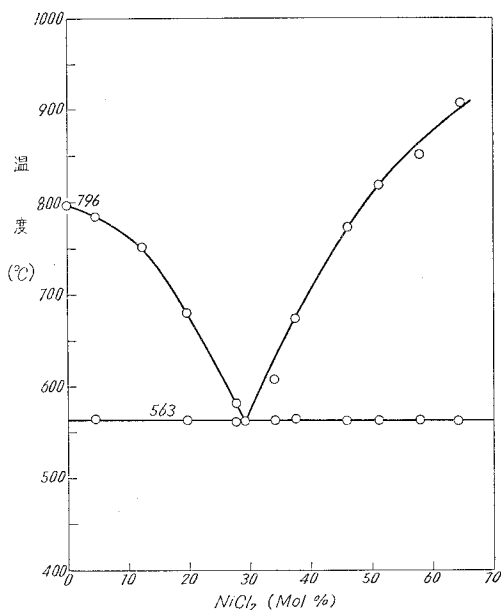
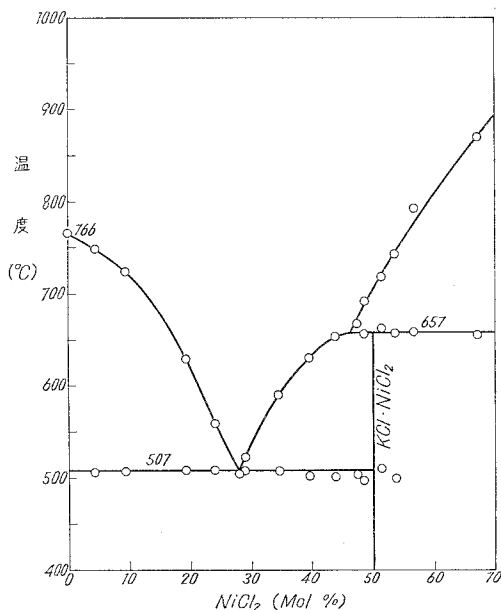
図-3 NaCl-KCl 系平衡状態図

の増加にしたがい、その格子定数を直線的に増加および減少するが、溶解限をこえると一定となる。図-2 は組成変化にともなう各固溶体の格子定数の変化を示す。また 2 相域内の混合塩を次第に高温に加熱し、この間の 2 つの固溶体の回折線の強度変化をしらべると、一つの相の回折線が次第にその強度を減じ、ついには全く消滅して単相域に入る。後者の方法は前者の方法に比べていちじるしく精度は落ちるが、溶解度曲線の頂部付近にはこの方法に頼らざるを得ない。

以上より最終的に得た状態図は図-3 に示される。図-1 (a), (b) の従来のものに比べて固相線は下方へのふくらみが大きく、溶解度曲線は NaCl 側にむかって頂部が大ききひろがりをもつことが注目される。

2. NaCl-NiCl₂ 2 元系状態図

この系についてはいまだ公表された報告を見ない。この系の各配合の混合塩について熱分析を行なった結果、それぞれの冷却曲線は明瞭な一つの屈曲点と一定温度の一つの停点を示す。これより図-4 に示す単純な共晶型の状態図を得ることができる。共晶温度は 563°C、共晶組成は NiCl₂ 約 29 モル %、NaCl 約 71 モル % となった。なお前述のように測定温度において NiCl₂ はすでに相当高い蒸気圧をもち、測定間の蒸発にもとづく組成変動が考えられたので、凝固試料について Ni の化学分析を行ない結果の補正を行なった。しかし 70 モル % 以上の NiCl₂ を含む試料においてはその補正值の精度も期待できないので測定を行なわなかった。冷却試料について X 線回折を行なった結果、いずれも純 NaCl, NiCl₂ の明瞭な回折像を得たの

図-4 NaCl-NiCl₂ 系平衡状態図図-5 KCl-NiCl₂ 系平衡状態図

で測定を行なわなかった区域においても中間化合物の存在は考えられなく、また NiCl₂ 側においても NaCl をほとんど固溶しないことがわかる。

3. KCl-NiCl₂ 2元系状態図

この系も過去に報告された状態図は見られない。熱分析結果および冷却試料の X 線回折結果を総合すると 図-5 の状態図が得られる。すなわち NiCl₂ の低濃度側では NaCl-NiCl₂ 系と同様な共晶型であり、507°C、NiCl₂ 28 モル % の位置に共晶点があられる。しかし、NiCl₂ 高濃度側では 657°C において包晶反応が起こり、中間化合物が生成する。この中間化合物については厳密な熱分析、X 線回折をくりかえした結果 KCl、NiCl₂ 等モル濃度すなわち KCl·NiCl₂ なる分子組成をもつものであるとの結論に達した。すなわち、通常の冷却速度の熱分析ではこの包晶反応が十分に進行せず過冷の状態でも共晶温度にもちきたされ共晶反応を起しやすく、この結果 50 モル % NiCl₂ 以上においても共晶が生成することが X 線回折像に認められる。このため 50~55 モル % の NiCl₂ を含む試料について包晶温度直下約 600°C 付近で長時間保持し、包晶反応を完了せしめ急冷することにより、共晶が生成しなくなることを X 線回折より確かめ、この化合物を KCl·NiCl₂ と確認した。

この系においても NiCl₂ 70 モル % 以上は NiCl₂ の蒸気圧が高いため測定不能であったが、冷却試料の X 線回折結果から測定を行っていない区域においても第 2 の中間化合物は存在せず、また NiCl₂ 側には KCl·NiCl₂ に対する固溶域がほとんど存在しないことが確かめられた。

4. NaCl-KCl-NiCl₂ 3元系状態図

上述の3系の2元状態図を基礎として、3元域に多数の混合試料を作り、それぞれについて熱分析、X線回折、高温X線回折を行なった。一部の固相線および固相間の相境界の熱変化が微弱であり確認までに至っていないので、本報ではほぼ確認し得た凝固面のみをとりあえず公表することとする。ただし70モル%以上のNiCl₂を含む区域は前述の理由により測定を行っていない。

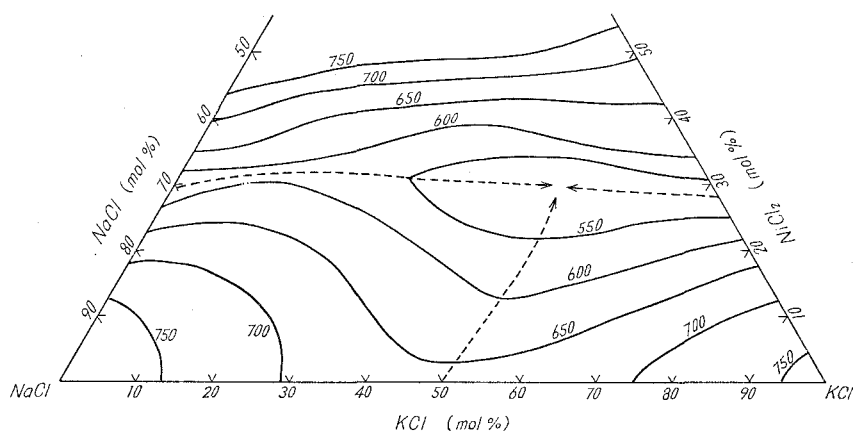


図-6 NaCl-KCl-NiCl₂ 3元系液相面等温線図

各測定点を化学分析により補正し、凝固面を等温曲線にて表現したものが図-6である。NaCl-KCl 2元系の液相線の最低点はNiCl₂量の増加とともに、ややKCl側に傾きながら図の破線に従ってその融点が降下する。また、NaCl-NiCl₂ 2元系の約29モル% NiCl₂, 563°Cにある共晶点、ならびにKCl-NiCl₂ 2元系の約28モル% NiCl₂, 507°Cの共晶点はそれぞれKCl, NaCl量の増加にしたがい峻しい谷をなして徐々に融点が降下する。この線は約30モル% NiCl₂, 約50モル% KCl, 約20モル% NaClの付近にて合し、3元の最低融点となる。これよりNiCl₂側は急斜面をもって融点が上昇する。KCl, NiCl₂等モル%の中間化合物の影響はわずかに、等温曲線の密度にあらわれてはいるが溶融面においては明瞭でない。

IV. 結 言

NaCl-KCl系の従来報告された状態図を再検討し、その一部を修正するとともに、従来ほとんど報告のないNaCl-NiCl₂系, KCl-NiCl₂系の各状態図を作製する実験を行ない、さらにこれらを基礎としてNaCl-KCl-NiCl₂ 3元系状態図の凝固面を追跡する実験を行なった。ただしNiCl₂ 70モル%以上はNiCl₂の蒸発にともなう組成変動がはげしく、結果に対する精度がいちじるしく低下するので実験は行なわなかった。

得られた結果はそれぞれ図-3, 4, 5, 6に示されるが主な点を記述すると次のようである。

1. NaCl-KCl 2 元系の凝固域は従来の報告と大きな相違はないが、高温 X 線回折による固相域内の溶解度曲線の実測結果は従来の結果より頂部が特に NaCl 側にいちじるしく平坦なひろがりをもつことが認められた。

2. NaCl-NiCl₂ 系は単純な共晶型であり NiCl₂ 約 29 モル %, 563°C の位置に共晶点をもつ。また相互にほとんど固溶しない。

3. KCl-NiCl₂ 系は 28 モル % NiCl₂, 507°C に共晶点, 50 モル % NiCl₂, 657°C に包晶点が認められ、包晶反応による生成物は KCl·NiCl₂ なる分子組成の化合物であることが確認された。この系も KCl, NiCl₂ それぞれ化合物をほとんど固溶しない。

4. NaCl-KCl-NiCl₂ 3 元凝固面は各 2 元系の共晶点, および液相線最低点がそれぞれ第 3 成分の添加により低下し, 約 20 モル % NaCl, 50 モル % KCl, 30 モル % NiCl₂ の位置に合し, 3 元最低融点約 500°C となる。

(昭和 45 年 5 月 20 日受理)

文 献

- 1) 電気化学協会溶融塩委員会編：溶融塩物性表, 466 頁 (化学同人, 1963).
- 2) 佐藤知雄・砂見淳一：金属の研究, **10** (7), 290 (1933).