溶融 MgCl_2 - CsCl 2 成分系の密度およびモル体積

江 島 辰 彦* 佐 藤 讓*
安 藤 明 男** 浅 川 輝 彦***

J. Japan Inst. Metals, Vol. 45, No. 4 (1981), pp. 368~373

Density and Molar Volume of MgCl_2 - CsCl Binary Melt

Tatsuhiko Ejima*, Yuzuru Sato*, Akio Ando** and Teruhiko Asakawa***

Density of MgCl_2 - CsCl binary melt has been measured over the temperature range of liquidus to about 1200 K by means of the manometric method using a transparent furnace and U-type manometer. The results obtained are summarized as follows:

The density increases monotonously with increasing CsCl content. The expansion coefficient of pure MgCl_2 is significantly small, but that of the binary melt increases to about 30 mol% CsCl . The molar volume deviates positively from the additivity over the whole range of composition, and its deviation shows a maximum at about 65 mol% CsCl which corresponds nearly to the stoichiometric composition of the compound Cs_2MgCl_4 . In the binary melt, the partial molar volume of MgCl_2 increases steeply with increasing CsCl content in the composition range of more than 50 mol% CsCl , while that of CsCl exhibits a maximum at about 30 mol% CsCl . The volumetric behavior of the melt was explained in terms of the model which describes the constitution of ionic species including the MgCl_4^{2-} complex anion in the melt.

The molar volume and expansion coefficient of each compound included in the melt were estimated by using the model of construction of the melt containing MgCl_2 on the assumption of the additivity among the volumes of ionic species.

(Received December 23, 1980)

I. 緒 言

MgCl_2 はマグネシウム電解浴の主成分として用いられる工業的に重要な塩であるばかりでなく、アルカリ金属塩化物などの溶融混合物系の密度や電導度、表面張力などの物理化学的性質^{(1)~(5)}が複雑な組成依存性を示すことから、融体を構成するイオン種と物理化学的諸性質との関連やそれらを左右する因子についての検討がなされている興味深い物質である。このように複雑な組成依存性を示すのは Mg-Cl 間の結合が共有結合的性質を有し、溶融 MgCl_2 あるいは混合溶融塩系において錯イオン形成傾向が強いためであると考えられている。

そこで本研究では MgCl_2 -アルカリ金属塩化物 2 成分系中、最も錯体形成傾向の強い MgCl_2 - CsCl 2 成分系の密度を全組成範囲にわたり、液相線温度から 1200 K までの温度範囲で測定し、モル体積や膨張係数などを求めて融体を構成するイオン種との関連において体積的挙動を検討することにした。

II. 実 験

MgCl_2 は吸湿性が著しく、加熱溶融する際に加水分解し易いので、試料を外部から完全に遮断することが可能、かつ正確で測定精度の高いマノメータ法を用いて密度を測定した。装置の構成および操作法は既報⁽⁶⁾に詳述したので省略する。 MgCl_2 - CsCl 2 成分系では MgCl_2 と CsCl の密度差が大であるため、透明石英製の U 字型マノメータに装入した試料の組成の不均一すなわち U 字管下部ほど密度の大きい CsCl の濃度が高くなる現象が起きやすい。そこで測定にあたっては試料を溶融した後、水銀リザーバによって試料を U 字管内で繰返し上下動させて攪拌し、試料の組成が均一になるように留意した。

MgCl_2 は吸湿性が著しく、加水分解し易いために高純度の無水塩は入手し難い。また、真空加熱などによって水和塩より結晶水を除去しようとしても酸化物などが生成するため純粋な無水 MgCl_2 を得ることができない。そこで本

* 東北大学工学部金属工学科 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai)

** 東北大学大学院, 現在: 東京芝浦電気株式会社 (Graduate School, Tohoku University, Sendai. Present address: Toshiba Corporation, Tokyo)

*** 東北大学工学部, 現在: アルプス電気株式会社 (Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai. Present address: Alps Electric Co., Ltd., Tokyo)

研究では複塩法および塩化水素処理法を併用して無水 MgCl_2 を得ることにした。すなわち特級試薬の $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ および NH_4Cl を等モル量蒸留水に溶解し、これを蒸発・乾涸して $\text{MgCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ なる水和複塩を作る。この複塩を乾燥器中で一昼夜 400 K に加熱して結晶水の大部分を除去し、次に脱 NH_4Cl 装置中に装入して真空下約 480 K に 18~21.6 ks (5~6 h) 加熱して十分に脱水する。脱水が完了した後 Ar ガスを流しながら約 700 K に加熱して複塩分解を行い、 NH_4Cl を昇華除去して無水 MgCl_2 を得る。得られた無水 MgCl_2 は灰白色で見掛け密度の小さい極めて微細な粉末であるので熔融精製を行う。無水粉末 MgCl_2 を約 600 K で真空加熱した後、乾燥 HCl 雰囲気下で加熱熔融し、熔融試料中に乾燥 HCl ガスを吹き込んで残存酸化物や微量水分を除去する。しかる後、乾燥 Ar を吹き込んで過剰の HCl を放出させ真空下で凝固させて無色透明の純粋な無水 MgCl_2 の層状結晶を得た。

一方、 CsCl については特級試薬を用い真空下約 600 K で乾燥した後、乾燥 HCl 雰囲気下で熔融する。この熔融 CsCl 中に乾燥 HCl および乾燥 Ar を吹き込んで処理し、真空下で凝固させて試料とした。

測定終了後、試料全量を蒸留水に溶解し、所定の濃度に希釈した後、Mg および Cs についてそれぞれ原子吸光分析および蛍光分析によって定量し組成を決定した。決定された組成の誤差は 0.5 mol% 以下であった。

III. 実験結果

測定された密度を各組成毎に温度に対しプロットして Fig.1 に図示し、さらにこれらの測定値より密度を温度の 1

Fig.1 Densities of MgCl_2 - CsCl binary melts.

次式として各組成毎に最小自乗法によって回帰した結果を Table 1 に示した。また回帰式より求めた 1000 K, 1100 K および 1200 K における密度の組成依存性を Fig.2 に図示した。図より明らかなように MgCl_2 - CsCl 系の密度は CsCl 添加量の増加と共に単調に増加する。この場合、組成に対する密度の増加率は MgCl_2 および CsCl 富側の組成範囲で大きな値を示すが 30~70 mol% CsCl の組成範囲では比較的小さく、全体として逆 S 字型の特徴的な組成依存性を示す。さらに MgCl_2 富側において温度依存性がかなり小さいことも注目に値する。本 2 成分系の密度を組成および温度の関数として抱括的に表わすため既報⁽⁶⁾と同様に Table 1 に示した係数を組成の 3 次式として近似し Table 2 に示した。これに基づいて計算した密度はほぼ 0.2% 以内で実測値とよく一致した。

MgCl_2 - CsCl 2 成分系については全組成範囲にわたって密度を測定した報告がなく、わずかに CsCl 70 mol% 付近の組成についての測定が Grjotheim ら⁽¹⁾によってな

Table 1 Parameters of the density equation for MgCl_2 - CsCl binary melt.

$\rho = (a - b \cdot 10^{-4}T) \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \text{ (T in K)}$			
mol% CsCl	a	b	std. dev.
0.0	1.9734	2.944	0.0014
12.0	2.2727	4.674	0.0011
20.5	2.4869	6.007	0.0015
38.0	2.7084	6.917	0.0008
53.5	2.8488	7.179	0.0009
63.5	2.9801	7.540	0.0019
76.0	3.1501	8.151	0.0016
86.5	3.3742	8.990	0.0022
93.5	3.5646	9.750	0.0017
100.0	3.7701	10.611	0.0014

Fig.2 Density isotherms of MgCl_2 - CsCl binary melt.

Table 2 Equation of the density for MgCl_2 -CsCl binary melt.

$$\rho = (\rho_0 - \rho_1 \cdot 10^{-4} T) \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$X = \text{mol fraction of CsCl}$$

$$T \text{ in K}$$

$$\rho_0 = 1.967 + 3.279X - 4.813X^2 + 3.344X^3$$

$$\rho_1 = 2.907 + 20.19X - 33.92X^2 + 21.51X^3$$

れているだけである。Grjotheim らの報告値は本研究結果と比較的良好一致を示しており、また純 MgCl_2 および純 CsCl に関して従来報告されている密度の値^{(1)(2)(7)~(10)}も本研究結果と概ね 0.5% 程度の範囲内で良く一致しているが、全組成範囲について比較することはできない。

IV. 考 察

溶融 MgCl_2 -CsCl 2 成分系の体積的挙動を検討するためモル体積 V_M を式(1)によって求めてみる。

$$V_M = (X_{\text{MgCl}_2} W_{\text{MgCl}_2} + X_{\text{CsCl}} W_{\text{CsCl}}) / \rho \quad (1)$$

ここで X および W はそれぞれ、 MgCl_2 あるいは CsCl のモル分率およびモル質量である。密度 ρ の算出には

Fig.3 Molar volume and excess molar volume of MgCl_2 -CsCl binary melt.

Table 1 の値を用い 1000 K, 1100 K および 1200 K におけるモル体積、ならびにモル体積の加成性よりの偏倚量である過剰モル体積を求めて Fig.3 に図示した。本 2 成分系以外の MgCl_2 とアルカリ金属塩化物の混合塩においてはアルカリ金属塩化物富側で正の過剰モル体積、 MgCl_2 富側で負の過剰モル体積を示すことが認められている。これらの系ではアルカリ金属イオンの寸法が大きくなるほど過剰モル体積が正に増大する傾向を有するので、 MgCl_2 -CsCl 2 成分系では負の過剰モル体積を示す組成範囲は他の系にくらべ小さいことが予想される。然るに Fig.3 より明らかにモル体積は最大値を有する組成依存性を示し、過剰モル体積は予想のように全組成範囲にわたって正の値を示す。また過剰モル体積は温度の上昇に伴って若干増加するが、いずれの温度においても CsCl 約 65 mol% すなわち $\text{MgCl}_2 : \text{CsCl} = 1 : 2$ の化学量論組成の付近で最大値を示す。最大値を示す組成より MgCl_2 富側では過剰モル体積は温度に依存して増加するが CsCl 富側ではほとんど変化しない。また膨張係数 α を式(2)により求め、1100 K における値を Fig.4 にプロットした。

$$\alpha = \frac{1}{V_M} \left(\frac{\partial V_M}{\partial T} \right)_P \quad (2)$$

MgCl_2 の膨張係数は CsCl のそれの約 1/3 で他の典型的なイオン性溶融塩のそれよりも非常に小さい。このように膨張係数の小さな MgCl_2 に CsCl を添加していくと CsCl 30 mol% 付近まで膨張係数は急激に増加する。それ以上の組成ではほぼ一定の値を示すようになるがさらに CsCl の添加量を増すと再び増加するようになる。

次に各成分の体積挙動を検討するために部分モル体積を求めた。Table 2 に示した密度の関数を用いて 1000 K, 1100 K および 1200 K における MgCl_2 および CsCl の部分モル体積を求め Fig.5 に図示した。また Fig.5 にはそれぞれの部分モル体積の 1100 K における膨張係数をも併せて図示した。 MgCl_2 の部分モル体積は CsCl を添加すると最初はほぼ一定の値、あるいは若干減少する傾向を示すが CsCl

Fig.4 Expansion coefficient of MgCl_2 -CsCl binary melt at 1100 K.

Fig.5 Partial molar volumes and their expansion coefficients of MgCl_2 and CsCl in MgCl_2 - CsCl binary melt.

約 50 mol% 付近の組成から増加し始め、 CsCl 添加量の増加と共に急激に増大する。一方 CsCl の部分モル体積は MgCl_2 の添加によって最初はゆるやかに増加するが CsCl 20~30 mol% の組成で最大値を示した後減少する。部分モル体積の膨張係数は CsCl 60 mol% 付近の組成で MgCl_2 については最大値、 CsCl については最小値を示す。この組成は Fig.3 の過剰モル体積が最大となる組成にはほぼ対応する。

以上のような本 2 成分系の体積的挙動は融体内での錯化合物の生成に関連していると考えられる。状態図⁽¹¹⁾によれば MgCl_2 - CsCl 2 成分系には固相において $\text{MgCl}_2 \cdot 3\text{CsCl}$ 、 $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{CsCl}$ 、 $\text{MgCl}_2 \cdot \text{CsCl}$ および $3\text{MgCl}_2 \cdot \text{CsCl}$ なる中間化合物が存在する。しかしながら MgCl_2 -アルカリ金属塩化物の融体中においては一部に MgCl_4^{2-} なる錯イオンの存在が認められている⁽¹²⁾が、最近のラマンスペクトルの測定⁽¹³⁾や液相線よりの化合物解離種の検討⁽¹⁴⁾あるいは電気化学的測定⁽¹⁵⁾などによると MgCl_4^{2-} の存在のみが認められると報告されている。融体中に MgCl_4^{2-} なる錯イオンが存在することは $\text{MgCl}_2 : \text{CsCl} = 1 : 2$ なる化学量論組成付近に鋭い発熱のピークを認めた Kleppa と McCarty⁽¹⁶⁾ の混合熱測定結果からも理解される。Pelton と Thompson⁽¹⁷⁾ は MgCl_2 が熔融状態においてそれ自身の解離あるいはアルカリ金属塩化物など Cl^- 供与体の添加によって式 (3) のように MgCl_4^{2-} 錯イオンを生成するとしたモデルを用い、構成イオン種の変化について検討している。

このモデルによると 1100 K では純 MgCl_2 の場合、全 Mg 量の 37% が Mg^{2+} 、63% が MgCl_4^{2-} として存在することになるが、 MgCl_2 に CsCl を添加すると MgCl_4^{2-} の安定

性が増すので Cs_2MgCl_4 なる化学量論組成では全 Mg 量の 95%、さらに CsCl の多い組成ではほぼ 100% が MgCl_4^{2-} なる錯イオンとして存在することになる。ただしアニオン中の MgCl_4^{2-} の分率が最大となる組成は CsCl 63~65 mol% であって化学量論組成とは一致せず、むしろ過剰モル体積が最大あるいは部分モル体積の膨張係数が最大・最小を示す組成とよく対応する。 MgCl_4^{2-} の安定性は温度上昇と共に低下するがその度合は比較的小さいので構成イオン種の温度による存在比率の変化は体積的挙動の定性的な検討においては重要でないと考えられる。

これらのことを考え併せると過剰モル体積が正になるのは MgCl_4^{2-} の生成によるものであり MgCl_4^{2-} をアニオンとする化合物 (Cs_2MgCl_4 および $\text{Mg} \cdot \text{MgCl}_4$) のモル体積はかなり大きなものであることがわかる。また膨張係数の組成依存性が大きな変化を示す理由については次のように考えられる。液体の膨張係数は一般には粒子間の相互作用が強いほど小さい。純 MgCl_2 の場合には電荷密度の大なる Mg^{2+} イオンが多量に存在するのでイオン間の相互作用が強く膨張係数は小さいが CsCl 添加によって Mg^{2+} が電荷密度の小さい MgCl_4^{2-} に変化し、かつカチオン中の Mg^{2+} が Cs^+ によって置換されるようになるので膨張係数の急増がおこる。その後のほぼ一定の膨張係数を示す組成範囲は Cs_2MgCl_4 あるいは $\text{Mg} \cdot \text{MgCl}_4$ なる化合物が主要な成分となる組成であり、これらが比較的大きな膨張係数を有すると考えると良く説明できる。 CsCl 70 mol% 以上の組成範囲では錯イオンの濃度が漸次低下し、これによって膨張係数の値は CsCl 本来の値に近づくため増加の傾向を示すと考えられる。また過剰モル体積の温度による変化が MgCl_2 の多い組成で大であるのは MgCl_2 の膨張係数が小さく CsCl の添加によって膨張係数の急増が起こるため、 CsCl の多い組成に比べて純粋塩の膨張係数との差が大なるためであると考えられる。

部分モル体積の挙動が、 CsCl 約 50 mol% 以下の組成範囲において、 MgCl_2 についてはほぼ一定、 CsCl については純粋塩よりかなり大きな値を示す理由は次のように考えられる。部分モル体積はその組成における成分の存在形態に関連するものであるから上述のイオン種の変化をとりあげてみる。 MgCl_2 を含む融体中では Mg は Mg^{2+} あるいは MgCl_4^{2-} として存在するのでこの比は MgCl_2 の存在形態を特徴づけているものとみなすことができる。純 MgCl_2 では $\text{Mg}^{2+} : \text{MgCl}_4^{2-}$ の比は約 1.7 である。これに CsCl を添加すると Mg^{2+} の減少および MgCl_4^{2-} の増加が起こるのでこの MgCl_4^{2-} のうち Cs^+ のモル数の $1/2$ すなわち Cs_2MgCl_4 を形成していると考えられる分を除いて、先に挙げた比を求めてみるとこの値は CsCl の添加に伴い最初幾分減少した後、徐々に増加するが CsCl 60 mol% 程度までの組成範囲においては 1.4~2.0 とほぼ一定である。すなわちこの組成範囲では MgCl_2 の存在形態は純粋塩の場合とはほぼ同様であるため部分モル体積に大きな変化が現れ

ず、逆に CsCl は大部分が Cs_2MgCl_4 として存在するために大きな部分モル体積を示すものと考えられる。一方 CsCl の多い組成範囲では MgCl_2 の大部分が Cs_2MgCl_4 となるため MgCl_2 の部分モル体積は大きな増加を示し、CsCl は生成した Cs_2MgCl_4 によって単に希釈された形になるので純 CsCl のそれに近い部分モル体積を示すようになるものと考えられる。

このように本 2 成分系の体積挙動は MgCl_4^{2-} なる錯イオンを有する化合物の生成に密接に関連していることが明らかになったのでこれらの化合物の体積について定量的に検討してみる。このために以下の条件が満足されるものと仮定する。

(1) 構成イオン種は Mg^{2+} , Cs^+ , MgCl_4^{2-} および Cl^- の 4 種類のみである。

(2) 各イオン種のモル体積は組成にかかわらず一定でありかつそれらの間には加成性が成立する。

上記のように仮定すると式(4)が導かれる。

$$V_M = n_{\text{Mg}^{2+}} V_{\text{Mg}^{2+}} + n_{\text{Cs}^+} V_{\text{Cs}^+} + n_{\text{MgCl}_4^{2-}} V_{\text{MgCl}_4^{2-}} + n_{\text{Cl}^-} V_{\text{Cl}^-} \quad (4)$$

ここで V_M は Table 1 に示した密度より式(1)を用いて求めたモル体積、 n は MgCl_2 -CsCl 2 成分系の 1 モル中に含まれる各イオン種のモル数であり Pelton のモデルを用いて著者らが算出した値、 V は各イオン種のモル体積である。この場合、電気的中性を保持するために式(5)が満足されねばならない。

$$2n_{\text{Mg}^{2+}} + n_{\text{Cs}^+} = 2n_{\text{MgCl}_4^{2-}} + n_{\text{Cl}^-} \quad (5)$$

式(4)に式(5)を代入すると式(6)の 4 通りの表現が得られる。

$$\left. \begin{aligned} V_M &= n_{\text{Mg}^{2+}} (V_{\text{Mg}^{2+}} + 2V_{\text{Cl}^-}) + n_{\text{Cs}^+} (V_{\text{Cs}^+} + V_{\text{Cl}^-}) \\ &\quad + n_{\text{MgCl}_4^{2-}} (V_{\text{MgCl}_4^{2-}} - 2V_{\text{Cl}^-}) \\ V_M &= n_{\text{Mg}^{2+}} (V_{\text{Mg}^{2+}} + V_{\text{MgCl}_4^{2-}}) \\ &\quad + \frac{1}{2} n_{\text{Cs}^+} (2V_{\text{Cs}^+} + V_{\text{MgCl}_4^{2-}}) \\ &\quad - \frac{1}{2} n_{\text{Cl}^-} (V_{\text{MgCl}_4^{2-}} - 2V_{\text{Cl}^-}) \\ V_M &= -n_{\text{Mg}^{2+}} (2V_{\text{Cs}^+} - V_{\text{Mg}^{2+}}) \\ &\quad + n_{\text{MgCl}_4^{2-}} (2V_{\text{Cs}^+} + V_{\text{MgCl}_4^{2-}}) \\ &\quad + n_{\text{Cl}^-} (V_{\text{Cs}^+} + V_{\text{Cl}^-}) \\ V_M &= \frac{1}{2} n_{\text{Cs}^+} (2V_{\text{Cs}^+} - V_{\text{Mg}^{2+}}) \\ &\quad + n_{\text{MgCl}_4^{2-}} (V_{\text{Mg}^{2+}} + V_{\text{MgCl}_4^{2-}}) \\ &\quad + \frac{1}{2} n_{\text{Cl}^-} (V_{\text{Mg}^{2+}} + 2V_{\text{Cl}^-}) \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

ここで $(V_{\text{Mg}^{2+}} + 2V_{\text{Cl}^-})$, $(V_{\text{Cs}^+} + V_{\text{Cl}^-})$, $(V_{\text{Mg}^{2+}} + V_{\text{MgCl}_4^{2-}})$ および $(2V_{\text{Cs}^+} + V_{\text{MgCl}_4^{2-}})$ をそれぞれ $\text{Mg}^{2+} \cdot 2\text{Cl}^-$, $\text{Cs}^+ \cdot \text{Cl}^-$, $\text{Mg}^{2+} \cdot \text{MgCl}_4^{2-}$ および $2\text{Cs}^+ \cdot \text{MgCl}_4^{2-}$ なるイオン対† のモル体積とみなせば、これらの値は式(6)を用い最小自乗法によって決定することができる。このようにして求めたイオン対の 1100 K におけるモル体積および

Table 3 Molar volume and expansion coefficient of each ion pair at 1100 K.

Ion pair	$V/10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$	$\alpha/10^{-4} \text{ K}^{-1}$
$\text{Mg}^{2+} \cdot 2\text{Cl}^-$	48.8	1.22
$\text{Cs}^+ \cdot \text{Cl}^-$	65.2	3.89
$\text{Mg}^{2+} \cdot \text{MgCl}_4^{2-}$	119.7	2.75
$2\text{Cs}^+ \cdot \text{MgCl}_4^{2-}$	201.3	3.86

膨張係数を Table 3 に示した。結果は Fig. 3~5 から定性的に予想されたように $2\text{Cs}^+ \cdot \text{MgCl}_4^{2-}$ のモル体積は $\text{Cs}^+ \cdot \text{Cl}^-$ の 2 倍および $\text{Mg}^{2+} \cdot 2\text{Cl}^-$ のモル体積の和よりもかなり大であるほか、 $\text{Mg}^{2+} \cdot \text{MgCl}_4^{2-}$ のモル体積も $\text{Mg}^{2+} \cdot 2\text{Cl}^-$ のモル体積の 2 倍より大きく、同じ化学組成を有していても MgCl_4^{2-} をアニオンとするイオン対のモル体積はそうでないもののモル体積よりかなり大きなものであることがわかる。また膨張係数についても $\text{Mg}^{2+} \cdot 2\text{Cl}^-$ なるイオン対のそれが他のイオン対に比べて極端に小さいことが明らかになった。すなわち MgCl_2 の膨張係数が小さいのは $\text{Mg}^{2+} \cdot 2\text{Cl}^-$ なるイオン対が多量に存在するためであり、これに CsCl を添加すれば $\text{Mg}^{2+} \cdot 2\text{Cl}^-$ イオン対の数が減少するため膨張係数の急激な増加が起こるものと考えられる。

ここで挙げたモデルは MgCl_2 を含む熔融 2 成分系の構成イオン種を 4 種類のみとした最も単純なものであるが、これを用いることにより本 2 成分系の体積挙動をかなり定量的に説明することが可能となった。

V. 結 言

熔融 MgCl_2 -CsCl 2 成分系の密度を液相線 ~1200 K の温度範囲にわたってマノメータ法を用いて測定を行い、モル体積、膨張係数および部分モル体積を求めて検討を加えた。得られた結果は次のように要約される。

本 2 成分系の密度は CsCl の増加に伴って増大するが、膨張係数は純 MgCl_2 において最小であり CsCl の添加と共に CsCl 30 mol% 付近の組成まで急増した後はほぼ一定の値をとるようになる。モル体積は全組成範囲で加成性より正に偏倚し、その偏倚量は CsCl 約 65 mol% の組成で最大となる。 MgCl_2 の部分モル体積は CsCl 50 mol% 以上の組成で CsCl の増加と共に急激に増大し、CsCl の部分モル体積は CsCl 20~40 mol% の組成で最大となる。

これらの挙動は Mg^{2+} , Cs^+ , MgCl_4^{2-} および Cl^- を構成イオン種とするモデルを用い、イオン種の組成による変化や電荷密度の違いなどより良く説明され、またこのモデルに基づいて融体中における錯化合物の体積挙動を定量的に表わすことができた。

文 献

- (1) K. Grjotheim, J.L. Holm, B. Lillebuen and H.A. øye : Trans. Faraday Soc., **67** (1971), 640.
- (2) 江島辰彦, 小笠原正俊: 日本金属学会誌, **39** (1975), 293.
- (3) K. Grjotheim, R. Nikolic and H.A. øye : Acta Chem. Scand., **24** (1970), 489.

† これまではこれらを Cs_2MgCl_4 などの化合物として考えてきたが、ここで示したモデルにおいてはカチオンおよびアニオンはそれぞれ 2 種類ずつであり、イオンの分率は求まるが、化合物としての分率を求めることはできないため、イオンの組合せとして表わすことにした。

- (4) 江島辰彦, 中村英次: 日本金属学会誌, **39**(1975), 680.
- (5) 江島辰彦, 岩崎和春, 斎藤元治: 日本金属学会誌, **41**(1977), 784.
- (6) 佐藤 譲, 小林賢一, 江島辰彦: 日本金属学会誌, **43**(1979), 97.
- (7) J.N.Reding: J.Chem. Eng. Data, **10**(1965), 1.
- (8) P.W.Huber, E.V.Potter and H.W.St.Clair: U.S.Bur.Mines Rep., **4858**(1952), 1.
- (9) I.S.Yaffe and E.R.van Artsdalen: J.Phys. Chem., **60**(1956), 1125.
- (10) H.Schinke and F.Sauerwald: Z.anorg.allgen. Chem., **287**(1956), 313.
- (11) E.M.Evin, C.R.Robbins and H.F.McMurdie, ed.: *Phase Diagrams for Ceramists*, 2nd ed., The American Ceramic Society, USA, (1965).
- (12) K.Balasubrahmanyam: J.Chem. Phys., **44**(1966), 3270.
- (13) V.A.Maroi, E.J.Hathaway and E.J.Cairns: J.Phys. Chem., **75**(1971), 155.
- (14) H.Flood and S.Urnes: Z.Elektrochem., **59**(1955), 834.
- (15) H.Ikeuchi and C.Krohn: Acta Chem. Scand., **23**(1969), 2230.
D.E.Neil, H.M.Clark and R.H.Wiswall, Jr.: J.Chem. Eng. Data, **10**(1965), 21.
- (16) O.J.Kleppe and F.G.McCarty: J.Phys.Chem., **70**(1966), 1249.
- (17) A.D.Pelton and W.T.Thompson: Can.J. Chem., **48**(1970), 1585.

日本金属学会誌 第 45 巻 第 4 号(1981)373~378

Al-8%Mg 合金の水素脆性と応力腐食割れに 及ぼす加工熱処理の影響

大西 忠一* 東 健司** 中谷 義三*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 45, No. 4(1981), pp. 373~378

Effect of Thermomechanical Treatment on Hydrogen Embrittlement and
Stress Corrosion Cracking of Al-8%Mg Alloy

Tadakazu Ohnishi*, Kenji Higashi** and Yoshizo Nakatani*

In the conventional aging of Al-8%Mg alloy, the hydrogen embrittlement and the decrease of stress corrosion cracking life by hydrogen permeation are markedly produced in the hardening region of aging process. The step aging hardly alters these behaviors, because this treatment brings about an insignificant change in the microstructure. The thermomechanical treatment effectively depresses the embrittlement and the decrease of life by hydrogen permeation over the whole range of testing conditions used in this study. This effect seems to be attributable to a depression of precipitation in the grain boundary at the final aging and to an introduction of the dislocation structure by the intermediate deformation. The effect of dislocation structure and the role of dislocation movement in the hydrogen transport to the critical region of cracking are discussed.

(Received September 16, 1980)

I. 緒 言

Al-Mg 系合金は構造用材料として広く実用に供されているが、高マグネシウム合金では応力腐食割れ感受性の高い欠点を有する。その改善法の一つとして T7 処理のようなミクロ組織の粗大化を利用する方法があるが、これは材料強度の犠牲を免れえない。この点で靱性の低下を伴わず強度の増加を図りうる加工熱処理法(以下 TMT)は注目さ

れる技術であり、応力腐食割れの防止にも有効であるとされている⁽¹⁾⁽²⁾。筆者らは Al-8%Mg 合金の強さと応力腐食割れに対する TMT の効果を検討し、析出組織の微細化と転位の存在が粒界の脆化機構に影響し有効な作用をする⁽³⁾と考察した。一方応力腐食割れに関する筆者らの研究によれば、水素による局部的脆化がその発生機構と密接に関連していると考えられ^{(4)~(8)}、この観点からすれば、TMT により導入された転位は水素をトラップすることで脆化に

* 大阪府立大学工学部(College of Engineering, University of Osaka Prefecture, Sakai)

** 大阪府立大学大学院(Graduate School, University of Osaka Prefecture, Sakai)