

01(01) " b ž « P0Ž Ø b#.1=0£'i

Theoretical Calculation of the Solubility of Gases in Liquid Metals

ä0b ‡ j (Toshihiko Emi)

01(01) :

È(ò>*E(ò>*!c(ò b>*5r>* ¥ Â Ý °>* ½ µ £ Ý>*5i/% / p l b P0Ž Ø †>* ® / b"g Â %o&i
 ' b M X [6 • Percus-Yevick b ' b [/#+0Ž>& the scaled particle theory >' †#Ý 8 Z0£'i
 K S 5 " N Ê b [/#+ „ c>* P/%5 " b G j ' 1 ± _ | C œ : \ Ì I € Z 8 • ® / S
 4 I Ê † 62Š M • ã µ Ÿ â ¢ ã Û Ó ± î ? } ô u S È(ò N Ê b [/#+ „ c>*4= O2¥7³ b
 6ö X \ K Z Ó u S 'E(ò>*!c(ò N Ê b [/#+ „ c>* Q € } † \ ~ ? G t q3Æ K5 " N Ê \
 b6ë b) œ b ' w) œ ö †*f Ö K Z N K S #.1= ' _ G b [/#+ „ † Q W Z0£'i K S P
 0Ž Ø c>* Í \ | C M+ ' K S

Synopsis :

The solubility of hydrogen, nitrogen, and carbon in liquid pure iron, cobalt, nickel, and copper is calculated in terms of a hard sphere version (the scaled particle theory) of the Percus-Yevick equation for the liquid state. The hard sphere radius of a metal atom is estimated from the packing density for the liquid structure factor which has been reported to fit satisfactorily with the observed diffraction data for the liquid metals. For a hydrogen atom dissolved in the metals, the hard sphere radius is derived as a function of the screening distance. The radii for nitrogen and carbon atoms in the metals are estimated by taking into account the covalency of the bonding between the solutes and surrounding nearest neighbor metal atoms. Good agreement is obtained between the theoretical predictions and experimental observations.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

論・報 文

溶融金属のガス溶解度の理論計算

江 見 俊 彦*

Wakabayashi, Toshihiko

Synopsis :

The solubility of hydrogen, nitrogen, and carbon in liquid pure iron, cobalt, nickel, and copper is

calculated by the application of the Debye-Hückel equation of the Debye-Hückel equation

ことができれば、融体中への水素の溶解をつぎの二つの段階に分解できよう。

- (i) 融体中に、球を入れるに必要な寸法の穴を作る。
- (ii) 穴の中に球をはめこむ。球と周囲の融体間には相互作用が生じる。

第(ii)段階による可溶性水素を \bar{y} と書くと、融体

$$K_0 = kT \left\{ -\ln(1-y) + \frac{9}{2} \left[-\frac{y}{1-y} \right]^2 \right\} - \frac{\pi p a_M^3}{6} \quad \dots\dots(5)$$

$$K_1 = -\frac{kT}{a_M} \left\{ 6 \left[-\frac{y}{1-y} \right] + 18 \left[-\frac{y}{1-y} \right]^2 \right\} + \pi p a_M^2 \quad \dots\dots(6)$$

中の水素の化学ポテンシャルは

$$K_2 = \frac{kT}{a_M} \left\{ 12 \left[-\frac{y}{1-y} \right] + 18 \left[-\frac{y}{1-y} \right]^2 \right\}$$

$$+ kT \ln \frac{x_H}{v_H} \quad \dots\dots(1)$$

m_H : 水素の原子量 k : ボルツマン定数
 h : プランク定数 T : 絶対温度
 x_H : 水素のモル分率
 v_H : 融体の部分モル体積

溶解度があまり大きくない場合にはつぎの関係が成立する。

$$\frac{x_H}{v_H} \cong \frac{N_H}{V_H} = \frac{[\%H] N_{odM}}{100 M_H} \quad \dots\dots(2)$$

N_H : 融体中の水素原子数 V_M : 融体体積

$$K_3 = \frac{4}{3} \pi p \quad \dots\dots(8)$$

$$y = \frac{\pi a_M^3 \rho}{6}, \quad \rho : \text{剛体球数/cm}^3 \quad \dots\dots(9)$$

(1)式の \bar{y}_i 項は、偽中性水素原子球が剛体ではなく、剛体球ポテンシャル(井戸型)の他にソフトポテンシャルを有する時にあらわれる。後述するように、遮蔽されたプロトンと金属イオンに対して、その直径をこえれば事実上剛体球ポテンシャルを受けるような a_H と a_M を定義すれば、 \bar{y}_i は(1)式からおとすことができる。

Figure 1

Table 1. The values of the parameters in the equation (1) for the gas solubility in liquid metal.

溶融鉄族遷移金属の液体構造因子は、ごく最近の早稲田、鈴木、竹内³⁰⁾の中性子散乱強度の測定

るのであろう。

若し液体金属について実験的に求めた液体構造

によって求められている。鉄族遷移金属液体で

因子の剛体球近似による解析からパッキングパラ

Ascarelli³⁴⁾ もこの値を銅に使っている。 y が 0.45

derby North Frelstaff³⁵⁾ が液体鉄に

中の銅について決めた 2.19\AA に近い。純銅と Cu_3Sn_5 の液体構造の違いを考慮すれば、この一致は良好と思える。

目下、液体状態の鉄、コバルト、ニッケルについて n_M^* は却生されてい

4.1 水素溶解度の温度依存性

Fig. 1 は、信頼できる y の実測値が得られた温度での比較である。(12)式は y と n_M^* に敏感な

$$1, \frac{N \cdot d}{\bar{c}}$$

球半径

(9), (15)式および Table 2 の y の値から剛体球半径を計算して, Table 3 に示した。計算された剛体球半径は, 最隣接イオン間距離の $1/2$ の約 86% 近傍に来ている。前に触れたように, このあたりでは, トーマスフェルミ法は遮蔽を計算する上で比較的よい近似を与える。

Table 3 Hard sphere radii of screened metal ions ($1/2 a_M$) and protons ($1/2 a_H$) in liquid metals

Metal	Temp. °C	$1/2 a_M$ Å	$1/2 a_H$ Å	$1/2 R$ Å

炭素の溶解度は

$$C(\text{graphite}) = C(\text{gas}), \Delta F_f^0 = -RT \ln p_c \quad \dots (19)$$

ΔF_f^0 : グラファイトから炭素ガスが生成する際の標準生成自由エネルギー

および, (11)式のかわりに

$$q_c = \frac{(2\pi m_e k T)^{3/2} V}{h^3} \quad \dots (20)$$

を用いて(1)~(10)式を解き

$$\ln \left[\frac{100 p_c M_c}{\bar{c}} \right] = \bar{q}_c \quad (21)$$

がなんらかの方法で知れば、この理論は、経験的なパラメータを使っていないので、基本的な物理定数だけで溶解度を予測できる。

研究の抜萃であり、Prof. R. D. Pehlke と共著ですでに発表した論文⁴⁵⁾にもとづいている。

7. 謝 辞

この論文の水素溶解度に関する部分は、著者が

参 考 文 献

1) R. D. Pehlke, J. E. Pugh, J. E. Pugh, J. E. Pugh, *Met. C.* **11**, 997 (1969), 997

33) E. Kato and T. Orimo : J. Japan Inst. Metals, 33, (1969), 1165

34) P. Ascarelli : Phys. Rev., 173, (1968), 271

35) J. Friedel, D. M. North, and D. A. Frankl : Ref. 15, 171

36) N. F. Mott : Adv. Phys., 16, (1967), 49

37) J. Friedel : Ref. 25, 356.

38) G. Urbain and E. Übelacker : Ref. 15, 429

39) J. N. Hodgson : Phil. Mag., 5, (1960), 272

40) J. Friedel, D. M. North, and D. A. Frankl : Ref. 15, 171

41) J. M. Ziman : Ref. 15, 551

42) J. Friedel, D. M. North, and D. A. Frankl : Ref. 15, 171