
溶融金属のガス溶解度の理論計算

Theoretical Calculation of the Solubility of Gases in Liquid Metals

江見 俊彦(Toshihiko Emi)

要旨：

水素、窒素、炭素の、鉄、コバルト、ニッケル、銅融体中への溶解度を、液体の状態方程式の一つである Percus-Yevick の式の剛体球解 (the scaled particle theory) を用いて計算した。金属原子の剛体球径は、溶融金属の回折データによく合うと報告されている液体構造因子を満足するパッキングパラメーターから決めた。水素原子の剛体球径は、遮蔽距離の関数として求めた。窒素、炭素原子の剛体球径は、それらをとりにかこむ最近接金属原子との間の結合の共有結合性を考慮して推定した。理論式にこの剛体球径を使って計算した溶解度は、実測値とよく一致した。

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

本文は次のページから閲覧できます。

溶融金属のガス溶解度の理論計算

Theoretical Calculation of the Solubility of Gases in Liquid Metals

江 見 俊 彦*

Toshihiko Emi

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.

1. 序

水素、窒素、酸素、炭素、硫黄は、その溶融鉄に対する溶解度が比較的小さいが、不純物あるいは合金元素として、鉄の性質に著しく影響する。本報では、これらの元素が溶鉄中に、なぜ、どのように、どれほど溶解するかを、手はじめに水素を例にとって、理論的に説明してみた。後に述べるように、この理論は、溶鉄の窒素、炭素溶解度をも記述することができる。

さて、鉄、コバルト、ニッケル融体の水素溶解度はすでに精密に測定され、溶解の標準自由エネルギー変化も、信頼できる値が報告されている^{1)~3)}。しかし、これら融体中の原子の動径分布、電子構造が不明確なので、溶解度を理論的に導く試みは乏しかった。斉藤は準化学的方法を用いて溶解度式を作り、溶融鉄合金中の水素の相互作用係数の物理的な意味に関して、一つの見解を与えた⁴⁾。

斉藤の理論は、合金元素の影響を予測するには非常に有用であるが、理論の骨子に使われているパラメーター（ペア相互作用エネルギーと水素を囲む最近接原子数との積）を決める際に、溶鉄の水素溶解度の実測値を用いねばならなかった。

われわれは、水素—溶融金属系は、一様なポテンシャルに漬けられた二種類の偽中性原子球^{5)...}すなわち、金属伝導電子によって遮蔽されたプロトンと、同じく金属伝導電子によって遮蔽された金属イオン...の混合物と考えた。この系に対し、液体の状態方程式の一つである Percus-Yevick 式^{6),9)}の剛体球近似解と等価な、Scaled Particle Theory^{6),7),11)}を用いて、水素溶解度を予測する式を作った。

2. 理論—水素の溶解度

2.1 溶融金属中の水素の化学ポテンシャル

溶融金属中の水素原子を偽中性原子球と考える

* 技術研究所製鋼研究室主任研究員・理学博士

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。

(i)(ii)に要する可逆仕事を $\bar{g}_c$ 、 $\bar{g}_i$ と書くと、融体中の水素の化学ポテンシャルは

$$\mu_H^i = \bar{g}_c + \bar{g}_i - kT \ln \frac{(2\pi m_H kT)^{3/2}}{h^3} + kT \ln \frac{x_H}{v_H} \quad \text{.....(1)}$$

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。

$$\frac{x_H}{v_H} \cong \frac{N_H}{V_H} = \frac{[\%H] N_0 d_M}{100 M_H} \quad \text{.....(2)}$$

N_H : 融体中の水素原子数 V_H : 融体体積

N_0 : アボガドロ数 d_M : 融体比重

M_H : 水素原子量

最近 Reiss ら⁽¹⁰⁾は、統計力学的剛体球模型である Scaled Particle Theory を拡張して、 $\bar{g}_c$ の表現を近似的に求めた。Reiss らによれば、 $\bar{g}_c$ は体積 $4/3\pi r^3$ の空孔を作るに要した体積仕事と、それに対応する表面を、融体と完全に堅い壁との間の界面張力に抗して作るに要した、表面仕事の和として(3)式で与えられる。

$$\bar{g}_c = \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \right) p + 4\pi r^2 \sigma_0 \left[1 - \left(\frac{2\delta}{r} \right) \right] \quad \text{.....(3)}$$

p : 融体圧力, σ_0 : 表面張力

δ : 表面張力を界面張力に変換するために導入した係数

直径 a_H の剛体球を、直径 a_M の剛体球から成る溶媒中に持込むことは、溶媒中に半径 $r = \frac{1}{2} \times (a_H + a_M)$ の空孔を持込むのと同様であることに注意して、統計力学的計算を実行すれば、 $\bar{g}_c$ はつぎのように書ける。

$$\bar{g}_c = K_0 + K_1 r + K_2 r^2 + K_3 r^3 \quad \text{.....(4)}$$

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

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

$$K_2 = \frac{kT}{a_M^2} \left\{ 12 \left[-\frac{y}{1-y} \right] + 18 \left[-\frac{y}{1-y} \right]^2 \right\} - 2\pi p a_M \quad \text{.....(7)}$$

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

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

(1)式の $\bar{g}_i$ 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、 $\bar{g}_i$ は(1)式からおとすことができる。

2.2 シーバーツ定数の表現

水素の溶解平衡、 $\frac{1}{2}H_2(g) \rightleftharpoons H$ について、(10)式が成立する⁽¹²⁾。

$$\mu_H^i = \frac{1}{2} \mu_{H_2}^g = \frac{1}{2} \left\{ \frac{\partial}{\partial N} \left(-kT \ln \left[\frac{q_{H_2}^N}{N!} \right] \right) \right\}_{T, V} \quad \text{.....(10)}$$

上式中、水素分子の分配関数 q_{H_2} は

$$q_{H_2} = \frac{(2\pi m_{H_2} kT)^{3/2}}{h^3} V \frac{8\pi^2 I kT}{h^2} \times \left[1 - \exp \left(-\frac{h\nu}{kT} \right) \right]^{-1} W_e \frac{\epsilon^2}{\gamma} \quad \text{.....(11)}$$

I : H_2 の慣性モーメント ν : H_2 の振動数

W_e : 基底電子状態の縮退度 γ : 対称因子

ϵ : 水素原子核のスピン縮退度

水素溶解度の実測値は、シーバーツ定数で表わされることが多いので(1), (4), (10)式から導ける理論式もシーバーツ表現にして(12)式に示した。

$$\begin{aligned}
\ln K = & \ln \left(\frac{[\%H]}{p_{H_2}^{1/2}} \right) \\
= & \ln \left[\frac{(\pi m_H)^{3/2} k^{1/2}}{2 \hbar^3} \right]^{1/2} + \frac{1}{2} \ln \frac{h^2}{8 \pi^2 I k} \\
& + \frac{1}{2} \ln \left\{ 1 - \exp \left(- \frac{h \nu}{k T} \right) \right\} + \frac{x_d}{2 k T} \\
& - \frac{1}{4} \ln T \\
& - \ln \frac{N_0 d_M}{100 M_H} - \left\{ \frac{9}{2} \left[\frac{y}{1-y} \right]^2 \right. \\
& \left. - \ln(1-y) \right\} \\
& + \frac{r}{a_M} \left\{ 6 \left[\frac{y}{1-y} \right] + 18 \left[\frac{y}{1-y} \right]^2 \right\} \\
& - \frac{r^2}{a_M^2} \left\{ 12 \left[\frac{y}{1-y} \right] + 18 \left[\frac{y}{1-y} \right]^2 \right\}
\end{aligned} \quad \dots\dots(12)$$

上式中 H-H ボンドの解離エネルギー x_d は、 H_2 と H のエネルギー状態の基準をそろえるため導入した。(4)式 [(5)~(8)式] に含まれていた p を含む項はすべて省略してある。この研究で問題にしている p , a_M , r の範囲では、たとえば $p=1 \text{ atm}$, $a_M \approx r \approx 2.5 \text{ \AA}$ ととっても、 p を含む項の中で最大である $2\pi p a_M r^2 / kT$ 項ですら、 5×10^{-4} 以下だからである。(12)式中 I , ν , x_d は分光測定により正確に知られている^{12),13)}。 d_M も測定されている¹⁴⁾。したがって、 r および a_M か y のいずれかがわかれば、(12)式により a-priori に溶解度が計算できる。

2.3 溶融金属中の金属および水素原子の見かけの剛体球径の計算

単純な金属の液体状態については、実験的、理論的研究がかなり進んでいる^{15)~17)}。単純金属液体の電子状態の多くは、nealy free electron model と、偽ポテンシャル、偽中性原子の概念^{5),18)}で説明されている。すなわち、金属イオンコアは伝導電子のフェルミ浴の中に漬けられ、電子密度の空間分布を局所的に変えている。この局所的に再分布した電子密度は、電子によって誘電的に遮蔽された金属イオンのポテンシャルと同様、振動的に減衰する。振動の様相は、フェルミ面のボケの程度でさま¹⁹⁾。

Isenberg²⁰⁾, Oriani, Ebisuzaki と O'Keefe,

Reiss²¹⁾ は、水素が単純金属、鉄族遷移金属中にプロトンと電子に解離して溶解し、電子はその際、伝導電子に加わると考えてよいことを示した。プロトンの陽電荷は、金属イオンについてもそうであるように、プロトンの周りに局所的に過剰に集積する電子によって遮蔽される。Ziman⁵⁾によって提案されたように、遮蔽されたプロトンおよび溶媒金属イオンは、半径さえ適当に選ばれば、偽原子と考えられよう。

金属イオンの遮蔽距離 λ_M は、最も簡単な形では、トーマスフェルミ近似でつぎのように書ける¹⁶⁾。

$$\lambda_M = \frac{1}{2} a_0^{1/2} \left(\frac{\pi M}{3 n_M N_0 d_M} \right)^{1/6} \quad \dots\dots(13)$$

a_0 : ボーア半径

M , d , n_M : 問題にしている金属の、原子量、密度、一原子あたりの価電子数

Mott の理論²²⁾によれば、プロトンの遮蔽距離は、 n_M のかわりに、 $n_H (=1) - n_M$ を使えば(13)式で与えられる。

金属イオンの液体金属中での動径分布については、Born-Green-Yvon あるいは Percus-Yevick の積分方程式による研究が多数あり、単純金属液体については、Percus-Yevick 式の剛体球近似による解が、実験的に求められた多くの金属の液体構造因子をよく再現することが報告されている^{15),23)}。

この研究であつかう鉄族遷移金属液体については、事情はずっと複雑である。鉄族遷移金属の電子構造の研究は数多く行なわれたが、詳しい構造は固体状態ですら十分明らかにされたとはいえず^{24),25)}、 s - d 交換相互作用の精密な記述が、いまだに追求されている²⁶⁾。しかし Ziman²⁷⁾ は、鉄族遷移金属の d 電子は局在性および電子間相関があまりに強いので、 s 電子の運動に追従するにはおそすぎ、遮蔽にあずかるのは、主として速い s 電子であることを示唆した。彼は、 n_M の代りに有効 s 電子数を使えば、Pine のプラズマ理論による(14)式²⁸⁾が、鉄族遷移金属中の遮蔽距離を計算するのに使えると考えている²⁸⁾。

$$\lambda_M = 1.47 \left(\frac{R}{n_M^{1/3}} \right)^{1/2} \quad \dots\dots(14)$$

R : イオン間距離

熔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によって求められている。鉄族遷移金属液体でも、単純金属液体と同様、剛体球近似が実測液体構造因子をよく再現できたことは注目すべきである。

これまで述べてきた事柄は、単純金属、鉄族遷移金属の液体は、ともに剛体球流体と考えてよいこと、剛体球は遮蔽された中性偽原子に対応し、その半径は遮蔽距離のある倍数になること、を示している。

(12)式の r/a_M を評価するために水素原子と金属原子の見かけの剛体球半径の比は、それぞれの遮蔽距離の比にひとしいと仮定した。さらに遮蔽距離の比は、金属原子1ヶあたりの有効 s 電子数 n_M^* と水素の s 電子数1の差に対する n_M^* の比の $-1/6$ 乗に比例すると考えた。したがって

$$\frac{a_H}{a_M} = \frac{2r}{a_M} - 1 = -\frac{\lambda_H}{\lambda_M} = \left[\frac{n_M^*}{1 - n_M^*} \right]^{1/6} \quad (15)$$

が $n_M^* \neq 1$ の時成立つ。 $n_M^* = 1$ の時は $a_H = a_M$ とする。厳密には(13)、(14)式は鉄族遷移金属に対しては正確ではない。実際、トーマスフェルミ近似は、よく知られている遮蔽ポテンシャルの遠距離での振動を表わすには粗すぎる³¹⁾。イオンの中心付近でもこの近似によっては正しいポテンシャルは得られない²⁶⁾。(14)式が鉄族遷移金属によく適用できるかも十分認められていない。にもかかわらずわれわれは、両式に見られる λ と $(n^*)^{-1/6}$ の比例関係が、液体状態でも保持され、より正確な λ についての表式には含まれるであろう他の因子は、同一液体中に存在しているプロトンと金属イオンの λ の比をとることによって、おおむね相殺されるであろうと考える。さらに、われわれが注目しているのは、相隣るイオンの中間近傍の電子の分布であり、イオン芯の、あるいは遠距離のそれではない。中間近傍に剛体球半径が来ることは後で示すが、このあたりでは、トーマスフェルミ近似による荷電分布は、種々の補正を考慮に入れた一電子近似³¹⁾または多体問題から導かれた荷電分布³²⁾とさして違わない。EbisuzakiとO'Keefe²¹⁾が遷移金属の遮蔽距離を計算するのにトーマスフェルミ法を使ったのは、多分このような事情によ

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因子の剛体球近似による解析からパッキングパラメータ y が求められていれば、(9)、(15)式から a_H を計算できる訳である。

3. 実験結果との比較

最近の文献^{11)~32)}から、鉄、コバルト、ニッケルのシーバーツ定数の実験値を選び、Table 1にまとめた。比較のため非遷移金属である銅のデータ³³⁾も併記した。(12)、(15)式にあらわれた因子の数値もまとめてTable 2に示した。Table 1, 2のデータの出典は上つき数字で明らかにしてある。

Table 1 Sieverts' constant for the dissolution of hydrogen at 1 atm. in liquid pure iron, cobalt, nickel, and copper.

Metal	$\ln K \left[K = \frac{[H\%]}{P_{H_2}^{1/2}} \right]$
Iron ¹¹⁾	$-4390/T - 3.667$
Cobalt ³¹⁾	$-4940/T - 3.540$
Nickel ¹¹⁾	$-2420/T - 4.230$
Copper ³³⁾	$-5460/T - 3.600$

Table 2 Numerical values used for the calculation of Sieverts' constant.

Metal	$\frac{h^2}{8\pi^2Ik}$ (°K)	$\frac{h_D}{k}$ (°K)	χ_d (kcal)	t (°C)	y	$d_M^{(14)}$ (g/cm ³)	n_M^*
Iron				1600	0.44 ³⁰⁾	6.91	~0.5*
Cobalt	85.4 ⁽¹²⁾	6100 ⁽¹²⁾	103.24 ⁽¹³⁾	1600	0.43~ .44*	7.54	~0.6 ⁽²⁷⁾
Nickel				1600	0.42 ³⁰⁾	7.60	~0.6 ⁽²⁷⁾
Copper				1100	0.45*	7.92	~0.9*

* See text

コバルトと銅のパッキングパラメータはまだ報告されていない。したがって、ニッケルと鉄の値0.43と0.44をコバルトに用いた。銅には0.45を用いた。種々の液体金属について実験的に得られた液体構造因子は $y = 0.45$ とするとよく説明できることをAshcroftとLekner²³⁾が見出したので、

Ascarelli³⁴⁾もこの値を銅に使っている。 y が0.45のとき、銅の剛体球直径は $2.25\text{\AA}$ となり、これは、Enderby, North, Egelstaff³⁵⁾が液体 Cu_3Sn_5 中の銅について決めた $2.19\text{\AA}$ 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^* は報告されていない。しかし、これらの金属は熔融時にさして電子状態が変化するとは思えないので^{36)~38)}、固体の n_M^* を調べて Table 2に入れた。鉄については測定値が $0.1^{27)}\sim 0.9^{24)}$ とばらついており、銅も $0.8^{39)}$ から $1.0^{40)}$ の間にある。これらについては平均値が示してある。

上述の値と、(12)、(15)式を使って、鉄、コバルト、ニッケル、銅のシーバーツ定数を計算した。非遷移金属として銅を選んだのは、 y 、 n_M^* と溶解度をすべて知ることができたからである。

計算結果を、Table 1に示した実験結果と比較して、Fig. 1にまとめた。理論式は、実測溶解度をよく説明している。

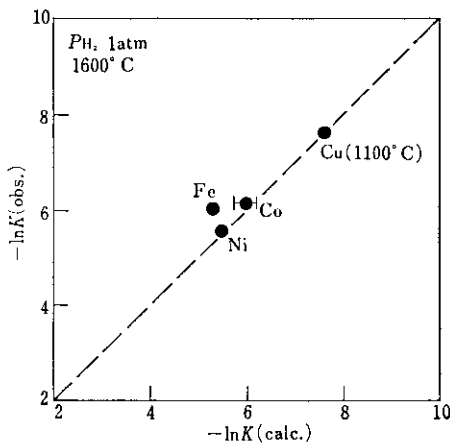


Fig. 1 Comparison between observed and calculated Sieverts' constant.

4. 考 察

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^* に敏感なので…たとえば n_M^* と y がそれぞれ ± 0.1 と ± 0.01 変化すると $\ln K$ は ± 19 および $\pm 8\%$ 変化する… n_M^* と y の温度変化が詳しくわかっていない現在溶解度の温度変化を定量的に(12)式から評価するのは困難である。しかし、剛体球直径は本質的にはペア相互作用の反発部分の平均であるから、温度にある程度依存することは予想できる。Ascarelli³⁴⁾によれば、定容における単純金属のパッキングパラメーター y_0 は、

$$\frac{1+y_0+y_0^2}{(1-y_0)^3}=3.7+6.3\frac{T_m}{T} \quad \dots\dots(16)$$

T_m : 常圧の融点

で表わされる。常圧のパッキングパラメーター y は次式で与えられる。

$$y=y_0\frac{V_m}{V} \quad \dots\dots(17)$$

V_m : 融点での原子容

したがって、今扱っている金属についても y は温度が上るとともに単調に減少すると考えてよからう。

溶銅と溶鉄の水素溶解度の温度依存性を大まかに見積るために、つぎの仮定をおいた。すなわち、 n_M^* は温度によってあまり変わらず、銅の y は $1100\rightarrow 1200^\circ\text{C}$ で $0.45\rightarrow 0.43$ 、鉄の y は $1600\rightarrow 1800^\circ\text{C}$ で $0.44\rightarrow 0.40$ に下るとする。これらの数字は(16)、(17)式から出てくるものである。

(12)式を検討すれば、右辺の第1、2、3、6項は温度にあまり影響されない。第4、5項は温度の上昇と共に減少するが、この減少よりも、 y を含む項の温度の上昇（したがって y の減少）にともなう鋭い増大のほうが大きい。前出の y の数値を代入すれば、(12)式は、銅、鉄の水素溶解度は温度の上昇とともに増加する結果を与え、増加の程度は、実験結果と半定量的に一致する。

4.2 遮蔽されたプロトンと金属イオンの剛体球半径

(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% 近傍にきている。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
Iron	1600	1.12	1.12	1.29 ⁽³⁰⁾
Cobalt	1600	1.11	1.19	—
Nickel	1600	1.09	1.17	1.27 ⁽³⁰⁾
Copper	1100	1.12	1.61	1.29 ⁽¹⁴⁾

R : Nearest neighbour distance

また, 水素の剛体球半径は金属のそれにほぼひとしく, 約 1.2Å である。固体の遷移金属中のプロトンの遮蔽半径は Oriani⁽²¹⁾ によって 1Å 位と考えられており, われわれの推定と大体一致する。 α 鉄中の水素の部分モル体積はやはり Oriani⁽⁴³⁾ により $2\text{cm}^3/\text{g-atom}$ と測定されている。bcc 鉄の電子状態は, 液体状態の鉄とよく似た電子状態を有する fcc 鉄とは若干異なるが⁽³⁷⁾, この部分モル体積からも, 水素の半径は約 1Å となる。したがって本報で求めた $1/2 a_H \approx 1.2\text{Å}$ という値は妥当なものと考えられる。

5. 理論の拡張—窒素, 炭素の溶解度⁽⁴⁶⁾

窒素の溶解度の表現は, (12)式を導いたと同様の手続きにしたがい(18)式で与えられる。

$$\begin{aligned} \ln K &= \ln \left(\frac{[\%N]}{\rho_{N_2}^{1/2}} \right) \\ &= \ln \left[\frac{2(\pi m_N)^{3/2} k^{1/2}}{h^3} \right]^{1/2} + \frac{1}{2} \ln \frac{h^2}{8\pi^2 I k} \\ &\quad + \frac{1}{2} \ln \left\{ 1 - \exp \left(- \frac{h\nu}{kT} \right) \right\} + \frac{x_H}{2kT} \end{aligned}$$

$$- \frac{1}{4} \ln T - \ln \frac{N_0 d_M}{100 M_N} - \frac{\bar{g}_c}{kT} \dots (18)$$

炭素の溶解度は

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

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

$$q_c = \frac{(2\pi m_c kT)^{3/2} V}{h^3} \dots (20)$$

を用いて(1)~(10)式を解き

$$\ln [\%C] = \ln \left(\frac{100 p_c M_C}{k T N_0 d_M} \right) - \frac{\bar{g}_c}{kT} \dots (21)$$

となる。鉄中に溶解した窒素, 炭素は, 最近接鉄原子と, 前者は π -結合, 後者は σ -結合しているようである⁽⁴⁶⁾⁽⁴⁷⁾。

このように共有結合が無視できない時は, (15)式は成立せず, 剛体球半径としてはむしろ最近接鉄原子を含めたものを考えるべきだと思われる。窒素の場合には約 2.5Å , 炭素の場合には約 2.6Å を最近接金属原子を含めた剛体球半径にとると, 鉄の窒素溶解度の実測値⁽⁴⁸⁾⁽⁴⁹⁾は(18)式により, 鉄の炭素溶解度の実測値は(21)式により定量的に説明できた。くわしい議論と計算の詳細は, 別報⁽⁴⁶⁾にゆずる。

現在, 酸素, 硫黄について計算を進めているが, 多成分系への拡張が今後の問題である。

6. 結 び

溶融鉄族遷移金属を, 伝導電子の局在によって遮蔽された金属イオンである剛体球の集合と考えた。水素原子はプロトンと電子に解離して溶解しプロトンは遮蔽をうけて, ある半径では剛体球と考えられる。窒素, 炭素原子は溶解すると最近接金属原子との間に共有結合を生ずるので, 最近接原子を含めた剛体球を考えることができる。ガス—溶融金属系を, このような剛体球の混合物と考えて, Scaled Particle Theory を適用し, 実測値を説明することができた。溶媒金属のバックン

パラメーターが回折実験でわかり、溶質の剛体球径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ー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。

ミンガン大学で、米国鉄鋼協会の資金で行なった研究の抜萃であり、Prof. R. D. Pehlke と共著ですでに発表した論文⁴⁵⁾にもとずいている。

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) M. Weinstein and J. F. Elliott : Trans. Met. Soc. AIME, **227** (1963), 285
- 2) M. Weinstein and J. F. Elliott : Trans. Met. Soc. AIME, **227** (1963), 382
- 3) F. E. Wooley and R. D. Pehlke : Trans. Met. Soc. AIME, **233** (1965), 1454
- 4) T. Saito : Statistical Thermodynamics and Its Application to the Metallurgy, (1966), 177 (Japan Inst. Metals)
- 5) J. M. Ziman : Adv. Phys., **14** (1964), 89
- 6) H. Reiss, H. L. Frisch, and J. L. Lebowitz : J. Chem. Phys., **31** (1959), 369
- 7) H. Reiss : Adv. Chem. Phys., **9** (1965), 58
- 8) J. K. Percus : The Equilibrium Theory of Classical Fluids, (1964), II 33 [Benjamin]
- 9) M. Wertheim : ibid., II 299
- 10) H. Reiss, H. L. Frisch, E. Helfand, J. L. Lebowitz : J. Chem. Phys., **32**(1960), 119
- 11) J. L. Lebowitz : Phys. Rev., **A-133** (1964), 895
- 12) G. S. Rushbrooke : Introduction to Statistical Mechanics, (1964), 84 [Oxford]
- 13) T. L. Cottrell : The Strength of Chemical Bonds, (1958), Table 11-5-1 [Butterworths]
- 14) L. D. Lucas : Mém. Sci. Rev. Mét., **61** (1964), 97
- 15) Proc. Int. Conf. on the Properties of Liquid Metals, Brookhaven, 1966 : Adv. Phys., **16** (1967), 147
- 16) N. H. March : Liquid Metals, (1968), [Pergamon]
- 17) M. Shimoji : Nippon Kinzoku Gakkai Ho, **5** (1966), 551, Bussei, (1969) 4, 217
- 18) T. E. Faber : The Physics of Metals, (1969), 282, [Cambridge]
- 19) N. H. March : Ref. 16, 49, 73
- 20) I. Isenberg : Phys. Rev., **79** (1950), 736
- 21) R. A. Oriani : Proc. of the Symposium on Stress Corrosion, (1967) Columbus, Ohio : Y. Ebisuzaki and M. O'Keefe : Progress in Solid State Chemistry, **4** (1967), 187
- 22) N. F. Mott and H. Jones : The Theory of the Properties of Metals and Alloys, (1958), 87. [Dover]
- 23) N. W. Ashcroft and J. Lekner : Phys. Rev., **145**, (1966), 83
- 24) N. F. Mott : Adv. Phys., **13**, (1964), 325
- 25) J. Friedel : The Physics of Metals, (1969), 340 [Cambridge]
- 26) E. Hayashi and M. Shimizu : J. Phys. Soc. Japan, **26**, (1969), 1396
- 27) J. M. Ziman : Electrons and Phonons, (1963), 124 [Oxford]
- 28) J. M. Ziman : Ibid., 159
- 29) D. Pines : Solid State Physics, **1**, (1955), 367 [Academic Press]
- 30) Y. Waseda, K. Suzuki, and S. Takeuchi : Tetsu-to-Hagane, **55**, (1969), S444
- 31) J. Friedel : Adv. Phys., **3**, (1954), 446
- 32) J. S. Langer and S. H. Vosko : J. Phys. Chem. Solid, **12**, (1959), 196

- 33) E. Kato and T. Orimo : J. Japan Inst. Metals, **33**, (1969), 1165
- 34) P. Ascarelli : Phys. Rev., **173**, (1968), 271
- 35) J. E. Enderby, D. N. North, and P. A. Egelstaff : 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) G. Busch and H. J. Güntherodt : Ref. 15, 651
- 41) J. M. Ziman : Ref. 15, 551
- 42) W. R. Opie and N. J. Grant : Trans. Met. Soc. AIME, **188**, (1950), 1237
- 43) R. A. Oriani : Trans. Met. Soc. AIME, **236**, (1966), 1368
- 44) K. Furukawa, B. R. Orton, J. Hamor, and G. I. Williams : Phil. Mag., **8**, (1963), 141
- 45) T. Emi and R. D. Pehlke : Met. Trans., **1**, (1970), 2733
- 46) T. Emi : to be published in the Proc. 3rd Japan-USSR Joint Symposium on the Physical Chemistry of Metallurgical Processes, to be held in Moscow, Sept. 1971
- 47) P. M. Gielen and R. Kaplow : Acta Met., **15**, (1967), 49
- 48) R. D. Pehlke and J. F. Elliott : Trans. Met. Soc. AIME., **218**, (1960), 1088
- 49) R. G. Blossey and R. D. Pehlke : Trans. Met. Soc. AIME., **236**, (1966), 28, and 566