

(92) 液体金属中の不純物拡散と熱力学的性質の相関関係について

— 剛体球模型による定量的考察 —

大阪大学工学部 O大塚伸也 幸塚著作

I. 緒言

最近、液体金属中の不純物の拡散係数とその熱力学的性質の相関関係がかなり報告されている。しかし、その理論的考察はほとんど行われていない。一方、純液体金属中の自己拡散係数は反発力のみを考慮した剛体球模型により、かなり説明できる。そこでこの剛体球模型を不純物拡散にも応用した。

II. 不純物拡散の模型

溶媒金属Aの中に希薄の溶質Bが溶ける時、Bの回りの充填率は図1の如く $\gamma \rightarrow \gamma'$ に変化すると仮定す。A, Bの剛体球直径はほとんど等しく、また、理想溶液から大きくは偏倚しない場合を考える。B-B結合の生成の場さは図1(a), (b)の如き空孔BB, ABを作るエネルギーに関係する。半径 $r_n = (a_n + a_b)/2$ の空孔を作るに要するエネルギー \bar{g}_c^H は⁽¹⁾

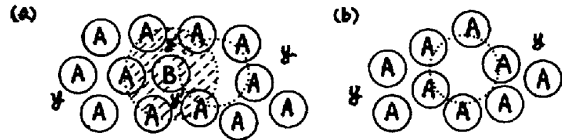


図1. (a) 空孔 BB (b) 空孔 AB 生成の模式図

$$\bar{g}_c^H(\gamma) = RT \left\{ \frac{3}{2} (\gamma/1-\gamma)^2 - \ln(1-\gamma) + 6(\gamma/1-\gamma) \right\} \quad [1]$$

$$\Delta \bar{g}_c^H = \bar{g}_c^H(BB) - \bar{g}_c^H(AB) \quad [2]$$

$$\therefore \bar{g}_c^H(BB) = \frac{2}{3} \bar{g}_c^H(\gamma) + \frac{1}{3} \bar{g}_c^H(\gamma') \quad [3]$$

理想溶液の場合には $\Delta \bar{g}_c^H = 0$ であり、非理想溶液においては、 $\exp(-\Delta \bar{g}_c^H/RT)$ だけB-B結合を作り易いことになる。ここで、Guggenheim⁽²⁾の準化学的溶体模型を用いれば、

$$\gamma_B = \left\{ \exp(-\Delta \bar{g}_c^H/RT) \right\}^{3/2} \quad [4]$$

ここでZは配位数である。

充填率 γ の剛体球の自己拡散係数 D^* は⁽³⁾

$$D^* = 0.0206 \left(\frac{\pi RT}{M} \right)^{1/2} \left(\frac{6}{\pi n \gamma^3} \right)^{1/3} \frac{(1-\gamma)^3}{(1-\gamma/2)} \quad [5]$$

$$\therefore \gamma = (\pi n Q^3 / 6) \quad [6]$$

ここで、M; 原子重量, n, a ; 剛体球密度および直径。

溶質Bは充填率 γ' の中を動くので、(5)式で $\gamma = \gamma'$ とおくことにより D_B を、つまり D_B/D^* を計算できる。またその時の活量係数 γ_B は(4)式より求まる。

III. 計算結果

図2に示すように、小野らの溶鉄中の不純物拡散の測定結果⁽⁴⁾と本計算結果は比較的よい対応を示した。この模型に配位数および剛体球直径の差を考慮すれば、定性的には、著者ら⁽⁵⁾及びParleeらの液体金属中の酸素及び水素の拡散の測定結果も説明できる。

参考文献 1) H. Reiss, H.L. Frisch, E. Helfand and J.L. Lebowitz: J. Chem. Phys., 32(1960), p.119.

2) E.A. Guggenheim: Mixtures, Clarendon Press, Oxford, (1952).

3) T.E. Faber: An Introduction to the Theory of Liquid Metals, Camb. Univ. Press, (1972).

4) 小野陽一, 重松辰彦: 学振第140委員会提出資料, 140年-36, 昭和51年6月23日.

5) S. Otsuka and Z. Kozuka: Met. Trans., 6B(1975), p.389; ibid. 7B(1976), p.147.

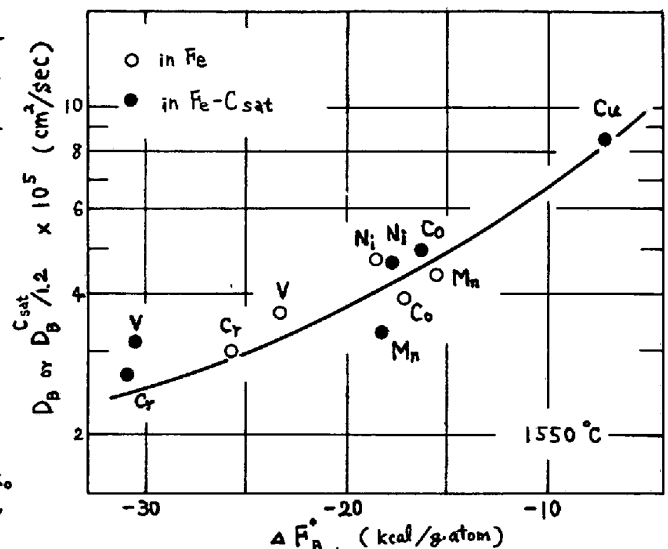


図2. 溶鉄及び炭素飽和溶鉄中の不純物の拡散係数⁽⁴⁾ $D_B, D_B^{sat}/1.2$ の溶解の標準自由エネルギー $-\Delta F_B^0$ に対する関係。実線は $\gamma = 0.15, Z = 6$ における本研究計算結果。