

## 論 文

UDC 546.72-143 : 546.72'26-143.: 548.7 : 620.183.6

## X 線回折による溶融 Fe 及び Fe-C 合金の構造に関する研究\*

早稻田嘉夫\*\*・徳田 昌則\*\*・大谷 正康\*\*

## The Structure of Molten Fe and Fe-C Alloys by X-ray Diffraction

Yoshio WASEDA, Masanori TOKUDA, and Masayasu OHTANI

## Synopsis:

X-ray diffraction patterns were obtained for molten Fe, Co, and Ni and molten, Fe-C, Ni-C, and Fe-Si alloys at temperatures between melting point and 1 650°C. After calculating the structure factor (Fourier analysis) the atomic radial distribution function was evaluated from which nearest neighbour distance  $r_1$  and coordination number  $n_1$  were obtained. Comparing the results with those previously observed by other investigators, a reasonable agreement was found.

The dependence of the structure of molten Fe-C alloys on carbon concentration was found as follows; the nearest neighbour distance  $r_1$  and coordination number  $n_1$  become larger with an increase in carbon concentration up to 2.1 wt% C. Between 2.1 wt% and 3.0 wt% C,  $r_1$  and  $n_1$  remain constant. Above 3.0 wt% C,  $r_1$  and  $n_1$  slightly decrease. On the other hand,  $r_1$  and  $n_1$  are almost constant in molten Ni-C alloys up to 2.0 wt% C. In molten Fe-Si alloys,  $r_1$  and  $n_1$  become smaller with an increase in silicon concentration up to 10.0 wt% Si. The structural behavior of molten alloys was discussed with reference to their crystal structures in the solid state.

(Received Mar. 22, 1974)

## 1. 緒 言

金属の溶融状態における構造と物性に関する研究は、物理化学的あるいは冶金学的観点からみて重要な基礎研究分野であり、測定技術の進歩<sup>1)</sup>や Ziman 理論<sup>2)</sup>などによりここ 10 年来急速な発展をとげた。近年これらの成果をふまえて溶融金属に関する研究の対象は電子構造的に通常の金属との差違を示す遷移金属融体へと移行している。しかし回折実験を用いた遷移金属融体の構造に関する研究は、主として実験的困難さから低融点金属融体の結果に比べて測定精度は不十分である。

遷移金属融体のなかで溶融 Fe あるいは Fe-C 合金などの溶融鉄族金属系は、鉄鋼製錬における基礎研究の対象としてきわめて重要であり、現在までに諸物性が測定されている<sup>3)</sup>。とくに密度及び粘性はいわゆる“構造敏感”な性質として多くの報告がなされているが、測定者により著しい差違があるため、従来から議論されている構造変化を含むこれらの系における融体構造と物性との関係を詳細に論ずるに至っていない。

本研究はこのような観点から精密な X 線回折実験により、溶融 Fe 及び Fe-C 合金の原子分布に関する直接的情報を導出し、従来本系に関する密度や粘性測定から推論されている構造変化について知見を得ること、さらに回折実験によつて得られた情報をもとに、溶融 Fe 及び Fe-C 合金における構造と物性との関連性を明らかにすることを目的としたものである。なお本研究では溶融 Fe 及び Fe-C 合金の構造の特徴を明確にするため、溶融 Co 及び Ni 並びに溶融 Ni-C 及び Fe-Si 合金に関する X 線回折実験も行なつた。

## 2. 実 験 方 法

溶融金属の X 線散乱強度の測定法としては数種類の方法が考えられるが、測定技術並びに測定された X 線散乱強度の補正などの諸点を検討した結果、本研究では測定精度を確保するのに最も有利と考えられる自由表面反射法を採用した。測定に使用したゴニオメーターは電子計算機と接続されており、X 線散乱強度の積算、繰返し測定、角度( $\theta$ )あるいは momentum transfer( $Q$ )

\* 昭和 49 年 4 月本会講演大会にて一部発表 昭和 49 年 3 月 22 日受付

\*\* 東北大学選鉱製錬研究所 工博 (The Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University, Katahira, Sendai 980)

Table 1. Chemical composition of samples.

|          | C (%)          | Si (%) | O (ppm)      |            | Fe (%)         | Co (%) | Ni (%)     |
|----------|----------------|--------|--------------|------------|----------------|--------|------------|
| Fe       | 0.002          | 0.003  | 284<br>(227) |            | 99.9           | 0.007  | 0.002      |
| Co       | 0.008          | 0.015  |              |            | 0.07           | 99.5   | 0.18       |
| Ni       | —              | 0.005  |              |            | 0.007          | 0.06   | 99.9       |
| Fe-0.5%C | 0.47<br>(0.46) | —      | 145<br>(114) |            | Si (%)         | C (%)  | O (ppm)    |
| Fe-1.0%C | 0.96<br>(0.96) | —      | 84<br>(79)   | Fe-1.0%Si  | 0.96<br>(0.91) | —      | 89<br>(82) |
| Fe-1.5%C | 1.47<br>(1.47) | —      | 73<br>(68)   | Fe-5.0%Si  | 4.98<br>(4.94) | —      | 43<br>(36) |
| Fe-2.1%C | 2.10<br>(2.08) | —      | 61<br>(51)   | Fe-10.0%Si | 9.97<br>(9.92) | —      | 31<br>(28) |
| Fe-3.0%C | 2.98<br>(2.95) | —      | 58<br>(50)   | Ni-1.0C%   | —              | 0.98   |            |
| Fe-4.2%C | 4.19<br>(4.18) | —      | 54<br>(43)   | Ni-2.0%C   | —              | 2.01   |            |

( ) indicates the value after measurements of X-ray diffraction.

を一定にしたステップスキャン測定などを自動的に行なうことができる。ここで散乱角を  $2\theta$ 、波長を  $\lambda$  とすれば  $Q = 4\pi \sin\theta/\lambda (\text{\AA}^{-1})$  である、なお使用したゴニオメーターおよび高温装置の詳細はすでに報告した<sup>5)6)</sup> ので省略する。

すべての測定はグラファイトモノクロメーターにより単色化された Mo-K $\alpha$  及び Cu-K $\alpha$  線を使用し、3回の繰り返し測定を  $Q = 0.5 \sim 12.0 \text{\AA}^{-1}$  の範囲について  $\Delta Q = 0.05 \text{\AA}^{-1}$  のステップスキャンで実施した。なお X 線散乱強度測定における計数率に伴う誤差を 0.5% 以下にするため、低回折角側で  $1.5 \times 10^4$ 、高回折角側で  $3.0 \times 10^4$  counts を積算させた。試料は  $30 \times 25 \times 5 \text{ mm}^3$  の容積を有するアルミナるつぼに入れ、タングステン線ヒーターにより Ar/3% H $_2$  雰囲気中で溶解した。試料温度はアルミナるつぼの側壁にかけられた穴に挿入した Pt, Rh(6: 30) 熱電対でモニターし所定の温度について  $\pm 5^\circ\text{C}$  の範囲に制御した。この熱電対による温度モニターはあらかじめ Pb, Ag, Ni 及び Pd を用いた融点測定から補正係数を導出して行なった。

試料は電解鉄、電解ニッケル及び Mond コバルトをあらかじめ  $10^{-6}$  Torr の真空下で電子ビーム溶解した純金属、電解鉄を黒鉛るつぼ中で溶解して作製した炭素飽和鉄、電解鉄に金属珪素を 5% 並びに電解ニッケルに粉末黒鉛を 2% 配合して真空溶解した Fe-Si 及び Ni-C 母合金をもとに所定量に配合して作製した。これらの試

料の分析結果を Table 1 に示す。実際の X 線散乱強度の測定はこれらの純金属及び合金試料を高温装置に実測定と同じ条件にセットし、Ar-3% H $_2$  雰囲気中で  $1650^\circ\text{C} \times 3 \text{ hr}$  保持した後急冷して得た固体試料表面をエメリー紙で研磨したものについて実施した。なおこの X 線用高温装置内で  $1650^\circ\text{C} \times 3 \text{ hr}$  予備溶解した試料の分析結果を Table 1 に実験前として示してある。また溶融鉄族金属の表面張力は低融点金属に比べて著しく大きいので、本研究では Bragg-Brentano 集中条件を満足させるため X 線ビーム幅を 5 mm、発散スリットを  $(1/6)^\circ$  にセットした。

### 3. X線散乱強度の解析法

溶融金属などの非晶質系の X 線散乱強度に関する動径分布解析法についてはすでに報告されているので<sup>5)~7)</sup>、ここでは本研究に必要な基礎的事項を総括しておく。

金属融体の構造因子 (structure factor)  $S(Q)$  は実測 X 線散乱強度を規格化することによって得られる弾性散乱強度  $I_{\text{el}}^{\text{ex}}(Q)$  と次の関係で結ばれる。なお規格化に使用する原子散乱因子  $f$  は異常分散効果の補正<sup>8)</sup> をした CROMER 及び WABER の計算値<sup>9)</sup> を採用した。また非弾性散乱強度  $I_{\text{in}}^{\text{ex}}(Q)$  は Thomas-Fermi 模型にもとづく HEISENBERG<sup>5),10)</sup> 理論を用いて計算し、COMPTON-ALLISON<sup>11)</sup> による計算値と比較検討した後使用した。

$$S(Q) = [I_{\text{el}}^{\text{ex}}(Q) - \langle f^2 \rangle + \langle f \rangle^2] / \langle f \rangle^2$$

$$\dots\dots\dots(1)$$

$$I_{\text{coh}}^{\text{ex}}(Q) = \langle f^2 \rangle + \langle f \rangle^2 \int_0^\infty 4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_0]$$

$$\frac{\sin(Qr)}{Qr} dr \dots\dots\dots(2)$$

ここで  $\langle f^2 \rangle = \sum_{i=1}^l c_i f_i^2$ ,  $\langle f \rangle^2 = \sum_{i=1}^l (c_i f_i)^2$ ,  $c_i$  及び  $f_i$  はそれぞれ  $i$ -原子の濃度及び原子散乱因子並びに  $\rho_0$  は平均原子数密度,  $\rho(r)$  は距離  $r$  における原子密度関数でいわゆる二体相関関数 (pair correlation function)  $g(r)$  と  $\rho(r) = \rho_0 g(r)$  の関係で結ばれる. 純金属系の場合,  $\langle f^2 \rangle = \langle f \rangle^2 = f^2$  となるから (1) 式より構造因子  $S(Q)$  は次のごとく簡単な関係式で表わされる.

$$S(Q) = I_{\text{coh}}^{\text{ex}}(Q) / f^2 \dots\dots\dots(3)$$

なお 2 元合金系の場合, 構造因子  $S(Q)$  は  $i$ - $i$ ,  $j$ - $j$  及び  $i$ - $j$  原子ペアの関与したものであるから, 一般に全構造因子 (total structure factor) と呼ばれることが多い.

(1) 式及び (2) 式について Fourier 変換を実施すれば (4) 式の関係が得られ, 実験データより熔融金属における原子分布についての情報を得ることができる.

$$G(r) = 4\pi r [\rho(r) - \rho_0] = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty Q [S(Q) - 1]$$

$$\sin(Q \cdot r) dQ \dots\dots\dots(4)$$

本研究において  $Q = 1.0 \text{ \AA}^{-1}$  以下の領域では入射 X 線の影響を受けて精度のよい測定ができないので, (5) 式の関係で与えられる  $S(0)$  の値を参考に外挿した.

$$\lim_{Q \rightarrow 0} S(Q) = S(0) = \rho_0 \chi_T kT \dots\dots\dots(5)$$

ここで  $\chi_T$  は等温圧縮率,  $k$  は Boltzmann 定数及び  $T$  は絶対温度である. しかし熔融鉄族金属系の  $\chi_T$  の値としては, 熔融純鉄<sup>12)</sup>及び熔融 Fe-C 合金<sup>13)</sup>について報告されているのみである. したがって本研究では  $S(0)$  の導出に際し, 熔融 Fe, Co 及び Ni については熔融純鉄の値<sup>12)</sup>, 熔融 Fe-C, Ni-C 及び Fe-Si 合金については熔融 Fe-C 合金の値<sup>13)</sup>を採用した. なお多くの研究者によつて指摘されているように, 分布関数に及ぼすこの外挿の影響は小さい<sup>5)~7)</sup>. ただし外挿せずに (4) 式の Fourier 変換を行なうことは分布関数の精度を著しく低下させる<sup>14)</sup>. なお本研究に必要な数値計算はすべて東北大学大型計算機センターに設置されている NEAC-2200, Model-700 により行なつた.

## 4. 実験結果

### 4.1 熔融 Fe, Co 及び Ni の構造

熔融 Fe について得られた構造因子  $S(Q)$  の温度依存性を Fig. 1 に示す. 本研究では密度及び粘性測定より森田ら<sup>15)16)</sup>が指摘する  $1600^\circ\text{C}$  付近における構造変化

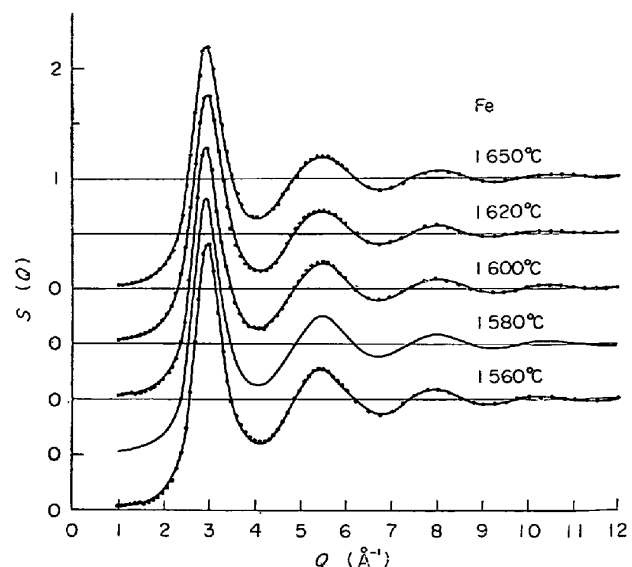


Fig. 1. Temperature dependence of structure factor  $S(Q)$  for molten Fe. Before each run the sample was heated to about  $1650^\circ\text{C}$  and then brought to the desired temperature. Solid dots are the results melted after once solidified below its melting point.

( $\delta \rightarrow r$ ) について知見を得るため, 図のごとく約  $20^\circ\text{C}$  の間隔で注意深い測定を行なつた. 図中実線は  $1650^\circ\text{C}$  に加熱した後測定した結果 (cooling) であり, 黒丸は固体より融解後徐々に昇温して所定の温度に設定後測定した結果 (heating) である. これは WASEDA ら<sup>17)</sup>が融点付近における液体 Hg について観測しているような微結晶の残存を検討することを目的とした測定である. しかし図のごとく cooling と heating による差は認められず, 熔融 Fe において融解後微結晶が残存する可能性はほとんどないと考えられる. これは Fe の融点が高く融解時に有する原子振動のエネルギーが Hg に比べて大きいことから当然予想されるところである. Fig. 1 に示した構造因子より得た二体相関関数  $g(r)$  を Fig. 2 に示す. なお図中の実線と黒丸との関係は Fig. 1 と同一である. Fig. 3 及び Fig. 4 に熔融 Ni 及び Co について得られた  $S(Q)$  並びに  $g(r)$  を示す. これらの結果より熔融 Fe, Co 及び Ni の  $S(Q)$  並びに  $g(r)$  には, 熔融 Sn, Bi などにみられる第 1 ピークの高角度側に認められる小さなこぶ, あるいは熔融 Zn, Cd などにみられる非対称性の第 1 ピーク<sup>6)</sup>は観察されず, これらの熔融金属における原子分布は熔融 Pb, Al などと同様, 無秩序分布と考えられる.

現在までに回折実験による熔融鉄族金属の構造に関する研究は融点近傍の温度について 9 編ほど報告されている<sup>19)~26)</sup>. 部分的な報告<sup>10)20)25)26)</sup>は除き従来の研究結果

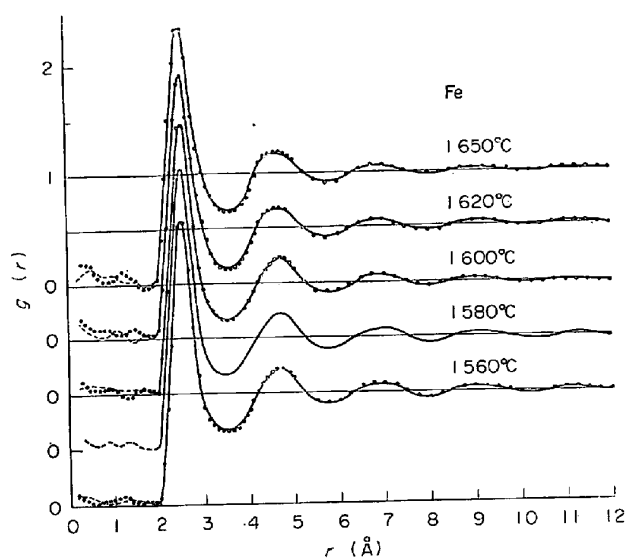


Fig. 2. Temperature dependence of pair correlation function  $g(r)$  for molten Fe calculated from structure factor in Fig. 1.

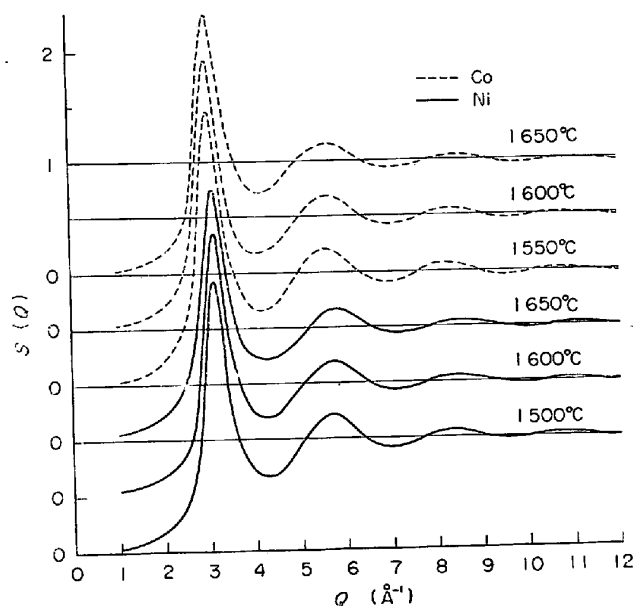


Fig. 3. Temperature dependence of structure factor  $S(Q)$  for molten Co and Ni.

とともに、本研究において得られた最隣接原子間距離  $r_1$ 、最隣接配位数  $n_1$  などを Table 2 に示す。以下本論文においては、最隣接原子間距離を  $r_1$  並びに最隣接配位数を  $n_1$  と記す。 $r_1$  の決定は  $4\pi r^2 \rho(r)$  曲線を用いた。一方  $n_1$  の導出法はすでに WASADA ら<sup>21)</sup> によつて詳細に論じられているように確立された方法がないので、本研究では動径分布関数  $4\pi r^2 \rho(r)$  の第1極小値まで積分する方法を採用した。この動径分布関数から導出される  $r_1$  及び  $n_1$  の誤差、並びに従来の研究結果との比較は 5.1 節において述べる。

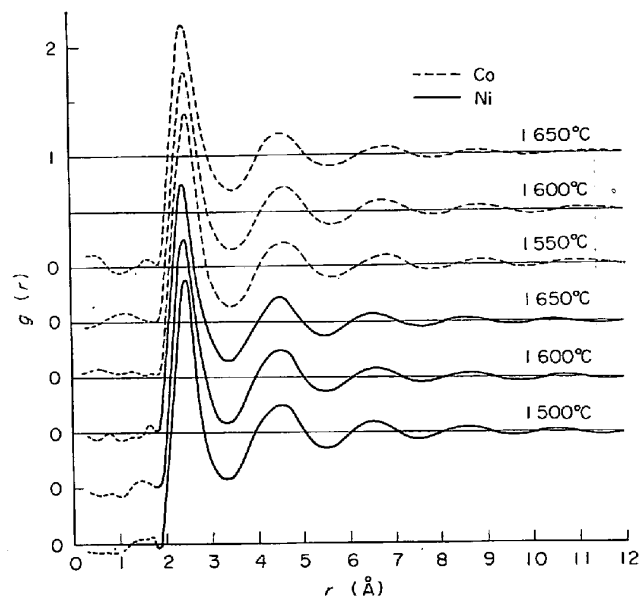


Fig. 4. Temperature dependence of pair correlation function  $g(r)$  for molten Co and Ni calculated from structure factor in Fig. 3.

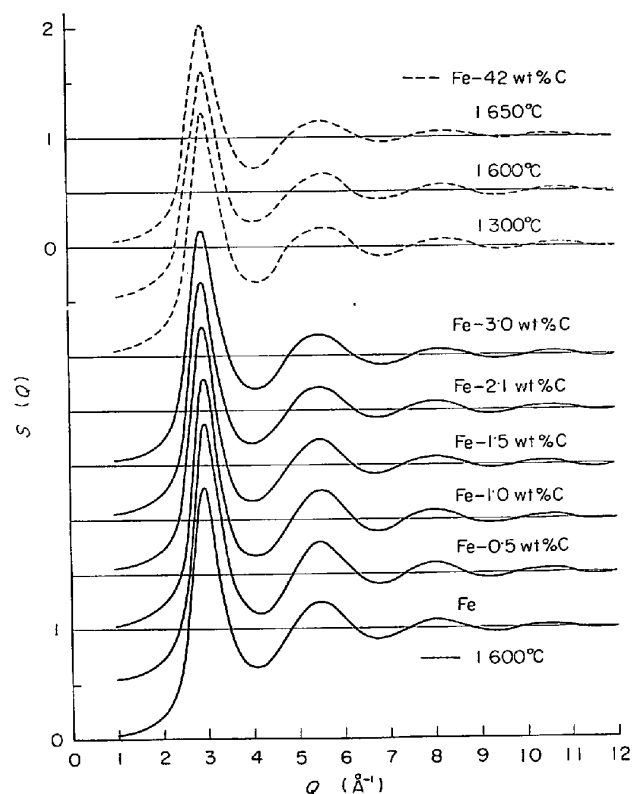


Fig. 5. Carbon concentration dependence of structure factor for molten Fe-C alloys at 1600°C. Dashed lines show temperature dependence of structure factor for molten Fe-4.2 wt% C alloy.

#### 4.2 熔融 Fe-C, Ni-C 及び Fe-Si 合金の構造

熔融 Fe-C 合金については組成依存性ととも温度依存性に関する系統的な知見を得るため、液相線上約 100

Table 2. Summary of diffraction experiments of molten Fe, Co and Ni.

|    | References                  | radiation | Temp.<br>(°C) | Number<br>density<br>(atoms/<br>Å <sup>3</sup> ) | (Å <sup>-1</sup> ) [ $\Delta\theta : \pm 0.01^\circ$ ] |       |       |       | $r_1$ (Å)<br>[ $\pm 0.01$ ] | $n$ (atoms)<br>[ $\pm 0.2$ ] |
|----|-----------------------------|-----------|---------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-----------------------------|------------------------------|
|    |                             |           |               |                                                  | $Q_1$                                                  | $Q_2$ | $Q_3$ | $Q_4$ |                             |                              |
| Fe | RUPPERSBERG & SEEMANN       | X-ray     | 1 550         | —                                                | 2.98                                                   | 5.50  | 8.10  | 10.4  | 2.52                        | 8.20*                        |
|    | VATOLIN & PASTUHOV          | X-ray     | 1 550         | —                                                | 3.02                                                   | 5.45  | 8.10  | 10.5  | 2.55                        | 10.8                         |
|    | WASEDA & SUZUKI             | X-ray     | 1 750         | —                                                | 2.97                                                   | 5.30  | 7.90  | —     | 2.60                        | 10.4                         |
|    | SUNOSAKI, SANO & MATSUSHITA | Neutron   | 1 620         | 0.0746                                           | 2.97                                                   | 5.48  | 7.95  | —     | 2.58                        | 10.3                         |
|    |                             | X-ray     | 1 630         | —                                                | 2.97                                                   | 5.35  | 7.90  | —     | 2.60                        | 10.1                         |
|    | This work                   | X-ray     | 1 560         | 0.0756                                           | 2.98                                                   | 5.46  | 7.98  | 10.4  | 2.58                        | 10.6                         |
|    |                             |           | 1 580         | 0.0752                                           | 2.97                                                   | 5.50  | 8.00  | 10.5  | 2.58                        | 10.7                         |
|    |                             |           | 1 600         | 0.0749                                           | 2.97                                                   | 5.50  | 8.00  | 10.5  | 2.58                        | 10.7                         |
|    |                             |           | 1 620         | 0.0746                                           | 2.97                                                   | 5.52  | 8.02  | 10.5  | 2.58                        | 10.5                         |
|    |                             |           | 1 650         | 0.0742                                           | 2.96                                                   | 5.53  | 8.05  | 10.6  | 2.57                        | 10.5                         |
| Co | SUNOSAKI, SANO & MATSUSHITA | X-ray     | 1 600         | —                                                | 3.03                                                   | 5.50  | 8.05  | —     | 2.58                        | 10.0                         |
|    | This work                   | X-ray     | 1 550         | 0.0786                                           | 3.02                                                   | 5.60  | 8.15  | 10.8  | 2.56                        | 11.4                         |
|    |                             |           | 1 600         | 0.0780                                           | 3.02                                                   | 5.63  | 8.20  | 10.8  | 2.56                        | 11.2                         |
|    |                             |           | 1 650         | 0.0774                                           | 3.02                                                   | 5.65  | 8.30  | 10.9  | 2.55                        | 10.9                         |
| Ni | VATOLIN & PASTUHOV          | X-ray     | 1 470         | —                                                | 3.12                                                   | 5.65  | 8.30  | 10.8  | 2.53                        | 11.6                         |
|    | WASEDA & SUZUKI             | Neutron   | 1 500         | 0.0792                                           | 3.10                                                   | 5.85  | 8.10  | —     | 2.47                        | 10.6                         |
|    | SUNOSAKI, SANO & MATSUSHITA | X-ray     | 1 570         | —                                                | 3.07                                                   | 5.65  | 8.10  | —     | 2.54                        | 10.2                         |
|    | This work                   | X-ray     | 1 500         | 0.0792                                           | 3.10                                                   | 5.70  | 8.30  | 10.8  | 2.53                        | 11.6                         |
|    |                             |           | 1 600         | 0.0779                                           | 3.10                                                   | 5.73  | 8.36  | 10.9  | 2.53                        | 11.5                         |
|    |                             |           | 1 650         | 0.0773                                           | 3.10                                                   | 5.80  | 8.43  | 11.0  | 2.52                        | 11.3                         |

$Q_i$ : the position of the  $i$ -th peak in the structure factor,  $r_1$ : the nearest neighbour distance,  $n_1$ : the coordination number of atoms,

\*: this value was estimated by the method of symmetrical radial distribution function.

°C の温度並びに 1 600°C と 1 650°C について測定を実施した。いずれも類似の形状を示すので、得られた結果の 1 例を Fig. 5 に示す。溶融 Fe-C 合金の構造因子は溶融 Fe の構造因子に比べて若干第 1 ピークの非対称性が認められるが、液体 Hg<sup>(17)</sup> について認められるほど著しいものではなく、いずれの組成及び温度においてもスムーズな曲線を示している。これは 4.2 wt% C 組成までの溶融 Fe-C 合金では、第 1 ピークの低回折角側に小さなピークが認められることから、融体中に結合の強い分子 (Mg<sub>2</sub>Pb) の存在が予想されている溶融 Mg-Pb 合金<sup>(27)</sup> のような特異な原子配列、たとえば Fe<sub>3</sub>C 分子がないことを示唆している。本研究において得られた溶融 Fe-C 合金の分布関係の情報はいずれも類似した形状を示すので、1 例として 1 600°C における関数  $\rho(r)/\rho_0$  の組成依存性を Fig. 6 に示す。またこれらの結果より得られた  $r_1$  及び  $n_1$  の値を Table 3 に示す。なお  $r_1$  及び  $n_1$  の導出法は前節に述べた純金属の場合と同様である。

一方溶融 Fe-C 合金と比較検討することを目的とした溶融 Fe-Si 及び Ni-C 合金に関する結果を Fig. 7 及び Fig. 8 並びに Table 4 に示す。構造因子及び分布関数とも溶融 Fe-C 合金の場合と同様、スムーズな曲線を示している。

## 5. 考 察

### 5.1 本研究において得られた構造に関する情報の信頼性及び従来の研究結果との比較

回折実験を用いた溶融金属の構造に関する研究は、融体構造に関する直接的な情報を与え、しかもこの情報を用いれば緒言において述べたごとく経験的パラメータを含む模型的方法によらず、構造と物性との関係を検討できるという利点をもっている。その際解析の妥当性を左右する重要な因子は実験によつて得られる基礎的情報とくに構造因子  $S(Q)$  の精度である。

$S(Q)$  の精度は主として X 線散乱強度の測定、吸収因子などの補正及び規格化に伴う誤差に影響される。本研

Table 3. Summary of diffraction expection of molten Fe-C alloys.

|                                                                    | Temp. (°C) | C (wt %) |      |      |      |      |      |      |
|--------------------------------------------------------------------|------------|----------|------|------|------|------|------|------|
|                                                                    |            | 0.0      | 0.5  | 1.0  | 1.5  | 2.1  | 3.0  | 4.2  |
| $r_1$<br>(Å)<br>[ $\pm 0.01$ ]                                     | 1 300      |          |      |      |      |      |      | 2.59 |
|                                                                    | 1 400      |          |      |      |      |      |      |      |
|                                                                    | 1 500      |          |      | 2.60 | 2.62 | 2.62 | 2.61 |      |
|                                                                    | 1 560      | 2.58     |      | 2.60 | 2.62 | 2.62 | 2.61 | 2.60 |
|                                                                    | 1 600      | 2.58     | 2.59 | 2.60 | 2.62 | 2.62 | 2.61 | 2.60 |
|                                                                    | 1 650      | 2.57     | 2.58 | 2.59 | 2.60 | 2.60 | 2.60 | 2.59 |
| $n_1$<br>(Atoms)<br>[ $\pm 0.2$ ]                                  | 1 300      |          |      |      |      |      |      | 11.1 |
|                                                                    | 1 400      |          |      |      |      |      |      |      |
|                                                                    | 1 500      |          |      | 11.0 | 10.9 | 11.1 | 11.2 |      |
|                                                                    | 1 560      | 10.8     |      |      |      |      |      |      |
|                                                                    | 1 600      | 10.4     | 11.0 | 11.2 | 11.4 | 11.3 | 11.3 | 11.0 |
|                                                                    | 1 650      | 10.3     | 10.6 | 10.9 | 11.2 | 11.0 | 10.9 | 11.0 |
| $Q_1$<br>(Å <sup>-1</sup> )<br>[ $\Delta\theta : \pm 0.01^\circ$ ] | 1 300      |          |      |      |      |      |      | 2.98 |
|                                                                    | 1 400      |          |      |      |      |      |      |      |
|                                                                    | 1 500      |          |      | 2.97 | 2.96 | 2.96 | 2.97 |      |
|                                                                    | 1 560      | 2.98     |      |      |      |      |      |      |
|                                                                    | 1 600      | 2.97     | 2.97 | 2.97 | 2.96 | 2.96 | 2.97 | 2.98 |
|                                                                    | 1 650      | 2.97     | 2.97 | 2.97 | 2.96 | 2.97 | 2.98 | 2.98 |

$r_1$  : nearest-neighbour distance,  $n_1$  : coordination number of nearest atoms,  $Q_1$  : position of the first peak maximum in  $S(Q)$ .

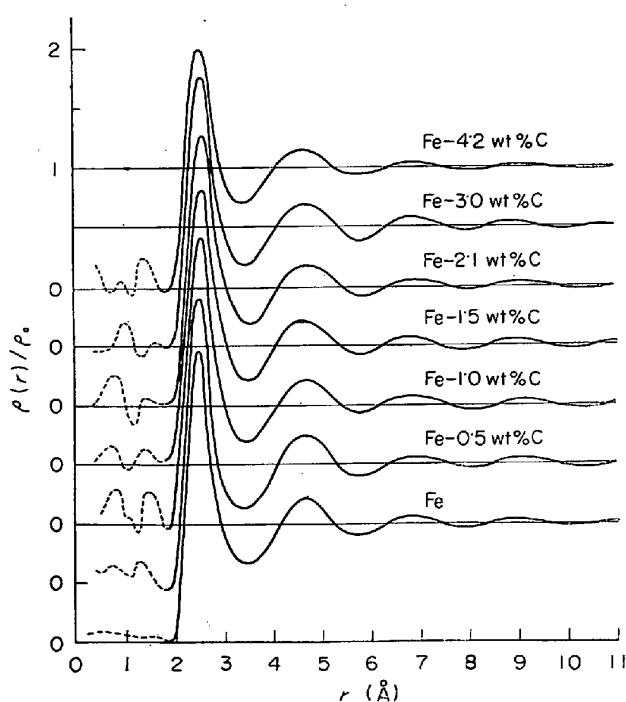


Fig. 6. Carbon concentration dependence of function  $\rho(r)/\rho_0$  for molten Fe-C alloys at 1600°C.

究では2章及び3章で述べたように、X線散乱強度測定については積算カウント数を多くすることによつて誤差は0.5%以下に押さえ、装置常数及び吸収因子については散乱角に依存しない常数、すなわち補正の必要がないような実験条件に設定した。また規格化に使用する原子散乱因子については異常分散効果を考慮した。したがつて本研究における  $S(Q)$  の精度は原子散乱因子の理論値

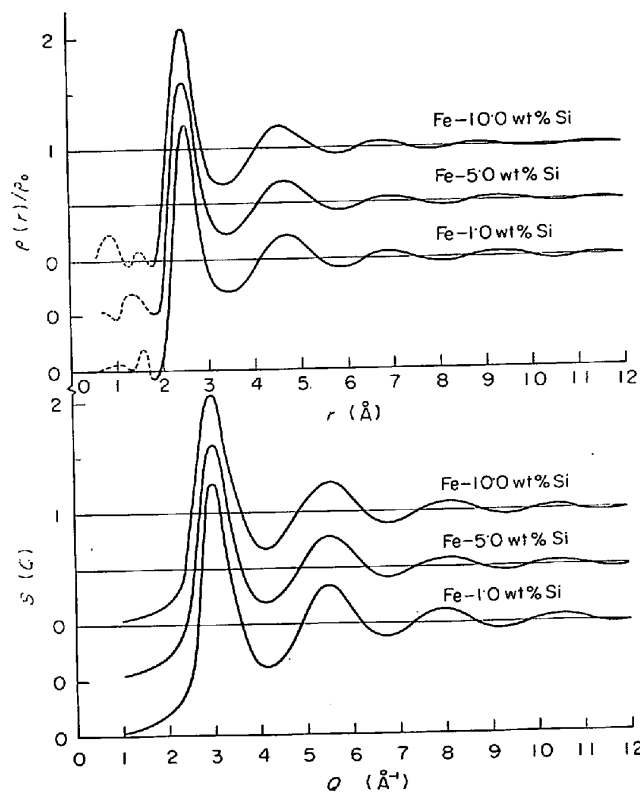


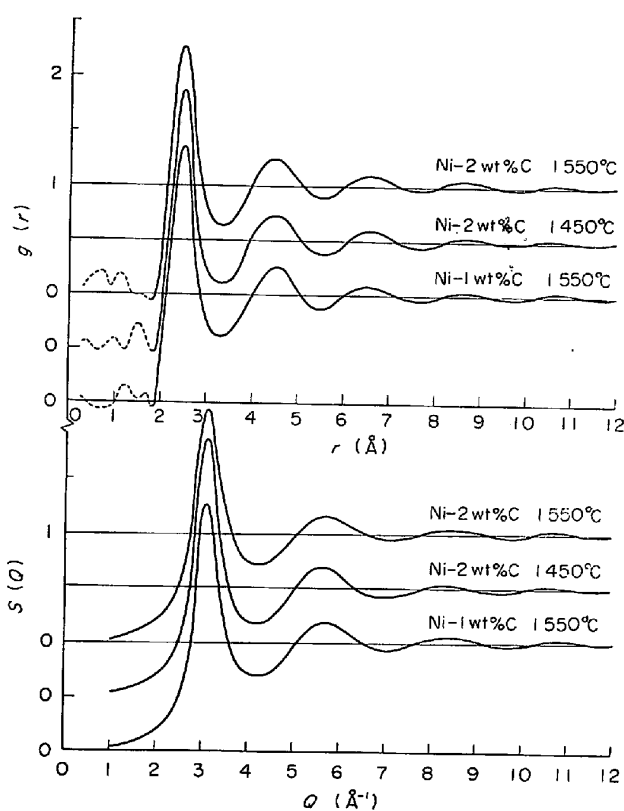
Fig. 7. Structure factor  $S(Q)$  and function  $\rho(r)/\rho_0$  for molten Fe-Si alloys.

に含まれる誤差 (1%)<sup>28)</sup> 及び規格化に伴う誤差に左右されると思われる。規格化に伴う誤差については、分布関数の近距離部分での挙動を調べ実測密度と比較する方法も試みられているが<sup>21)22)24)</sup>、本研究では次の方法を用いた。

Table 4. Summary of diffraction experiments of molten Fe-Si and Ni-C alloys.

|                                                             | Fe-Si    |       |       |       | Ni-C    |       |       |       |
|-------------------------------------------------------------|----------|-------|-------|-------|---------|-------|-------|-------|
|                                                             | Si (wt%) |       |       |       | C (wt%) |       |       |       |
|                                                             | 0.0      | 1.0   | 5.0   | 10.0  | 0.0     | 1.0   | 2.0   | 2.0   |
| Temp. (°C)                                                  | 1 600    | 1 600 | 1 600 | 1 600 | 1 500   | 1 550 | 1 550 | 1 450 |
| $r_1$ (Å) [ $\pm 0.01$ ]                                    | 2.58     | 2.58  | 2.57  | 2.55  | 2.53    | 2.54  | 2.54  | 2.53  |
| $n_1$ (atoms) [ $\pm 0.2$ ]                                 | 10.4     | 10.2  | 10.3  | 10.1  | 11.5    | 11.6  | 11.7  | 11.6  |
| $Q_1$ (Å <sup>-1</sup> ) [ $\Delta\theta: \pm 0.01^\circ$ ] | 2.97     | 2.97  | 2.98  | 3.00  | 3.10    | 3.10  | 3.10  | 3.10  |

$r_1$ : nearest neighbour distance,  $n_1$ : coordination number of nearest atoms,  $Q_1$ : position of the first peak maximum in  $S(Q)$ .

Fig. 8. Structure factor  $S(Q)$  and function  $\rho(r)/\rho_0$  for molten Ni-C alloys.

原子はペアポテンシャルの斥力のため原子コア ( $a_0$ ) 以内には接近することができないから、このような領域で分布関数はゼロになるはずであり (4) 式は次の関係を満足すべきである。

$$-2\pi^2\rho_0 = \frac{1}{r} \int_0^\infty Q[S(Q)-1] \sin(Qr) dQ \quad (6)$$

両辺に因子  $\exp(-i\mu r)$  をかけ、 $0 < L < a_0$  を満足する半径  $L$  の球内で積分すれば、両辺はそれぞれ次のように表わされる。

$$\varepsilon_{\text{cal}} = 4\pi\rho_0 L_3 j_1(\mu L) / \mu L \quad (7)$$

Table 5. Check of normalization for X-ray diffraction data of molten Fe at 1 560°C by the Rahman method.

| $L$ (Å) | $\mu$ (Å <sup>-1</sup> ) | $\varepsilon_{\text{cal}}$ | $\varepsilon_{\text{exp}}$ | $\varepsilon_{\text{cal}}/\varepsilon_{\text{exp}}$ |
|---------|--------------------------|----------------------------|----------------------------|-----------------------------------------------------|
| 1.00    | 1.00                     | 0.286                      | 0.282                      | 1.014                                               |
| 1.00    | 1.50                     | 0.251                      | 0.247                      | 1.016                                               |
| 1.00    | 2.00                     | 0.207                      | 0.208                      | 0.995                                               |
| 1.00    | 2.50                     | 0.158                      | 0.157                      | 1.006                                               |
| 1.00    | 3.00                     | 0.109                      | 0.110                      | 0.991                                               |
| 1.50    | 1.00                     | 0.847                      | 0.851                      | 0.995                                               |
| 1.50    | 1.50                     | 0.617                      | 0.610                      | 1.011                                               |
| 1.50    | 2.00                     | 0.369                      | 0.365                      | 1.011                                               |
| 1.50    | 2.50                     | 0.152                      | 0.154                      | 0.987                                               |
| 1.50    | 3.00                     | -0.001 <sub>0</sub>        | -0.001 <sub>0</sub>        | 1.00 <sub>0</sub>                                   |

$$\varepsilon_{\text{exp}} = \left( \frac{L}{\pi\mu} \right) \int_0^\infty [j_0\{(Q+\mu)L\} - j_0\{(Q-\mu)L\}] Q[S(Q)-1] \sin(Qr) dQ \quad (8)$$

ここで  $j_0$  及び  $j_1$  は球 Bessel 関数、 $\mu$  は Å<sup>-1</sup> のディメンジョンをもつパラメーターである。上式より明らかのように (6) 式の左辺は (7) 式のごとく平均原子数密度  $\rho_0$  を与えれば計算することができる。一方右辺は (8) 式のごとく実測データより得られる  $S(Q)$  を用いて計算できるので、 $\varepsilon_{\text{cal}}$  および  $\varepsilon_{\text{exp}}$  の比較により  $S(Q)$  の精度について情報が得られる。なおこの球 Bessel 関数を導入した考えは RAHMAN により提案され、すでに 2, 3 の金属融体の構造解析に応用されている<sup>5)30)31)</sup>。この方法を用いて  $S(Q)$  の精度すなわち規格化に伴う誤差について検討した結果の 1 例として、1 560°C における熔融 Fe の  $S(Q)$  の場合を Table 5 に示す。 $\varepsilon_{\text{cal}}/\varepsilon_{\text{exp}}$  は  $1.0 \pm 0.016$  の範囲にあることがわかる。この検討結果により本研究における構造因子は  $\pm 1.6\%$  の誤差を有することが確認された。

実測データより直接得られる情報  $S(Q)$  をもとに (4) 式で与えられる Fourier 変換を実施すれば分布関数を求

めることができる。この Fourier 変換は数値計算誤差（一般に X 線散乱強度測定における誤差に比べると無視できる程度に小さい）以外に、半無限区間の積分を有限に限ることに起因する（打切効果）誤差を伴う。この問題についてはすでに多くの検討がなされている<sup>7)14)28)</sup>。これらの結果を参考にすれば、本研究結果は Fig. 6~8 のごとく打切効果の影響を示すとされる擬似的なリップル<sup>5)</sup>が現われていないこと、並びに WASEDA ら<sup>31)</sup>による  $Q=17.0\text{\AA}^{-1}$  まで測定した結果との差違が認められていないことから、導出された分布関数は構造因子と同程度の精度を有すると考えられる。しかし実測データから直接得られた構造因子の情報をもとに動径分布解析法を応用して求められた分布関数、並びにこれより得られる最隣接原子間距離  $r_1$  及び最隣接配位数  $n_1$  の誤差は、原理的に近似的な検討しかできない<sup>5)14)</sup>。そこで本研究では次の方法により検討した。

構造因子  $S(Q)$  の誤差はさきに示したように  $\pm 1.6\%$  であることが確認されたので、人為的に  $\pm 2\%$  の変化を  $S(Q)$  に与え、それぞれの場合について動径分布関数を求め、 $r_1$  及び  $n_1$  に及ぼす影響を調べた結果、 $r_1$  について  $\pm 0.01\text{\AA}$ 、 $n_1$  について  $\pm 0.2$  であることが確認された。したがって本研究結果における  $r_1$  及び  $n_1$  の誤差は近似的にこの範囲に入るものと思われる。なおここに示した方法による  $r_1$  および  $n_1$  の誤差に関する検討の詳細はすでに著者らにより報告されている<sup>32)</sup>。

これらの検討結果を踏まえて、従来の研究結果との比較あるいは金属元素間の比較を行なった。以下これらについて記す。

溶融 Fe の  $1560^\circ\text{C}$  に関する本研究結果は VATOLIN ら<sup>23)</sup>の結果と一致するが、RUPPERSBERG ら<sup>18)</sup>の結果とは差違がみられる。RUPPERSBERG らの結果はこの分野における先駆的なものであるが、non-focusing geometry 法による X 線回折結果であり、本研究結果との差違は吸収補正など主として実験上の問題に起因するものと考えられる。溶融 Fe の  $1620^\circ\text{C}$  に関する本研究結果は WASEDA らによる中性子線回折結果<sup>22)</sup>ならびに SUNOSAKI らによる X 線回折結果<sup>24)</sup>とよい一致を致している。なお溶融 Co の  $1600^\circ\text{C}$  及び溶融 Ni の  $1600^\circ\text{C}$  に関する本研究結果は、SUNOSAKI らによる X 線回折結果と一致している。融点近傍における溶融 Ni に関する本研究結果は、WASEDA らによる中性子線回折結果<sup>21)</sup>と差違を示している。この原因として溶融 Ni の中性子線回折結果は、磁気散乱の寄与が存在するにもかかわらず、その強度が微小であるため、データ解析の際除去できなかつたこと<sup>21)</sup>による誤差が考えられる、VATOLIN らの結果は  $Q$

$=4.50\text{\AA}^{-1}$  付近に小さなピークを認め、かつ本研究結果に比べると高角度側で大きな振幅を示しているが、X 線散乱強度の解析法を含む実験法の詳細が不明であり<sup>23)</sup>、本研究結果との差違の原因について論ずることはできない。

Table 2 に示した  $n_1$  に関する本研究結果は、さきに示した誤差に関する検討結果より、溶融 Fe の  $n_1$  は溶融 Ni 及び Co の  $n_1$  に比べて小さいことが確認できる。この傾向は VATOLIN らの結果では認められるのに対して、SUNOSAKI らの結果では認められない。しかし両研究グループとも得られた構造の情報の誤差に関する検討結果を報告していないので、本研究結果との差の原因を論ずることはできない。

一方回折実験を用いた溶融 Fe-C 合金の構造に関する研究は3つの研究グループ<sup>23)25)33)</sup>により報告されている。

VATOLIN ら<sup>23)</sup>の Fe-2.0 wt% C 及び Fe-3.0 wt% C 合金の結果では、 $S(Q)$  の第1ピーク付近の形状はスムーズでなく、本研究結果との差違を示している。また本研究結果では C 濃度が報告するにつれて  $r_1$  及び  $n_1$  とも増加するという MAIER ら<sup>33)</sup>と同じ傾向を示すのに対し、VATOLIN ら<sup>23)</sup>は  $r_1$  はほとんど変化せず  $n_1$  のみ増加するという結果を、YISHKAREV ら<sup>25)</sup>は  $r_1$  及び  $n_1$  とも減少するという結果を報告している。しかし前述のごとく従来の結果はいずれも、実験データの解析法や誤差の詳細が不明であるため、本研究結果との差違の原因を論ずることはできない。なお溶融 Fe-C 合金に関する本研究結果において、Table 3 のごとく  $r_1$  及び  $n_1$  とも純金属の場合と同様、温度の上昇とともに減少する傾向が認められるがその変化量は小さい。

溶融 Fe-C 合金と比較検討することを目的とした溶融 Fe-Si 及び Ni-C 合金に関する結果は Table 4 のごとく、 $r_1$  および  $n_1$  について、溶融 Ni-C 合金ではほとんど変化が認められないのに対し、溶融 Fe-Si 合金では若干減少する傾向が認められる。回折実験を利用した溶融 Ni-C 合金の構造に関する報告はないようである。一方溶融 Fe-Si 合金については VATOLIN ら<sup>23)</sup>が固体結晶構造との関連性を調べる目的で、 $\text{Fe}_3\text{Si}$ 、 $\text{FeSi}$  及び  $\text{FeSi}_2$  組成について報告しているが、本研究結果と直接比較できる報告はないようである。

## 5.2 溶融 Fe の密度に観測される不連続変化について

4.1 節でも述べたように、最近森田らは密度<sup>15)</sup>及び粘性<sup>16)</sup>の温度依存性について実験を行ない、 $1600\sim 1620^\circ\text{C}$  付近に不連続な変化を認め、これは  $\delta$ -近似構造から  $\gamma$ -近似構造への変化と考えられることを指摘した。ただしその後密度及び粘性について他の研究者による測定が



試みられているが、森田らの指摘する不連続変化を認めていない<sup>34)35)</sup>。この問題は従来しばしば議論されている溶融鉄及び鉄合金における構造変化、あるいは相互作用変化と関連するものである。したがってここでは本研究において得られた情報をもとに、溶融 Fe の密度に観測される不連続変化について検討した結果を以下に示す。

4.1 節で示したように本研究において得られた溶融 Fe の構造因子並びに分布関数に不連続変化を暗示するような部分は認められていない。また  $r_1$  及び  $n_1$  は温度に対してほとんど変化しないことが Table 2 より明らかである。一方溶融金属の構造因子の第 1 ピーク付近の挙動は、剛体球模型<sup>36)37)</sup>により近似できることが知られている。すなわち剛体球模型は融体全体積に対する剛体球により占める体積の割合を示す充填率  $\eta_{pf}$  さえ与えれば、Percus-Yevick の式を用いて構造因子  $S(Q)$  を算出できるもので<sup>37)</sup>、 $\eta_{pf}$  は剛体球直径を  $\sigma$ 、平均原子数密度を  $\sigma_0$  とすれば次式で与えられる。

$$\eta_{pf} = (\pi/6) \rho_0 \sigma^3 \dots\dots\dots (9)$$

Table 2 より明らかなように X 線回折実験から求められた  $r_1$  は温度によりほとんど変化しないことから、剛体球直径  $\sigma$  も温度により変化しないと考えられる。一方 FURUKAWA<sup>37)</sup>は多くの金属融体について  $\sigma = r_1/1.146$  なる関係が成立することを確認しているの、これを用いれば溶融 Fe の  $\sigma$  は  $2.25 \text{ \AA}$  となる。したがってこの  $\sigma$  の値、及び密度として不連続変化を示していない LUCAS<sup>38)</sup>の測定値、並びに不連続変化を示している森田ら<sup>15)</sup>の測定値を (9) 式に適用して求めた  $\eta_{pf}$  の値を Fig. 9 に示す。また図中に Percus-Yevick の式を使つた剛体球模型<sup>37)</sup>を用いて決めた X 線回折実験データを最もよく再現できる  $\eta_{pf}$  の値を示す。渡辺ら<sup>35)</sup>も指摘しているように森田らの報告している不連続変化量は固-液の相変化に対応するほど大きいので、X 線回折によつても十分確認できると考えられる。しかし Fig. 9 に示すように  $\eta_{pf}$  の温度依存性について X 線回折より求めた本研究結果は、不連続変化を示さないという点で LUCAS の測定値を用いた結果と一致している。なお (9) 式から明らかなように  $\rho_0$  と  $\sigma$  を用いて計算した  $\eta_{pf}$  の絶対値は  $\sigma$  の大きさによつて変わるので、ここでは  $\eta_{pf}$  の温度依存性の傾向が意味をもつ情報である。したがって本研究結果からは密度について、融点から  $1650^\circ\text{C}$  の温度範囲で  $\delta \rightarrow \gamma$  に対応する不連続変化の存在は認め難い。森田ら<sup>15)16)</sup>の測定は彼ら自身のレビテーション法による測定<sup>39)</sup>並びにアルキメデス法による溶融 Fe-0.35 wt% C 合金の測定<sup>40)</sup>では  $1600^\circ\text{C}$  付近で密度が急激に増加するという測定上の不一致も認められており、今後の検討を

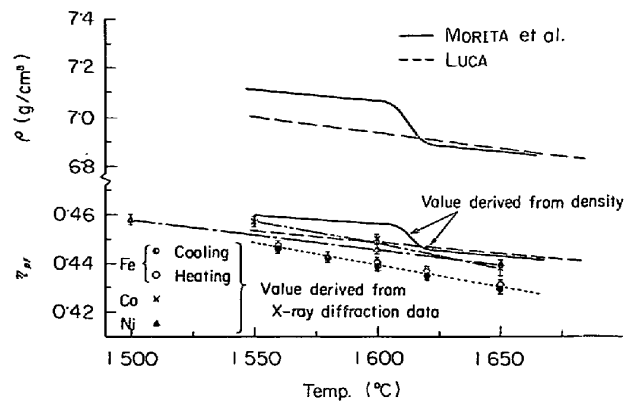


Fig. 9. Temperature dependence of packing fraction  $\eta_{pf}$  for molten Fe, Co and Ni.

要すると考えられる。なお粘性係数についても有効イオン間ポテンシャル、及び本研究において得られた分布関数を用いた動力学的理論による検討結果は密度の場合と同様、不連続変化は認められなかつた。これについては別に報告した<sup>41)</sup>ので省略する。

### 5.3 溶融 Fe 及び Fe-C 合金に関する構造模型

SAMARIN は溶融 Fe, Co 及び Ni 並びに溶融 Fe-C, Fe-Si 及び Fe-Ni 合金に関する諸物性の温度依存性を検討し、溶融 Fe の諸物性が  $1700^\circ\text{C}$  付近で不連続変化を示すことから、融体内の相互作用変化を推論した。ただし彼はこの変化を相の変化と考えていないこと、並びに Fe-C 系などの溶融鉄合金の諸物性に関する組成依存性と、融体内の相互作用変化との関連性に注目していることを明らかにしている。その後前節で述べたように、森田ら<sup>15)16)</sup>により密度及び粘性測定から、溶融鉄における  $\delta$ -近似構造から  $\gamma$ -近似構造への変化が推論された。この問題に関する本研究結果にもとづく検討は前述のとおりである。一方 VATOLIN ら<sup>23)</sup>は X 線回折により得た情報を RUPPERSBERG ら<sup>18)</sup>と同様、金属融体の構造を固体構造の情報で理解することを試みている。すなわち融点近傍では固体の  $\delta$  相に、また  $1700^\circ\text{C}$  付近では固体の  $\gamma$  相に対応した模型をそれぞれ用いることにより実験データが説明できることを示し、融体内における  $\delta \rightarrow \gamma$  の構造変化を推論した。VATOLIN らの用いた固体構造からの理解は有効な近似法の 1 つであるが、本来高温における固体結晶構造に関する模型であり、また計算の際必要なパラメーターが 10 個程度もあるのでこのパラメーター決定に任意性がある。たとえば  $\delta$  (bcc) に関する模型に対して彼らがなぜ 8 原子相 (112 個の原子) の相関に限定したか、その理由は明らかでない。したがってこの方法の融体構造の研究への適用範囲は限られる。

これに対して著者らは融体構造の特徴は固体状態にお

いて存在する長範囲規則性 (long range order) のないことである。すなわち融体構造の特徴は最隣接原子付近の短範囲規則性 (short range order) に起因し、これは最隣接原子間距離  $r_1$  及び最隣接配位数  $n_1$  によつて表わされるという立場であり、融体内において幾つかの原子層を考える VATOLIN らの立場とは異なっている。なおこの著者らの提唱する単純化された模型は、約 30 種類の金属融体に関する系統的实验結果<sup>6)31)43)</sup>より導出されたものである。したがつて著者らは溶融 Fe 及び Fe-C 合金の構造と物性との関連性について、この単純化された模型に基づく検討を行つた。以下これらについて述べる。

### (1) 溶融 Fe の構造の特徴

多くの金属融体に関する系統的な回折実験<sup>6)31)43)</sup>により、融点近傍における融体構造は固体結晶状態の特徴と対応していることが明らかにされている。たとえば融解前の結晶構造が fcc である Pb と rhombhedral である Bi の融体における短範囲規則性は、それぞれ Pb( $r_1 = 3.33 \text{ \AA}$ ,  $n_1 = 10.9$ ) および Bi( $r_1 = 3.38 \text{ \AA}$ ,  $n_1 = 8.8$ )<sup>6)</sup>であり明らかに差が認められる。しかし融解前の結晶構造が fcc 及び bcc である金属の短範囲規則性には Table 2 から明らかなごとく、Pb と Bi の場合に認められるような差は確認できない。これは固体状態における短範囲規則性に着目すれば、bcc 配列は  $r_1$  に 8 個の原子しか存在しないが、すぐ近くの  $1.16 \times r_1$  の位置に 6 個の原子が存在するため、溶融状態ではこの両原子層が関連して  $n_1 \approx 11$  の短範囲規則性を示すので、fcc 配列から融解した場合との明瞭な区別ができないことに起因する。しかし 4.1 節で述べたように絶対値の精度はともかく、実験誤差の検討結果より溶融 Fe は溶融 Ni 及び Co に比べると相対的に小さい  $n_1$  を示し、わずかではあるが融体構造に差違が認められる。これは Fig. 9 に示すように X 線回折実験により得られた構造因子の第 1 ピークを最もよく再現できる充填率  $\eta_{pf}$  の比較からも明らかである。したがつて本研究結果より、融点近傍の溶融 Fe の構造は融解前の充填率の小さい bcc 構造の影響を反映しており、溶融 Fe の融体構造の特徴として溶融 Co 及び Ni に比べると充填率が小さいこと、すなわち融体内部に存在する空隙量が多いことを指摘することができる。この特徴は炭素原子のような著しく原子直径の異なる元素との合金系において重要な役割を果すことが予想されるが、これについては次節で検討する。

### (2) 溶融 Fe-C 合金の構造の特徴

緒言において述べたように溶融 Fe-C 合金は鉄鋼製錬における重要な基本合金系の 1 つであり、現在までに多

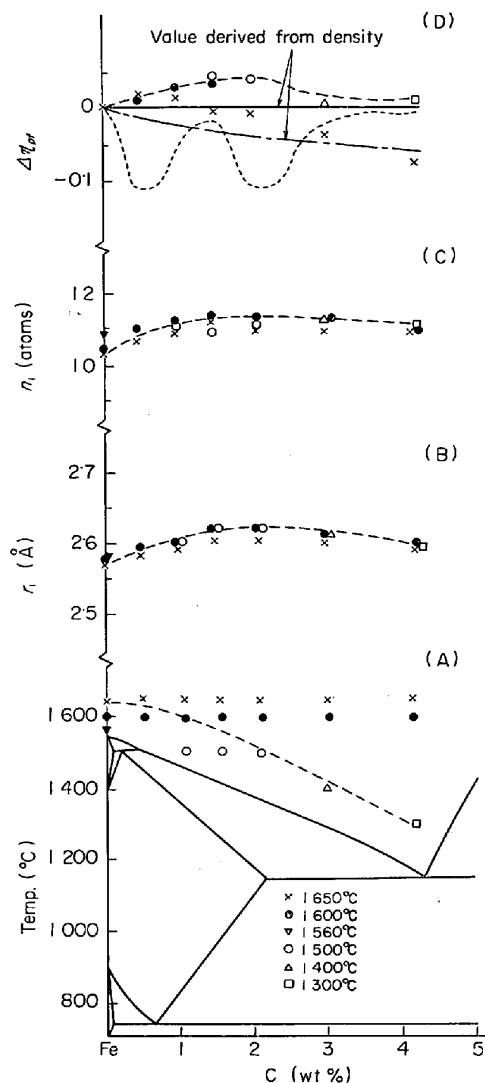


Fig. 10. Carbon concentration dependence of short range order parameters  $r_1$ ,  $n_1$  and  $\Delta\eta_{pf}$  for molten Fe-C alloys obtained in this work.

くの物性値が報告されている<sup>1)</sup>。そこで本研究において X 線回折により導出された溶融 Fe-C 合金の構造について、とくに融体構造の特徴を表わすと考えられる最隣接原子間距離  $r_1$  及び最隣接配位数  $n_1$  の情報を用いて検討する。C 濃度との関係を明確にするために、状態図とともにこれらの値を Fig. 10 にまとめて示す。一般に粘性などの物性値は等温測定について議論されることが多い。しかし融体構造はむしろ融点との関連性が強いので等温及び液相線上  $100^\circ\text{C}$  の温度に関する組成依存性について検討する。Fig. 10 (B), (C), (D) は X 線回折により得られた情報であり、図中破線は液相線上  $100^\circ\text{C}$  の変化に対応する。溶融 Fe-C 合金について実験的に得られる構造因子  $S(Q)$  は 3 つの部分構造因子 (partial structure factor)  $S_{\text{Fe-Fe}}(Q)$ ,  $S_{\text{C-C}}(Q)$  及び  $S_{\text{Fe-C}}(Q)$  のみによつて表わされると仮定すれば次式のごとく

表わされる。この仮定は結合性の明確な分子などが形成されない合金系では妥当な近似と考えられ、熔融 Fe-C 合金についても Fig. 5 及び 6 に示すように特定の分子が存在する可能性は認められないので有効と考えられる。

$$S(Q) = \frac{c_{Fe}^2 f_{Fe}^2}{\langle f \rangle^2} S_{Fe-Fe}(Q) + \frac{c_C^2 f_C^2}{\langle f \rangle^2} S_{C-C}(Q) \\ + \frac{2c_{Fe}c_C f_{Fe}f_C}{\langle f \rangle^2} S_{Fe-C}(Q) \dots\dots\dots (10)$$

$$\langle f \rangle = c_{Fe} f_{Fe} + c_C f_C \dots\dots\dots (11)$$

ここで X 線散乱強度は原子番号に比例するので Fe-C 系では Fe による X 線散乱強度が優先する。この事情は Ni-C 及び Fe-Si 系でも同様である。事実たとえば Fe-10 wt% Si 合金の(10)式における各部分構造因子の係数はそれぞれ 0.91, 0.00 及び 0.11 であり、観測される構造因子  $S(Q)$  はほとんど Fe 原子の部分構造因子  $S_{Fe-Fe}(Q)$  によるものであるといえる。C 原子の場合はさらに寄与が小さくなるので、本研究において実測の  $S(Q)$  より導出された熔融 Fe-C 合金の構造に関する情報は主として Fe 原子に関する情報とみなして以後の考察を進める。

Fig. 10(B) 及び (C) に示すように  $r_1$  及び  $n_1$  は 1.5 wt% C まで徐々に増加し、その後 3.0 wt% C まではあまり変化せず 4.2 wt% C になると若干減少する傾向を示す。これらの結果は熔融 Fe-C 合金の原子分布について次のような情報を与える。比較的 C 濃度の低い組成範囲における原子分布は固体状態と同様、C 原子が Fe 原子配列における侵入位置に順次入り、この侵入のため Fe 原子間の  $r_1$  は増加する。C 濃度の増加とともに固体状態に対応するような C 原子の入り得る侵入位置は減少するが、熔融状態では融解に伴ってできた空隙が融体全体にかなりの量分配されているので、3.0 wt% C 程度まで C 原子は侵入型に入ると考えられる。これは融解に伴う C 原子の配列に利用できる場所の増加、すなわちエントロピーの増加として理解することができる。しかし 3.0 wt% C 以上になるともはや C 原子の入り得る固体状態の侵入位置に対応する空隙及び融解に伴ってできた空隙はほとんど C 原子によつて占められるので、C 原子は Fe 原子の入るべき位置すなわち置換型の分布になる。これは短範囲規則性の一部が原子直径の小さい C 原子におきかわることに相当するので、 $r_1$  は減少する。なお  $n_1$  の組成依存性はこの  $r_1$  の変化に対応している。

本研究における X 線回折実験により認められた熔融 Fe-C 合金の原子分布に関する特徴は、C 濃度の増加と

ともに  $r_1$  が変化することであり、C 原子は空隙に侵入型に入ると考えられることである。

以下この特徴について論ずる。C 濃度が低い領域において C 原子が固体状態の侵入位置に対応する空隙および融解に伴ってできた空隙に侵入型に入ると考える根拠は次のごとくである。前節に示したように融体における短範囲規則性を反映した構造因子の第 1 ピーク付近の挙動は、充填率  $\eta_{pf}$  によつて表わされる剛体球模型<sup>37)</sup>で近似できる。ただし剛体球模型を合金に用いる場合、対象は置換型合金に制限される。また  $\eta_{pf}$  の絶対値は剛体球直径のとり方によつて異なるので、ここでは  $\eta_{pf}$  の C 濃度に対する変化量  $\Delta\eta_{pf}$  を検討の対象とする。一方 X 線回折実験により得られる構造因子は、融体内の原子分布の実状を反映したものであるから、置換型合金でない場合計算値とのずれが観測されると思われる。Fig. 10(D) に Lucas<sup>44)</sup> による実測密度を用いて計算した値、及び本研究において得られた構造因子を再現する値を示す。計算において必要な  $\sigma_{Fe}$  は前節に示した通りであるが、熔融 Fe-C 合金における  $\sigma_C$  に関する情報はない。そこで本研究では熔融 Fe-C 合金中の C 原子は、C 濃度が 4.2 wt% C の領域において母金属である Fe 原子の性質に影響され Fe 原子と同程度にイオン化されていると仮定して導出した、 $\sigma_C = 1.32 \text{ \AA}$  なる値を用いた。この値の導出法及び妥当性については Appendix に示す。

熔融状態において存在する空隙量は液相線上高い温度になるにつれて体積が膨張しこの空隙量は増加すると考えられる。したがって液相線上 100°C の温度に関する組成依存性は、この空隙量を一定に保つた場合に相当する。この現象を反映して充填率変化  $\Delta\eta_{pf}$  の組成依存性に関する計算値は、Fig. 10(D) に示すごとく、等温については単調減少(一点鎖線)、液相線上 100°C についてはほぼ一定(実線)という傾向を示している。これは Pb-Bi 系などの置換型 2 元合金融体において実験的に認められる現象である。一方実測データは C 濃度の低い領域において、等温並びに液相線上 100°C における組成依存性とも増加の傾向を示し、密度からの計算値と一致しない。しかし 3.0 wt% C 以上になると絶対値の一致はかならずしも良好ではないが、実測データは計算値に対応する傾向を示している。これらの結果は前述のごとく、熔融 Fe-C 合金において C 原子は濃度の低い領域では充填率の増加を伴う侵入型に、3.0 wt% C 以上の領域では置換型に入ることと裏付けるものである。なお密度の組成依存性に大きな変化があるという VERTMAN<sup>45)</sup> の報告もある。これを用いると充填率変化は Fig. 10

(D)の点線のごとく実測データを全く説明することができない。密度の組成依存性についてはより精密な実験による再検討が望まれる。

一方 C 濃度が低い領域において Fe 原子の最隣接原子間距離  $r_1$  が増加することは、前節(2)に述べた溶融 Fe の構造の特徴を反映した結果と考えられる。溶融 Fe の構造は溶融 Co 及び Ni に比べて小さい充填率を示すことが特徴である。充填率が小さいというこの特徴は、充填率 0.74 の fcc 構造あるいは hcp 構造に比べて充填率 0.68 の bcc 構造の特徴が、融解後もわずかではあるが残存していることを示すものと考えられる。bcc 構造は系全体が有する空隙量は多いが、侵入位置の空隙直径は構造原子直径の 29% であるのに対し、fcc 構造は系全体が有する空隙量は少ないが、侵入位置の空隙直径は構成原子直径の 41% である。これは Fe 原子においてそれぞれ 0.84 Å 及び 1.04 Å に相当するので、C 原子の侵入により受ける Fe 原子配列の歪、すなわち Fe 原子の最隣接原子間距離  $r_1$  への影響は fcc の場合に比べて bcc の場合に著しい。したがって前述のごとく融点近傍における溶融 Fe では融解前の bcc 構造の特徴が残存しているので、C 原子の侵入により Fe 原子の  $r_1$  の増加が観測されると考えられる。ただし溶融 Fe は原子 C の侵入により Fe 原子配列の  $r_1$  に受ける影響は大きい、充填率が小さいという特徴を有するので、系全体としては C 原子の入り得る空隙量は多いと考えられる。

金属の融体構造に現われる各金属元素間の差は一般に微小であり、本研究において認められた融解前の結晶構造に起因すると考えられる溶融 Fe と溶融 Ni 及び Co との融体構造の差も著しいものではない。しかしこれは以下に示す実験事実により明瞭にされる。すなわち溶融 Ni 及び Co は、Fe に比べて充填率の大きい fcc あるいは hcp 構造の影響を受けていると考えられるから、これは C 原子の入り得る系全体の空隙量は少ないが、前述のごとく固体状態の侵入位置に相当する空隙直径は大きいので、C 原子の侵入により構成原子の  $r_1$  が受ける影響は小さいことが予想される。溶融 Ni 及び Co が溶融 Fe に比べて大きな配位数をもち、かつ大きな充填率をもつことは前節において示した通りである。Fig. 11(A) は C 原子の侵入により構成原子の受ける影響に関する知見を得ることを目的とした、溶融 Ni-C 合金の X 線回折結果である。なお溶融 Ni-C 合金の密度に関する報告がないので、充填率変化の計算は溶融 Ni の密度を用いた。Fig. 11(A)に示す結果は溶融 Ni-C 合金における  $r_1$  が C 濃度の低い領域ではほぼ一定であるこ

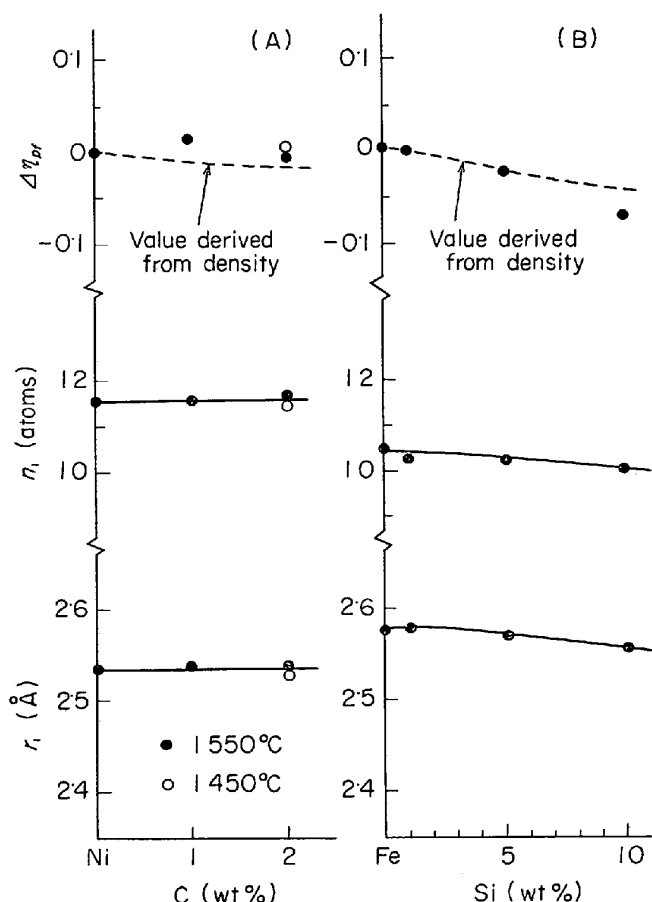


Fig. 11. Concentration dependence of short range order parameters  $r_1$ ,  $n_1$  and  $\Delta\eta_{br}$  for molten Ni-C and Fe-Si alloys obtained in this work.

とを示しており、これは前述の考察を裏づけている。本研究において示されたように融体構造に及ぼす融解前の結晶構造の影響は、原子直径に著しい差のある溶融 Fe-C 及び Ni-C 合金の研究により明瞭にされたといえる。またこの融解前の結晶構造の影響に関連する溶融 Fe, Co 及び Ni の融体構造の差は、溶融 Fe が溶融 Ni 及び Co に比べて炭素や窒素について大きな溶解度を有するという事実とも対応するものである。

一方溶融 Fe-Si 合金では Si 原子が Fe 原子を同程度の大きさを有するので、溶融 Fe-C 及び Ni-C 合金において認められる侵入型の原子配列は起こらず、置換型合金融体と考えられる。このような観点から行なつた X 線回折結果を Fig. 11(B) に示す。なお充填率変化の計算は DZHEMLER ら<sup>46)</sup>による実測密度を用い、 $\sigma_{Si} = 2.12 \text{ Å}$  として行なつた。Fig. 11(B)に示すごとく  $r_1$  及び  $n_1$  とも Si 濃度に対して単調に減少し、充填率変化の実測データと計算値の一致もよく、10.0 wt% Si までの溶融 Fe-Si 合金は置換型合金融体であることが確認された。

### (3) 溶融 Fe-C 合金における相互作用変化

本研究において明らかにされた溶融 Fe-C 合金の構造に関する情報は、諸物性において観測されている現象<sup>4)42)</sup>と矛盾するものではない。以下この点について述べる。従来の研究においてしばしば C 濃度の低い領域における溶融 Fe-C 合金の構造は bcc 類似であるが、C 濃度が増加すると 1.5~2.0 wt% C 付近を境に fcc 類似構造に変わることが推論されている<sup>42)</sup>。融体の諸物性は  $r_1$  及び  $n_1$  で表わされる短範囲規則性に対応する相互作用と密接な関係を有するはずであり、融体構造の特徴を表わす短範囲規則性が変化すれば、それに伴って当然相互作用にも変化が生じ、結果的に融体の諸物性に影響が現われると考えられる。したがって著者らは先に実験に基づいて示したごとく溶融 Fe-C 合金における融体構造の特徴を表わす短範囲規則性 ( $r_1$  及び  $n_1$ ) は C 濃度とともに変化するので、これに伴って融体内の相互作用変化が起こり、融体諸物性に影響を及ぼしていると考ええる。溶融 Fe-C 合金における  $r_1$  及び  $n_1$  の増加という短範囲規則性の変化は、ちょうど bcc 構造 ( $r_1=2.54 \text{ \AA}$ ,  $n_1=8$ ) から fcc 構造 ( $r_1=2.60 \text{ \AA}$ ,  $n_1=12$ ) への変化と傾向が同一であり、これが従来の研究において bcc 類似構造から fcc 類似構造への変化という固体結晶構造の  $\delta$  相  $\rightarrow$   $\gamma$  相の変化と混同し易い言葉を用いた推論を誘発した原因と思われる。しかし本研究結果より従来の研究における bcc 類似構造から fcc 類似構造への変化という推論の具体的な内容は、溶融 Fe-C 合金の融体構造の特徴を表わす短範囲規則性が C 濃度とともに変化することに伴う相互作用変化であると考えべきことが明らかにされた。これは輻射能測定などに基づく SAMARIN の指摘とも対応する。また鉄鋼製錬上重要な溶融 Fe-C 合金の熱力学的性質の 1 つである C 原子の活量は 1.0 wt% C 付近を境にして、RAOULT の法則から負に偏倚していたものが正の偏倚に変わることが知られている。この現象は本研究結果を用いると、C 濃度が低い領域では C-C 原子間距離が大きいのに対し、C 原子は Fe 原子配列の空隙に侵入型に入るため Fe-C 原子間距離は小さく、しかも Fe 原子の  $r_1$  に及ぼす影響が著しい状態にあるので Fe-C 原子間相互作用が強く現われる。一方 C 濃度が増加し、1.5 wt% C 以上になると融体内の空隙のほとんどが C 原子によつて占められ、また C 原子は置換型にも配列するようになるので C-C 原子間距離はもはや大きいとはいえず、C-C 原子間相互作用が強く現われるという模型で説明できる。Fig. 10 に示すごとく本研究において明らかにされた溶融 Fe-C 合金の構造に関する情報は、他の諸物性における組成依

存性との対応が認められる。しかしこれらの諸物性値は測定者による差違が認められるので、精密な測定による再検討とともに、今後は本研究において得られた構造に関する知見を諸物性値の評価に応用することも有効であると考えられる。

### 5.4 液体論による溶融鉄合金の物性値導出について

溶融 2 元合金における粘性などの物性を従来主として取り扱われてきた空孔模型あるいは自由体積模型に対して、ポテンシャルなどの基礎物理量にもとづく液体理論を用いて解析するには、3 種類の有効イオン間ポテンシャルと部分構造に関する情報が必要である。しかし本研究の対象である溶融鉄族金属について 3 種類の有効イオン間ポテンシャルを求めることはいくつかの仮定を必要とし、理論的にも実験的にもできない現状であること、また実験的に導出された部分構造も Appendix に示すように定量的に十分でないことから、溶融 Fe-C 及び Fe-Si 合金の物性に関する厳密な液体論的解析はできない。そこで本研究では溶融鉄合金の物性に関する液体論的研究の指針を得るため零次近似として溶融 Fe の有効イオン間ポテンシャル  $\phi(r)$ <sup>41)</sup> と合金に関する実測データ  $g(r)$  を用いて粘性係数 ( $\eta$ ) の導出を試みた。計算には下記に示す BORN 及び GREEN<sup>47)</sup> により提案された理論式を使用した。

$$\eta = \frac{2\pi}{15} \left( \frac{m}{kT} \right)^{1/2} \rho_0^2 \int_0^\infty \frac{d\phi(r)}{dr} g(r) r^4 dr \dots (12)$$

$\rho_0$  は平均原子数密度である。ここに導入した近似は溶融希薄合金においては有効な近似の 1 つである。なお粘性係数を選んだ理由は、遷移金属融体を含む多くの金属融体について液体理論による計算値と実測値の一致がよいことが確かめられていること<sup>41)48)</sup>、また最近注意深い実験による実測データ<sup>49)</sup>が報告されているからである。1600°C に関する計算結果を川合ら<sup>49)</sup>の実測値とともに Table 6 に示す。計算値は C 濃度及び Si 濃度の増加とともに減少する傾向を示し、その傾向は溶融 Fe-Si 合金よりも溶融 Fe-C 合金の方が著しいという実測値との対応を示している。しかし絶対値については計算に導入した零次近似の妥当性の問題があるので直接議論できない。3 種類の有効イオン間ポテンシャル及び部分構造を用いた液体論的研究は今後の課題であるが、著者らは本研究結果より溶融鉄合金の構造と物性に関する液体論的研究の有効性が確認されたと考える。なお溶融 Fe-C 合金について行なわれた YISHKAREV ら<sup>25)</sup>による類似の計算結果は、C 濃度の増加とともに急激に大きくなる傾向を示し、川合らの実測値<sup>50)</sup>及び本研究結果と異なるが、これは用いた有効イオン間ポテンシャル及び分布関数の

Table 6. Comparison of calculated viscosity coefficient for molten Fe-C and Fe-Si alloys with experimental data.

|       | C wt %            |      | 0.0   | 0.5   | 1.0   | 1.5   | 2.1   | 3.0   | 4.2   |
|-------|-------------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Fe-C  | $\eta$<br>(Poise) | Cal. | 0.043 | 0.041 | 0.041 | 0.039 | 0.035 | 0.030 | 0.026 |
|       |                   | Exp. | 0.050 | 0.048 | 0.045 | 0.041 | 0.037 | 0.036 | 0.033 |
|       | Si wt %           |      | 0.0   | 1.0   | 5.0   | 10.0  |       |       |       |
| Fe-Si | $\eta$<br>(Poise) | Cal. | 0.043 | 0.043 | 0.040 | 0.041 |       |       |       |
|       |                   | Exp. | 0.050 | 0.049 | 0.047 | 0.047 |       |       |       |

Source of experimental data at 1550°C: Y. KAWAI, M. TSUJI, and M. KANEMOTO, Tetsu to Hagané, **60** (1974), p. 38

差違に起因すると考えられる。

## 6. 結 言

X線回折により溶融 Fe, Co 及び Ni 並びに溶融 Fe-C, Ni-C 及び Fe-Si 合金の構造解析を行ない, これらの融体構造に関する系統的な情報を得るとともに, この情報をもとに溶融 Fe 及び Fe-C 合金の構造と物性との関連性について検討し, つぎの諸点を明らかにした。

(1) Fe, Co 及び Ni は不完全 *d*-殻などの特異な電子構造を有するが, 融体構造にこの特異性の影響は現われず, 無秩序な原子分布をしていると考えられる。しかし融解後も融解前の結晶構造の影響が残っており, 溶融 Fe は溶融 Ni 及び Co に比べて充填率が小さいという特徴が認められた。

(2) X線回折実験において森田ら<sup>15)16)</sup>の指摘する  $\delta$  相  $\rightarrow$   $\gamma$  相の構造変化に対応する溶融 Fe の構造変化は認められなかった。

(3) 溶融 Fe-C 合金において融体構造の特徴を表わす最隣接原子間距離及び最隣接配位数は C 濃度とともに変化する。この現象は C 濃度の低い領域で C 原子は固体状態の侵入位置に相当する空隙あるいは融解に伴ってできた空隙に侵入型に入り, 3.0 wt% C 以上になると Fe 原子との置換が生ずるという考えで説明できるものである。またこれは溶融 Fe の融体構造の特徴を反映した結果であることが, 溶融 Ni-C 合金を含む系統的な X線回折実験により明らかにされた。

(4) 本研究において得られた溶融 Fe-C 合金の構造に関する情報は, 諸物性の測定において観測されている現象と対応する。また本系に関する従来の研究においてなされている bcc 類似構造から fcc 類似構造への変化という推論の具体的な内容は, 融体構造の特徴を表わす短範囲規則性の変化に伴う相互作用変化と考えるべきであることが明らかにされた。

(5) 合金系についてはポテンシャル及び部分構造の情報が不足しているため, 暫定的ではあるが本研究において得られた構造の情報と溶融 Fe の有効イオン間ポテンシャルを用いて溶融 Fe-C 及び Fe-Si 合金の粘性係数を液体論的に導出した結果, 実測値との対応を得た。したがって溶融鉄合金の構造と物性についても, 分布関数, ポテンシャル及び平均原子数密度という基礎情報にもとづく液体論的研究は有効である。

おわりに本研究に関し有益な御援助を頂いた東北大学選鉱製錬研究所 大谷研究室各位, 並びに X線回折室 守屋香氏, 数値計算に協力された東北大学大型計算機センター各位に深く感謝の意を表す。

## Appendix 1

溶融 Fe-C 合金における  $\sigma_c$  の導出について以下に示す。C 原子が母金属である Fe 原子の性質に影響されてイオン化しているという仮定は, 鋼中の C 原子のエレクトロトランスポートに関する研究<sup>50)</sup>にもとづくものである。C 原子が電子を放出してイオン化していることはこれにより裏付けられ, しかもイオン化による C 原子直径の減少は空隙に入り易くなることに対応するので, 本研究において提案した構造模型による議論とも矛盾しない。しかしイオン化の程度に関する報告はないので, 本研究では実験的に導出された溶融 Fe の有効イオン間ポテンシャルから得られた有効価電子数 ( $Z_{\text{obs}}$ ) で近似した。すなわち著者らにより溶融 Fe の  $Z_{\text{obs}}$  は +1.11 であることが確認されている<sup>41)</sup>こと, 及び自由電子模型を用いて溶鉄中の溶質原子の価電子数を調べた研究において, 母金属である鉄とほぼ同じ価電子数をもつことが認められている<sup>51)</sup>ことから, 溶融 Fe-C 合金における C 原子は +1.11 のイオンとして存在すると考えた。これを用いれば  $\sigma_c = 1.32 \text{ \AA}$  となる。なお溶融 Fe の有効イオン間ポテンシャル及び有効価電子数の詳細は別に報告した<sup>41)</sup>ので省略する。

ここで導出された  $\sigma_c$  の値の妥当性について, 本研究において得られた回折実験データからの検討結果を以下に述べる。

溶融 2 元合金系の構造は結合性の強い分子などが形成

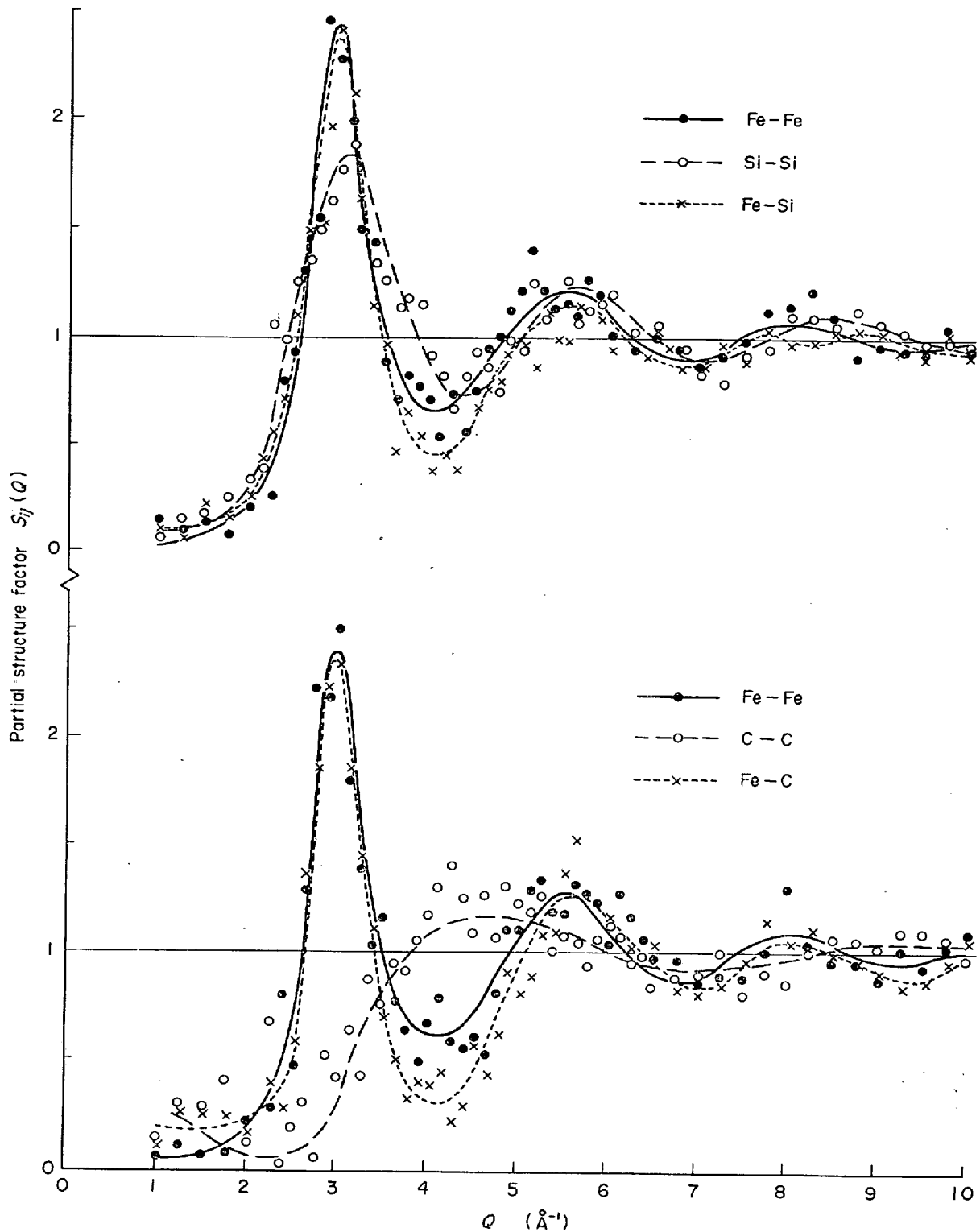


Fig. 12. Partial structure factor  $S_{ij}(Q)$  for molten Fe-C and Fe-Si alloys.

されない場合、(10)式に示すように3つの部分構造因子によつて表わすことができる。熔融2元合金系における部分構造は同一組成について散乱能に相当する $f$ を変化させる、すなわちX線や中性子線回折などを併用することにより実験的に導出することが可能であり、熔融Cu-Sn合金の部分構造が報告されている<sup>52)</sup>。この結果によれば部分構造は組成に依存しないことが指摘されて

いる。したがつてこの実験事実を参考にすれば組成の異なる3種類以上の合金の構造因子 $S(Q)$ を測定し、(10)式によつて与えられる連立方程式を解くことによつて部分構造を導出することが可能である。そこでFe-2.1, 3.0及び4.2 wt% C合金並びにFe-1.0, 5.0及び10.0 wt% Si合金の測定結果を用いて、各合金系における部分構造の導出を試みた。しかしFig. 12に示すように両

系とも定量的な部分構造を決定できる情報は得られなかった。これは5.3節(2)において述べたように、両合金系とも Fe 原子の X 線散乱能が C 原子及び Si 原子の X 線散乱能に比べて著しく大きいことに起因すると考えられる。この問題は Fe 原子に対する C 原子あるいは Si 原子の散乱能が相対的に大きくなる中性子線回折などにより明らかにされると思われる、これは今後の課題の1つである。しかし Fig. 12 に示す結果は定量的に不十分であるが、定性的には次の情報を与えている。溶融 Fe-C 合金における  $S_{C-C}(Q)$  の第1ピークは  $Q=4.0 \sim 6.0 \text{ \AA}^{-1}$  に位置することを示しており、これは  $1.05 \sim 1.57 \text{ \AA}$  の距離に相当する原子相関を反映していることに対応する。これは本研究において導入した「溶融 Fe-C 合金において C 原子は Fe 原子と同程度にイオン化し、 $\sigma_C=1.32 \text{ \AA}$  である。」という仮定と矛盾するものではない。一方溶融 Fe-Si 合金における部分構造はいずれも同じような形状を示し、原子相関が類似していることを意味しており、これも5.3節の議論と対応している。

### 文 献

- 1) たとえば, D. M. NORTH and C. N. J. WAGNER: J. Appl. Cryst., 2(1969), p. 149
- 2) J. M. ZIMAN: Phil. Mag., 6(1961), p. 1013
- 3) The Properties of Liquid Metals, Tokyo Conference, ed. by S. TAKEUCHI, (1973), [Taylor and Francis]
- 4) 溶鋼溶滓部会: 溶鉄・溶滓の物性値便覧, (1972), [日本鉄鋼協会]
- 5) 早稲田嘉夫, 守屋香: 選研彙報, 29(1973), p. 135
- 6) Y. WASEDA, F. TAKAHASHI and K. SUZUKI: Sci. Rep. RITU, 23A (1971), p. 127
- 7) K. FURUKAWA: Rep. Progr. Phys., 25 (1962), p. 395
- 8) D. T. CROMER: Acta Cryst., 18(1965), p. 17
- 9) D. T. CROMER and J. T. WABER: Acta Cryst., 18(1965), p. 104
- 10) W. HEISENBERG: Phys. Z., 32(1931), p. 737
- 11) A. H. COMPTON and S. K. ALLISON: X-ray in Theory and Experiments, D. Van Nostrand Co., (1935).
- 12) S. I. FILIPPOV, N. B. KAZAKOV, and L. A. PROUNIN: Izv. Vyshikh. chern. Met., 9(1966), p. 1410d
- 13) U. MAIER and S. STEEB: Phys. Cond. Matter, 17(1973), p. 1
- 14) たとえば, 結晶国際会議 (京都) 1972年9月, Sec. 65 Description of structure of amorphous solids and liquids, and reliability of radial distribution function data. Acta Cryst., A28 (1972),
- 15) 森田善一郎, 荻野喜清, 垣内博之, 足立 彰: 日本金属学会誌, 34(1970), p. 248
- 16) 荻野喜清, 森田善一郎, 前花忠夫, 横谷勝弘, 足立彰: 鉄と鋼, 56(1970), p. 1633
- 17) Y. WASEDA and K. SUZUKI: Sci. Rep. RITU, 23A(1971), p. 1
- 18) H. RUPPERSBERG and H. J. SEEMAN: Z. Naturf., 21a(1966), p. 820
- 19) E. Z. SPEKTOR: Soviet Phys., 15(1970), p. 160
- 20) N. SCHMITZ-PRANGHE and I. KOHLHAS: Z. Naturf., 25a(1970), p. 1572
- 21) Y. WASEDA, K. SUZUKI, S. TAMAKI and S. TAKEUCHI: Phys. Stat. Sol., 39(1970), p. 181
- 22) Y. WASEDA and K. SUZUKI: Phys. Stat. Sol., 39(1970), p. 669
- 23) N. A. VATOLIN and E. A. PASTUHOV: 第4回日ソ物理化学シンポジウム概要, (1973), p. 1
- 24) M. SUNOSAKI, N. SANO, and Y. MATSUSHITA: 同上, No 2
- 25) A. F. YISHKAREV, C. F. KHOKHLOV, D. S. POPOV, and V. I. YAVOISKY: 同上, No 22
- 26) 岩本信也, 山根隆, 前山智: 鉄と鋼, 59(1973), p. S360
- 27) S. STFFB, H. DILGER, and J. HÖHLER: Phys. Chem. Liquids, 1(1969), p. 235
- 28) たとえば, 三宅静雄: X線の回折, (1969), [朝倉書店]
- 29) A. RAHMAN: J. Chem. Phys., 42(1965), p. 3540
- 30) A. J. GREENFIELD, J. WELLENDOREF, and N. WISER: Phys. Rev., A4(1971), p. 1607
- 31) Y. WASEDA and M. OHTANI: Phys. Stat. Sol. (b), 62(1974), p. 535
- 32) 早稲田嘉夫, 大谷正康: 選研彙報, 30(1974), p. 9
- 33) U. MAIER and S. STEEB: Phys. Cond. Matter, 17(1973), p. 11
- 34) たとえば, L. D. LUCAS: Mem. Sci. Rev. Metallurg., 69(1972), p. 479
- 35) たとえば, 渡辺俊六, 斎藤恒三: 日本金属学会誌 36(1972), p. 73
- 36) K. FURUKAWA: Sci. Rep. RITU, A12(1960), p. 368
- 37) N. W. ASHCROFT and J. LEKNER: Phys. Rev., 145(1966), p. 83
- 38) L. D. LUCAS: Cpmpt. Rend., 250(1960), p. 1850
- 39) 足立彰, 森田善一郎, 北浦正弘, 出向井登, 鉄と鋼, 55(1969), p. S453
- 40) A. ADACHI, Z. MORITA, Y. OGINO, H. KAITO, T. MAEHANE, and K. YOKOTANI: Proceedings ICSTIS, Suppl. Trans. ISIJ, 11(1971), p. 395
- 41) 早稲田嘉夫, 徳田昌則, 大谷正康: 選研彙報, 30 (1974), p. 1
- 42) A. M. SAMARIN: JISI, 200 (1962), p. 95; 第1回日ソ物理化学シンポジウム論文集, (1972), [日本鉄鋼協会], p. 90
- 43) Y. WASEDA and K. SUZUKI: Sci. Rep. RITU 24A(1973), p. 139
- 44) L. D. LUCAS: Mem. Sci. Rev. Met., 61(1964),



- p. 97
- 45) A. A. VERTMAN, E. S. FILIPPOV, and A. M. SAMARIN: *Izv. VUZ Chern Met.*, 4 (1964), p. 19
- 46) N. K. DZHEMILEV, S. I. POPEL, and B. V. TSAVEWSKII: *Fiz. Metal. Metalloved.*, 18(1964), p. 83
- 47) M. BORN and H. S. GREEN: *Proc. Roy. Soc.*, A190(1947), p. 455
- 48) 早稲田嘉夫, 大谷正康: 日本金属学会誌, 36 (1972), p. 1016; *Sci. Rep. RITU*, 24A (1973), p. 218
- 49) 川合保治, 辻正宣, 金本通隆: 鉄と鋼, 60(1974) p. 38
- 50) たとえば, I. I. KOVENSKII: *Soviet Phys. Solid State*, 5(1963), p. 1036
- 51) たとえば, 斎藤恒三, 津安英: 選研彙報, 25 (1969), p. 75
- 52) J. E. ENDERBY, D. M. NORTH, and P. A. EGELSTAFF: *Phil. Mag.*, 14(1966), p. 961; *Adv. Phys.*, 16(1967), p. 171
-