

## 論 文

UDC 669.15'779-404 : 669.15'782-404 : 54-14

## 溶融 Fe-P および Fe-Si 合金の構造\*

早稲田 嘉 夫\*\*・白 石 裕\*\*\*

## The Structure of Molten Fe-P and Fe-Si Alloys

Yoshio WASEDA and Yutaka SHIRAIISHI

## Synopsis:

A detailed analysis of X-ray scattering intensity of molten Fe-P and Fe-Si alloys has been carried out by X-ray diffraction with anomalous scattering technique. The three partial structures required to characterize a binary molten alloy have been estimated. It is found that the fundamental configuration of atoms for molten Fe-P and Fe-Si alloys consists mainly of the disorderly distributed Fe atoms like those in the dense random packing model of liquids. But it is also confirmed that the short range order in the near neighbour distance for molten Fe-P alloys is similar to that of Fe<sub>3</sub>P type.

## 1. 結 言

金属の溶融状態における構造と物性に関する研究は、鉄などの遷移金属を含めて、ここ数年来急速な発展をとげた<sup>1)</sup>。しかし遷移金属融体のなかで、溶融 Fe-P および Fe-Si 合金などの遷移金属-非金属系の構造に関する研究については、鉄鋼製錬における基礎研究として重要であるにもかかわらず、回折実験を用いた系統的研究結果はほとんど報告されていない。

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-P および Fe-Si 合金の原子分布に関する直接的情報を導出し、従来本系について測定されている諸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。

## 2. 実 験 方 法

X 線散乱強度の測定には自由表面反射法を採用した。使用した全自動 X 線プニオメーターおよび高温装置は、すでに報告した溶融 Fe および Fe-C 合金に関する測定の場合<sup>2)</sup>とほぼ同じであるから詳細は省略する。ここでは本研究のためにとくに注意した点のみを記す。X 線散乱強度測定における計数率に伴う誤差を小さくするため、低回折角側で  $2 \times 10^5$ 、高回折角側で  $5 \times 10^5$  カウン

トを積算させた。試料は  $30 \times 25 \times 5 \text{ mm}^3$  の容積を有するアルミナボートに入れ、タンゲステン線ヒーターにより Ar-3%H<sub>2</sub> 雰囲気中で溶解した。試料温度はアルミナボートの側壁にあけられた穴に挿入した Pt-6% Rh-Pt-30%Rh 熱電対で測定し、所定温度  $\pm 5^\circ\text{C}$  の範囲に制御した。

試料は電解鉄をあらかじめ  $10^{-6}\text{Torr}$  の真空下で電子ビーム溶解した純鉄、電解鉄に金属珪素を 30wt% 配合して真空溶解した Fe-Si 母合金、電解鉄を Ar 気流中で溶解し上部より赤リンを 30wt% 添加して溶製した Fe-P 母合金をもとに、これらの所定量を配合して溶製し、アルミナボートに適合する大きさに切削加工した。実際の X 線散乱強度の測定は、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<sub>2</sub> 雰囲気中で  $1400^\circ\text{C}$  に 30 min 保持、予備溶解した後急冷し、試料の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 線高温装置内で予備溶解した試料と X 線回折実験終了後の測定試料について、Si は燃焼重量法、P は硫酸ヒドラジン還元-モリブデン青吸光光度法により分析し、組成変動を調査した。Si 合金の場合 X 線散乱強度測定の前後で著しい組成変動は認められなかつたが、P 合金では 1wt% 以上の差を示す場合があり、そのような場合実験をやりなおした。なお本研究では構造解析を行な

\* 昭和 51 年 7 月第 3 回液体金属の国際会議 (Bristol) にて一部発表 昭和 51 年 12 月 3 日受付 (Received Dec. 3, 1976)

\*\* 東北大学選鉱製錬研究所 工博 (The Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Sendai 980)

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

Table 1. The anomalous dispersion terms for three radiations used in this work.

Radiation	Mo		Co		Fe	
	$\Delta f'$	$\Delta f''$	$\Delta f'$	$\Delta f''$	$\Delta f'$	$\Delta f''$
Fe	0.37	0.92	-3.20	0.49	-2.21	0.74
P	0.11	0.12	0.33	0.57	0.32	0.68
Si	0.09	0.09	0.29	0.44	0.29	0.53

う際予備溶解試料の分析値を使用した。

### 3. X線散乱強度の解析法

本研究で用いたようなX線異常散乱現象を応用する溶融金属やガラスなどの非晶質系の散乱強度の解析法はすでに報告されているので<sup>3)~5)</sup>、ここでは本研究に必要な基礎的事項を簡単に総括しておく。

溶融 *i-j* 2元合金の全構造因子  $S(Q)$  は、実測データより直接得られる干渉性X線散乱強度  $I_{\text{obs}}^{\text{th}}(Q)$  を用いると、次のように表わされる。

$$S(Q) = [I_{\text{obs}}^{\text{th}}(Q) - \langle f^2 \rangle + \langle f \rangle^2] / \langle f \rangle^2 \quad \dots\dots (1)$$

ここで  $f_i$  および  $c_i$  を *i* 種原子の散乱因子および濃度とすれば  $\langle f^2 \rangle = c_i f_i + c_j f_j$ ,  $\langle f \rangle^2 = c_i^2 f_i^2 + c_j^2 f_j^2$ , また  $2\theta$  および  $\lambda$  を散乱角および入射X線の波長とすれば,  $Q = 4\pi \sin \theta / \lambda$  である. 一方全構造因子は次式のごとく3種類の部分構造因子によつて表わされ, これは特定の化合物を形成しないような2元合金系では妥当な近似と考えられる.

$$S(Q) = w_{ii} S_{ii}(Q) + w_{jj} S_{jj}(Q) + 2w_{ij} S_{ij}(Q) \quad \dots\dots (2)$$

ここで  $w_{\alpha\beta}$  は濃度と原子散乱因子の関数で, 次のように与えられる.

$$w_{\alpha\beta} = c_{\alpha} c_{\beta} f_{\alpha} f_{\beta} / \langle f \rangle^2 \quad \dots\dots (3)$$

なお部分構造因子は, 平均原子数密度を  $\rho_0$  とすれば,  $\alpha$  種原子から  $r$  なる距離における  $\beta$  種原子の平均分布を表わす部分二体分布関数  $g_{\alpha\beta}(r)$  と次式の関係有する

$$S_{\alpha\beta}(Q) = 1 + \frac{4\pi\rho_0}{Q} \int_0^{\infty} r [g_{\alpha\beta}(r) - 1] \sin(Qr) dr \quad \dots\dots (4)$$

よく知られているように合金融体構造に関する研究の主目的の1つは, これらの部分構造  $S_{\alpha\beta}(Q)$  および  $g_{\alpha\beta}(r)$  を得ることにある. 式(2)より明らかのごとく, 同一組成の合金について式(3)で与えられる重み因子の異なる3種類の情報を得れば,  $[A][X] = [B]$  型の連立方程式が成立し, これを解くことにより部分構造に関する情報が求められる. 本研究ではこの重み因子の異なる情報を得るため, X線異常散乱法を応用した. すなわち入射線のエネルギーが散乱原子を構成する電子の基準エネ

ルギーと同程度の場合, 共鳴による異常散乱を生じ, 原子散乱因子は異常散乱がない場合の散乱因子  $f_{\alpha}^0$  に異常分散項  $\Delta f'$  と  $\Delta f''$  が付加される.

$$f_{\alpha} = f_{\alpha}^0 + \Delta f'_{\alpha} + i\Delta f''_{\alpha}, \quad f_{\alpha}^* = f_{\alpha}^0 + \Delta f'_{\alpha} - i\Delta f''_{\alpha} \quad \dots (5)$$

したがつて重み因子  $w_{\alpha\beta}$  および(1)式の Laue monotonic scattering 項 ( $\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2$ ) は次のように書き替えられる.

$$w_{ii} = c_i^2 f_i^* f_i / \langle f \rangle^2, \quad w_{jj} = c_j^2 f_j^* f_j / \langle f \rangle^2 \quad \dots\dots (6)$$

$$w_{ij} = c_i c_j [(f_i^0 + \Delta f'_{\alpha})(f_j^0 + \Delta f'_{\beta}) + \Delta f''_{\alpha} \Delta f''_{\beta}] / \langle f \rangle^2 \quad \dots\dots (7)$$

$$\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2 = c_i(1-c_i) f_i^* f_i + c_j(1-c_j) f_j^* f_j - 2c_i c_j [(f_i^0 + \Delta f'_{\alpha})(f_j^0 + \Delta f'_{\beta}) + \Delta f''_{\alpha} \Delta f''_{\beta}] \quad \dots\dots (8)$$

異常分散項  $\Delta f'$  および  $\Delta f''$  は Table 1のごとく入射X線により異なるので, 複数のX線ターゲットを用いた散乱強度測定を行ない, それらをもとに部分構造の情報を導出した. なお本研究では原子散乱因子  $f$  として Table 1に示す異常分散項<sup>6)</sup>を考慮した Cromer および Waber の計算値<sup>7)</sup>を採用した.

### 4. 実験結果ならにび考察

#### 4.1 溶融 Fe-P および Fe-Si 合金の部分構造

Fe-P 合金については P 濃度が 10.2, 15.1, 19.8, 25.3 および 29.9at%, Fe-Si 合金については Si 濃度が 10.1, 15.0, 20.2, 24.9 および 30.3at% のそれぞれ5種類ずつの合金組成について融点直上約 50°C の温度にて実験を行なつた. Fe-P および Fe-Si 系のいずれの組成における結果も類似の形状を示すので, 得られた結果の1例として溶融 Fe-P 合金の場合を Fig. 1 に示す. P 濃度が増加するに従つて第1ピークの位置は 2.98 から 2.92Å<sup>-1</sup> に減少し,  $Q = 2.0\text{Å}^{-1}$  付近の値が増加するため, 溶融 Fe の構造因子に比べてわずかに第1ピークの非対称性が認められる. しかしこれは液体 Hg<sup>8)</sup> について認められるほど著しいものではなく, いずれの組成においてもスムーズな曲線を示している. このような構造因子に観測される挙動は, 溶融 Fe-Si 合金の場合も同様であつた.

Fig. 2 は, 溶融 Fe-25.3 at% P 合金に関する Mo-K $\alpha$ ,

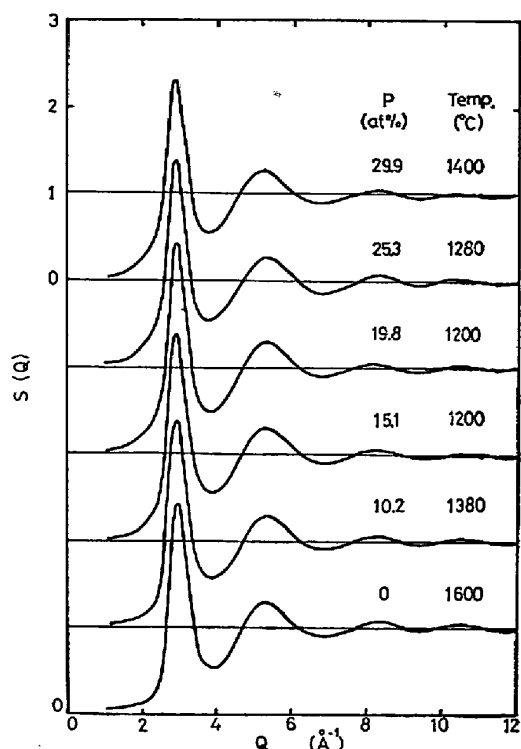


Fig. 1. Total structure factor  $S(Q)$  for molten Fe-P alloys.

Co-K $\alpha$  および Fe-K $\alpha$  線を用いた実測データをもとに、第3節に示した方法を応用して導出した部分構造因子である。3種類の部分構造因子の基本的形状は、比較的鋭い第1ピークとそれに続く減衰した第2ピークであり、従来多くの熔融金属や合金について報告されているものと類似である。しかし Fig. 2 から明らかかなように、データにバラツキが認められる。これは、X線散乱強度測定のために現在一般に使用されている測定器機を用いてX線異常散乱法を実施する場合の避けられない実験誤差に起因する。これらの規格化や連立方程式の解法など異常散乱法による解析法に伴う誤差の詳細はすでに検討結果が報告されているので<sup>4)</sup>、ここでは省略する。他の合金組成の試料に関する測定データより導出した部分構造因子も、Fig. 2 と類似の結果を示した。そこで5種類の合金組成について得られた結果をまとめると、Fig. 3 (A) のとおりである。この図において縦線で示す幅は、組成に対する部分構造因子の依存性を表わす。なお、この変化量には実験誤差も含まれる。これらの幅は $\pm 0.25$ の範囲であり、部分構造因子に及ぼす合金組成の影響は著しいものではないといえる。これは、他の合金系について得られている結果<sup>4)</sup>とも対応する。同様の手順に従って得られた熔融 Fe-Si 合金に関する結果を、Fig. 3 (B) に示す。

Fig. 3 のごとく導出された部分構造因子は  $\pm 0.25$  の

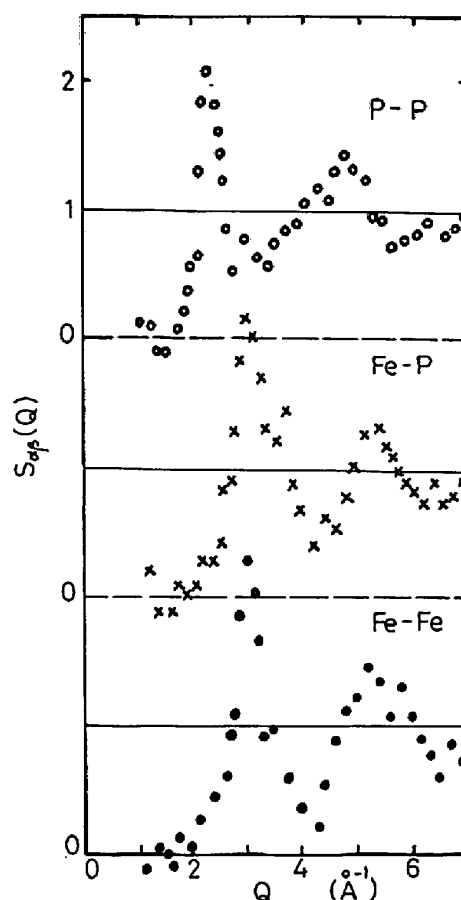


Fig. 2. Three partial structure factors  $S_{\alpha\beta}(Q)$  for molten Fe-P alloy derived from measured intensity data of molten Fe-25.3 at% P alloy.

範囲でバラつきを示すけれど、これまでに報告されている多くの熔融金属ならびに合金に関する結果より、構造因子の形状は滑らかな曲線と考える方が妥当と考えられる。したがって本研究では、式(4)を用いて部分二体分布関数  $g_{\alpha\beta}(r)$  を求める場合、滑らかな曲線になるように平均化した部分構造因子  $S_{\alpha\beta}(Q)$  を用いた。Fig. 4はこの方法によつて得られた部分二体分布関数  $g_{\alpha\beta}(r)$  である。なお Fig. 3 に示す  $S_{\alpha\beta}(Q)$  の幅により  $g_{\alpha\beta}(r)$  は影響を受ける。しかし Fig. 4 (A) の Fe-Fe の場合に点線で示したように、最隣接付近の相関関係を議論するのに問題になる程の著しい差違は認められなかつた。

よく知られているように、X線異常散乱法を用いた解析では、比較的長い波長の Co-K $\alpha$  や Fe-K $\alpha$  線を使用するため、得られる構造因子の情報  $Q \approx 7.0 \text{ \AA}^{-1}$  までに限定される。したがって、式(4)を用いた Fourier 変換における半無限区間の積分を有限に限るために生ずる打切効果の影響が現われやすい。この問題は森本<sup>10)</sup>により検討され、 $Q > 7.0 \text{ \AA}^{-1}$  以上であれば著しい誤差を与えないことが報告されている。また FINBAK<sup>11)</sup> や菅原<sup>12)</sup>

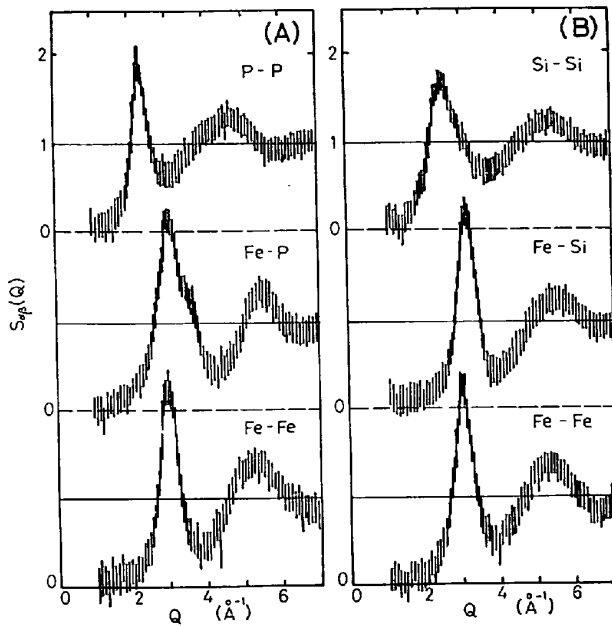


Fig. 3. Three partial structure factors  $S_{\alpha\beta}(Q)$  for molten Fe-P and Fe-Si alloys derived from measured intensity data with five alloy concentrations. The vertical lines include both the differences between the samples and the experimental uncertainty.

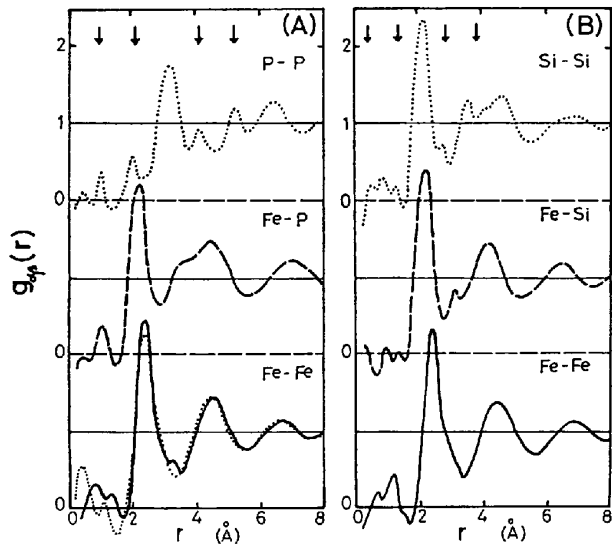


Fig. 4. Three partial pair distribution functions  $g_{\alpha\beta}(r)$  for molten Fe-P and Fe-Si alloys derived from  $S_{\alpha\beta}(Q)$  of Fig. 3. The arrows indicate the supposed positions of spurious ripples due to the termination effect.

により提案された方法を用いれば、打切効果に起因する擬似的なリップルを調べることができる。すなわち半無限区間の積分が  $Q_{max}$  で限られる場合、分布関数の第1ピークより  $\Delta r \approx \pm 5\pi/2Q_{max}$  あるいは  $\Delta r \approx \pm 9\pi/2Q_{max}$  の位置に、打切効果に起因する擬似的なリップルが現

われることが報告されている。なおこれらの検討法は FURUKAWA の総合報告<sup>13)</sup>に集録されている。この打切効果の影響に関する検討は Fig. 4 (A) から明らかなように、溶融 Fe-P 合金における P-P 相関を表わす部分二体分布関数において重要であつた。たとえば P-P および Si-Si 相関について、打切効果に伴つて擬似的なリップルが現われることが予想される位置を FINBAK<sup>11)</sup>の方法を用いて求めると Fig. 4 の矢印のとおりであつた。これにより P-P 相関の部分二体分布関数の、1, 2, 4 および 5Å 付近に認められるピークは、物理的意味を有するものではなく、打切効果に伴う擬似的なリップルと判断することができる。その他散乱強度の第1ピークが大きすぎる場合に生ずる誤差などについても、FURUKAWA の報告に従つて検討した。しかし、2Å 付近のピークが有効である論拠は得られなかつた。したがつて、P-P 相関の部分二体分布関数において有効な第1ピークは 3.2Å 付近に現われているものと考えられる。そしてこれは、本研究において測定された組成範囲における溶融 Fe-P 合金において、P 原子は最近接の位置をとり得ないことを示している。なぜなら、P 原子の寸法因子から P 原子が最近接位置を占めるならば、P-P 相関の第1ピークは 2.2Å でなければならないからである。ただし Fig. 4 から明らかなように、2Å 付近に小さいけれどピークが認められる。これは前述の検討から明らかなように、主として打切効果に起因するものと思われる。なお、熱運動が激しく原子の移動が著しい溶融状態において、ある瞬間においては P 原子が最近接位置を占めるような場合も当然生じていると考えられる。しかし溶融 Fe-P 合金の静的構造を表わす分布関数 (Fig. 4) に関する結果から、P 原子の占める相関距離は 3.2Å で、2.2Å の最近接位置を占める確率は非常に低いとみなすことが妥当と思われる。これは、もし 2Å のピークを有意と考えると、1Å 程度離れた第2近接位置に最近接位置の約 10 倍の P 原子が集まつた特異な原子分布となり、融体の一般的特徴である最密充填に近い無秩序分布と全く矛盾することからも明らかである。一方、溶融 Fe-Si 合金についても同様の検討を行なつたが、溶融 Fe-P 合金で認められるような非金属元素の特異な相関関係は認められなかつた。

本研究において得られた溶融 Fe-P および Fe-Si 合金の部分構造に関する結果から導かれる情報を整理すると、以下のとおりである。

(1) 同種原子間の相関を表わす部分構造因子の形状は、それぞれの原子の純系における構造因子の形状と類似である。

Table 2. The correlations of atoms in the near neighbour for molten Fe-25.3 at% P and Fe-24.9 at% Si alloys.

	Origin atom	Fe		P or Si	
		$r$ (Å)	$n$ (atoms)	$r$ (Å)	$n$ (atoms)
Molten Fe-25.3 at%P alloy	Fe	2.62	10.4	2.41	2.6
	P	2.41	8.4	3.46	3.7
Crystalline Fe <sub>3</sub> P*	Fe	2.68	10	2.34	3
	P	2.34	9	3.53	4
Molten Fe-24.9 at%Si alloy	Fe	2.59	9.9	2.56	2.5
	Si	2.56	7.6	2.48	2.2
Random distribution	Fe	2.60	9.0	2.55	2.5
	Si	2.55	7.5	2.50	2.0

\* S. RUNQUIST: Acta Chem. Scand., 16 (1962), p. 1

(2) 異種原子相関を表わす部分構造因子において、溶融 Ag-Mg 合金<sup>14)</sup>において見出されているような第 1 ピークの低角度側におけるサブピークは認められない。なおこのような第 1 ピークの低回折角側におけるピークは、50Å 以上の短範囲規則性 (一種の Compound formation) を暗示する現象と理解されている<sup>14)</sup>。

(3) 溶融 Fe-P および Fe-Si 合金とも Fe-Fe 相関を表わす部分二体分布関数において、第 1 ピークの右側は近距離側の相関に対応する左側よりもゆるやかな傾斜を示し、第 1 ピークの非対称性が認められる

(1) および (2) の特徴は、溶融 Fe-P および Fe-Si 合金の基本構造は合金構成元素を適当な剛体球とみなした無秩序分布と考えてよい、ことを示唆している。また (3) の特徴はこれらの合金系における Fe-Fe ペアのイオン間有効相互作用において、斥力部分の変化が引力部分に比べて急激であることを暗示している。これは構造に関する実験データをもとに導出された溶融 Fe のイオン間有効相互作用<sup>16)</sup>に認められる挙動とよい対応を示す。

#### 4.2 溶融 Fe-P および Fe-Si 合金の構造模型

融体構造の特徴は固体結晶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短範囲規則性 (short range order) であり、これは最隣接原子間の相関によつて代表される。このような立場から、本研究において得られた情報をもとに、溶融 Fe-P および Fe-Si 合金の構造の特徴を検討したので、以下これらについて述べる。

最隣接原子間の相関については配位数の情報が有効であり、これはよく知られているように動径分布関数、 $4\pi r^2 c_{\alpha} \rho_{\alpha} g_{\alpha\beta}(r)$  を用いてピーク下の面積を算出することにより得られる。溶融 Fe-P および Fe-Si 合金につ

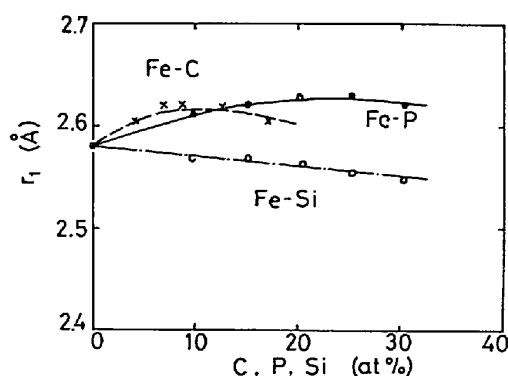


Fig. 5. Change of nearest neighbour distance due to the concentration of P, Si and C in molten iron alloys. Fe-C: WASEDA TOKUDA and OHTANI [2].

いて得られた結果を Table 2 に示す。これらの結果において最も注目すべきことは、P 濃度が 10.2~29.9wt% の範囲における溶融 Fe-P 合金において、P はちょうど Fe<sub>3</sub>P 型の相関をもっていることを示唆していることである。このような Fe<sub>3</sub>P 型の相関をとることは、融体構造が比較的密な充填構造であるから、寸法因子から考えて、合金を構成する主な元素である Fe 原子の配列にかなりのひずみを生じさせることが予想される。しかもこれは P 濃度とともに増加する傾向をもつはずである。この考えは、Fig. 5 に示す実験結果により裏付けられる。すなわち P 濃度の増加とともに、主として Fe-Fe 間の相関距離を表わす最隣接原子間距離は増加している。ただし 20~25at% 付近になるとほぼ一定となり、それより高濃度側ではやや減少する傾向を示す。したがって溶融 Fe-P 合金において全組成範囲で原子は Fe<sub>3</sub>P 型の相関をもつと考えるよりは、低濃度側ではこのような原子分布が支配的であるが、P 濃度が 25at% 以上に増加すれば、Fe 原子の位置を P 原子が占めるいわゆる置換型にも配

列すると考えることが妥当と思われる。類似の挙動は Fig. 5 のごとく溶解 Fe-C 合金<sup>2)</sup>についても認められている。これらの結果は熔融 Fe-P, Fe-C 合金の融体構造と諸物性との関連性において、次のような興味深い事項を指摘している。これらの合金融体における短範囲規則領域では、それぞれ P および C 原子が、合金を構成する主な元素である Fe 原子の配列にひずみを与えるような、すなわち結晶状態では侵入型といわれる配列に近い分布状態をとっていることを暗示しているこの現象は寸法因子から溶解 Fe-C 合金については当然予想される場所であるが、溶解 Fe-P 合金においても類似の挙動が確認されたことは興味深い。なおこれは溶解 Fe-P 合金の活量測定に関する研究<sup>16)</sup>において、侵入型モデルによる解析が適合すること、ならびに 20~25at% P 組成付近で活量係数の組成依存性が変化するという結果とよい対応を示す。

一方溶解 Fe-Si 合金においては、Fig. 4 および Table 2 から明らかなように、溶解 Fe-P 合金で見いだされた非金属元素の特異な配列を暗示するような結果は認められない。Fig. 5 に示すごとく最隣接原子間距離も Si 濃度とともに減少し、溶解 Fe-Si 合金ではいわゆる置換型合金融体と考えることが妥当である。これは Fig. 6 から明らかなように、置換型無秩序分布に基づく Hard Sphere Mixture 模型<sup>17)</sup>を用いて実測データを再現できることにより裏付けられる。このように同じ金属-非金属合金系である Fe-P および Fe-Si 系に認められる違いは、Fe-P 系における寸法因子の差が 15% であるのに対し、Fe-Si 系では約半分の 7% と小さいので、融解に際して生ずる空隙の増加を伴っても、Fe-Si 系の最隣接付近における相関は Fe-P 系のような A<sub>3</sub>B 型の配列になりえないことに起因するようである。ただし、寸法因子の詳細は今後の課題である。

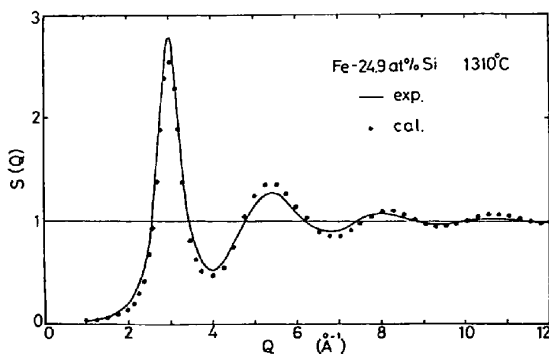


Fig. 6. Comparison between the total structure factor calculated by the hard sphere mixture model and that of experimental data of molten Fe-24.9 at% Si alloy.

以上のごとく、2種類の金属-非金属合金系の構造の違いを明らかにした。とくに溶解 Fe-P 合金の最隣接付近の相関は Fe<sub>3</sub>P 型であることを示したが、これは溶解 Fe-P 合金が Fe<sub>3</sub>P の微結晶からなると考えられやすいので、この点に関する検討結果を以下に述べる。著者らは溶解 Fe-P 合金は Fe<sub>3</sub>P の小さなユニットにより構成されているのではなく、あくまでも融体構造の基本配列は最密充填に近い配列をとり、短範囲規則性の最小単位は Fe 原子の四面体配列であると考え。また融解により系全体に分配された空隙が増大するとにより、結晶状態では寸法因子から安定な位置とはなりえなかつた侵入型に相当する Fe 原子間の空隙に P 原子が入り込んでいると考えることが妥当と思われる。この考えは BERNAL<sup>18)</sup>が液体構造について提案したモデルを基礎に発展した DRPHS 模型<sup>19)20)</sup> (Dense Random Packing of Hard Spheres) により検討することが適当のようである。この模型は4個の剛体球からなる正四面体を出発点にとり、その後新たに加わる剛体球は既に存在する模型表面上の3個の剛体球と接触する場所のみをとりうるとして、模型を拡大していくもので、剛体球の配列には正四面体などの短範囲規則性は認められるが、長範囲規則性は存在しない。本研究では市川の方法<sup>20)</sup>に準じて Fe-25.3at% P 合金について解析を行なつたので、本研究に使用したパラメーターのみを以下に記す。Fe および P の寸法因子はそれぞれ 2.60Å および 2.20Å とし本研究結果をもとに P 原子同志は 3.0Å 以内の距離に近づけないという条件を付加した。シミュレーションで考慮した剛体球の数は 250 個で、四面体を積み重ねていく過程であらたに加わる剛体球は合金濃度に比例した確率で Fe および P 原子を考えた。なお液体状態では、最密充填構造の最小基本単位である四面体が正四面体からずれ、ひずむと考えられる。これは CARGILL および KIRKPATRICK<sup>21)</sup>の方法に従つてひずみを示すパラメーターを 2.0<sup>22)</sup> とした。

計算結果と実測データとの比較を、Fig. 7 および 8 に示す。定量的には十分とはいえないが、計算結果は実測データの基本的な特徴を再現している。従来の DRPHS 模型による系統的な結果<sup>19)~21)</sup>より、シミュレーションで考慮する剛体球の数を増加させたり、距離によりひずみを示すパラメーターを変えたりすれば計算値と実測データとの一致は改善されることが予想される。しかしこれは本研究の主目的ではないので、これ以上詳細な計算機シミュレーションを行なわなかつた。すなわち Fig. 7 および 8 の結果より、『溶解 Fe-P 合金は Fe 原子が形成する四面体配列を最小単位の基本構造とする最密充填に

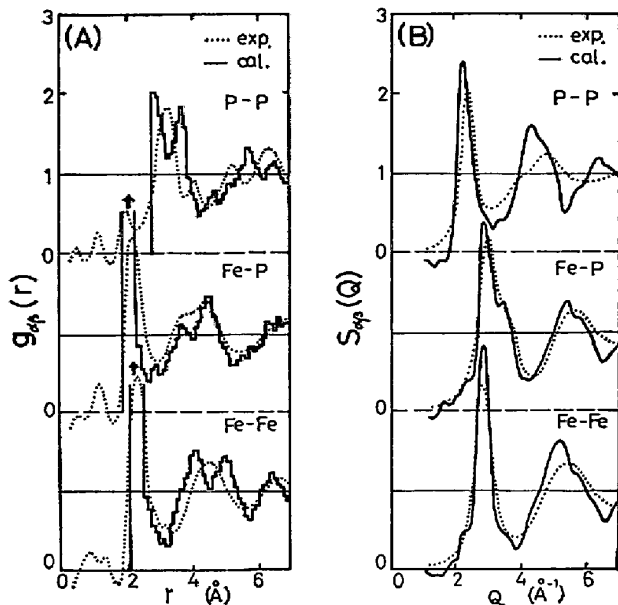


Fig. 7. Partial structural information calculated by the binary dense random packing of hard sphere model for molten Fe-P alloys.

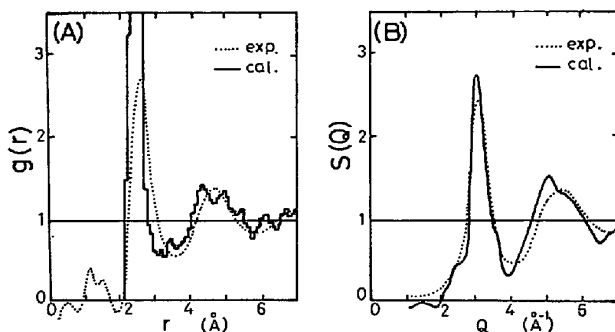


Fig. 8. Comparison between the total structural information calculated by the binary dense random packing of hard sphere model and [those of experimental data of molten Fe-25.3 at% P alloy.

近い無秩序分布状態であり、P原子はFe-Fe相関を押し広げ、ひずみを与えるようなFe原子配列の空隙にとり込まれている。この結果融体内に存在する最隣接付近の相関は $Fe_3P$ 型に近い。』という推論が裏付けられたと考える。

## 5. 結 言

X線回折により溶融Fe-PおよびFe-Si合金の構造解析を行ない、これらの融体における部分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-PおよびFe-Si合金の構造について検討し、つぎの諸点を明らかにした。

(1) 溶融Fe-P合金において、Pは最近接位置を

とる確率はきわめて小さく、最隣接付近の短範囲規則性は $Fe_3P$ 型に近い。しかし、溶融Fe-P合金は $Fe_3P$ 型微結晶の集合とは考えられない。

(2) 溶融Fe-P合金は、Fe原子が最密充填に近い無秩序分布をとり、このFe原子配列の空隙にP原子がとり込まれているという構造模型でよく説明できる。このような配列をとる結果、寸法因子からも予想されるようにP原子はFe-Fe相関距離を押し広げるような、ちょうどP原子が結晶状態における侵入型の位置を占めることに対応する。

(3) 溶融Fe-Si合金は、Fe-P系で認められるような非金属元素の特異な相関関係は認められず、FeおよびSi原子を適当な剛体球と考えてこれを無秩序に分布させた構造模型でよく説明できる。

以上のように、鉄鋼製錬に関連する基礎研究において重要と考えられる溶融遷移金属-非金属系合金の構造に関する興味ある情報が得られたので、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の検討に応用することも有効と考えられる。

おわりに、本研究について御援助頂いた東北大学選鉱製錬研究所の大谷正康教授並びにX線回折室の守屋香氏、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いたします。

## 文 献

- 1) たとえば 3rd International Conference on Liquid Metals, Bristol, July 1976, to be published in Conference Proceedings
- 2) 早稲田嘉夫, 徳田昌則, 大谷正康: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 54
- 3) J. G. RAMESH and S. RAMASESHAN: J. Phys. C: Solid State Phys., 4 (1971), p. 3029
- 4) Y. WASEDA and S. TAMAKI: Phil. Mag., 32(1975) p. 951
- 5) Y. WASEDA, T. MASUMOTO and S. TAMAKI: 3rd International Conference on Liquid Metals, Bristol, July 1976, to be published in Conference Proceedings
- 6) D. T. CROMER: Acta Cryst., 18 (1965), p. 17; *ibid.*, A32 (1976), p. 339
- 7) D. T. CROMER and J. T. WABER: Acta Cryst., 18 (1965), p. 104
- 8) Y. WASEDA, K. YOKOYAMA and K. SUZUKI: Phil. Mag., 29 (1974), p. 1427
- 9) J. E. ENDERBY, D. M. NORTH and P. A. EGELSTAFF: Phil. Mag., 14 (1966), p. 961
- 10) H. MORIMOTO: J. Phys. Soc. Japan, 3 (1958), p. 1015
- 11) C. FINBAK: Acta Chem. Scand., 3 (1949), p. 1279; *ibid.*, p. 1293
- 12) T. SUGAWARA: Sci Rep. Res. Inst. Tohoku University, 3A (1951), p. 39
- 13) K. FURUKAWA: Rep. Progr. Phys., 25 (1962),

- p. 395; JAERI-Memo, 1106 (1963).
- 14) H. F. BÜHNER and S. STEEB: *Z. Naturf.*, **24a** (1969), p. 428; *ibid.*, **25a** (1970), p. 1862
- 15) Y. WASEDA and M. OHTANI: *Z. Naturf.*, **30a** (1975), p. 485
- 16) 萬谷志郎, 鈴木幹雄: 鉄と鋼, **61** (1975), p. 2933
- 17) N. W. ASHCROFT and D. C. LANGRETH: *Phys. Rev.*, **145** (1967), p. 685
- 18) J. D. BERNAL: *Nature*, **183** (1959), p. 141
- 19) J. F. SADOE, J. DIXMIER and A. GUINIER: *J. Non-Cryst. Solids*, **12** (1973), p. 46
- 20) T. ICHIKAWA: *Phys. Sol. (a)*, **29** (1975), p. 293
- 21) G. S. CARGILL and S. KIRKPATRICK: *American Institute of Physics Conf. Proc.* (1976), in press.
- 22) ひずみを生じない場合を 1.0 としたパラメーターである。このパラメーターに関する詳細は文献 19 および 20 を参照されたい。