

鉄合金およびスラグ融体の構造解明の現状 (1)

早 稲 田 嘉 夫*

Present Status on the Structural Determination of Molten Ferrous Alloys and Ferrous Slags (1)

Yoshio WASEDA

1. はじめに

金属の製錬あるいは精錬における諸反応に関与するスラグおよびメタルなどのいわゆる高温冶金融体の構造と性質に関する研究は、両相の熱力学的性質や輸送現象などを微視的立場から理解するために重要であるばかりでなく、工業的なプロセス解析に不可欠な物性値の整備にも繋がり、物理化学的基礎研究と冶金学的应用研究を結ぶための重要な研究分野の1つである。高温における冶金融体の構造に関する従来の研究は、密度や粘性などの諸物性の測定値から間接的に構造を推定する方法や結晶状態における構造データをもとに模型を設定し冶金融体の活量など主として熱力学的性質を理論的に説明することにより仮定した模型の妥当性を検討する方法が大部分であり、この伝統的手法は現在でも継続されている。しかし1970年代に入り融体構造の直接的知見を得ることができるX線あるいは中性子回折法により鉄合金や鉄を含むケイ酸塩スラグなど高温冶金融体の構造がつぎつぎに明らかにされた。したがって本稿では構造解明の手段として最も一般的であるX線回折を利用した研究結果を中心に、鉄鋼製錬の基礎研究における最近の発展という観点から溶鉄ならびに溶滓の構造解明の現状について報告する。

2. 融体の構造解析の基本原則

原子配列に結晶のような長範囲の規則性をもたない構造不規則系における原子分布の記述には一般に動径分布関数¹⁾が用いられる。動径分布関数は時間的・空間的平均としての静的な原子配置を距離の関数として表す一次元的情報であるが、短範囲の規則性しかもたない非周期系の構造を定量的に記述する唯一の情報である。動径分布関数は原点にある原子から距離 r の位置に他の原子を見出す確率に対応し通常は平均の原子数密度で規格化した量を一般に用いるので、平均密度からのずれを表す情

報とも言える。したがって動径分布関数曲線 $[4\pi r^2 \rho_0 G(r)]$ におけるピークの位置は融体内における原子の平均的な距離を、ピーク下の面積は相関関係を持つ原子数(一般に配位数と呼ばれることが多い)を表す。

構造不規則系になじみの薄い読者のため Fig. 1 に完全無秩序分布の代表である気体状態の瞬間的原子分布(映画フィルムを止めた場合に相当する)、短範囲規則性を示す液体状態の瞬間的原子分布ならびに長範囲規則性を有する結晶状態の原子分布とそれぞれの状態に対応する分布関数 $G(r)$ と干渉関数 $i(Q)$ の略図を示した。気体状態では(A)のように各原子は互いに関係をもたず、平均自由行程(mean free path)もかなり長い、原子間距離 a_0 以内に原子は近づけないから a_0 以内の近距離で $G(r)=0$ 、それ以上の距離では平均密度からのずれはないので $G(r)=1$ となる。これに対して液体状態では原子はたえず動きまわっているが、(B)のように平均自由行程が短いかかなり密な状態にあるので、ある着目した原子の最隣接付近の分布を考えると10~11個の原子が存在する。これは最密充填に近く、原子は互いに影響しあい、ある一定の距離によつて制限を受けていることに対応している。したがってこのような系における $G(r)$ は、この原子集団中に最も多く存在する制限距離付近において平均密度からのずれが大きくなることを反映して、最隣接原子間距離 r_1 付近に比較的鋭いピークをもつ。しかし距離が大きくなると原子同志の影響が薄れ、急激に平均密度に近づく。瞬間的分布を示した(B)では、部分により原子分布のかたよりが認められる。しかし液体状態では原子の運動が激しいので、時間的に平均すると原子相関について相殺効果を生じ、このようなかたよりは是正されむしろ等方的性格が強く液体状態の $G(r)$ は一般に滑らかな曲線となる。なおガラス状態の原子分布は短範囲規則性の存在など液体状態のそれに類似しているが、液体状態に比べて不均一的性格(原子分布の異方性)が強い。したがってガラス状態の $G(r)$ の

昭和56年11月27日受付(Received Nov. 27, 1981)(依頼技術資料)

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

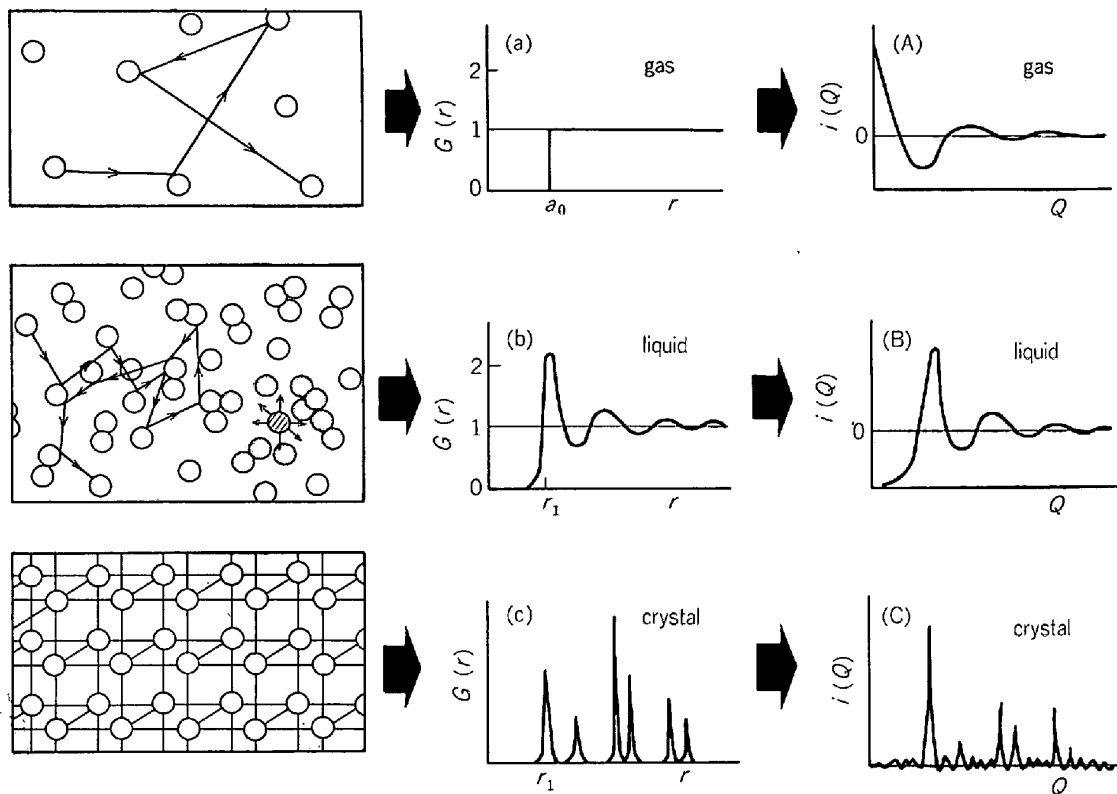


Fig. 1. Schematic diagram of atomic distribution, distribution function $G(r)$ and interference function $i(Q)$ in the gas, liquid and crystal states⁴⁾.

形状は液体状態の $G(r)$ に比べて曲線はスムーズでない。一方結晶質固体では原子は格子点付近に局在し、長範囲規則配列を構成している。したがって $G(r)$ は (C) のように各結晶構造に対応した不連続なものとなる。すなわちある定まった距離以外に原子を見出す確率はなく、そのような領域で $G(r)$ はすべてゼロとなる。

動径分布関数は X 線や中性子散乱強度の測定データから求めることができる。たとえば X 線散乱強度の実測データについて、偏光因子や吸収因子などの補正ならびに電子 1 個当たりの強度に規格化して得た干渉性散乱強度 $I_{\text{coh}}^{\text{ex}}(Q)$ を用いれば、冶金融体などの構造不規則系の干渉関数 (構造因子と呼ぶことも多い) $i(Q)$ は次式のように与えられる²⁾。

$$i(Q) = \left[I_{\text{coh}}^{\text{ex}}(Q) - \sum_{i=1}^m f_i^2(Q) \right] / \left[\sum_{i=1}^m f_i(Q) \right]^2 \dots \dots \dots (1)$$

ここで $Q = 4\pi \sin \theta / \lambda$, λ : 入射 X 線の波長, 2θ : 散乱角 および $f_i(Q)$ は i 原子の原子散乱因子である。この干渉関数はたとえば原点にある i 原子から r の距離における k 原子の分布を表す動径分布関数 $\rho_{ik}(r)$ と次式で結ばれる。

$$\left[\sum_{i=1}^m f_i(Q) \right]^2 i(Q) = \sum_{i=1}^m \sum_{k=1}^m f_i(Q) f_k(Q) \times \int_0^{\infty} 4\pi r^2 [\rho_{ik}(r) - \rho_0] \frac{\sin(Qr)}{Qr} dr \dots \dots (2)$$

ここで ρ_0 は平均原子数密度である。式 (1) および (2) について Fourier 変換を適用すると実測データから構造不規則系の原子分布の情報を導出するためのよく知られた次の関係式を得る。

$$G(r) = \frac{1}{\rho_0} \sum_{i=1}^m \sum_{k=1}^m \rho_{ik}(r) / \rho_0 = 1 + \frac{1}{2\pi^2 r \rho_0} \int_0^{\infty} Q i(Q) \sin(Qr) dQ \dots (3)$$

関数の呼称は必ずしも一定していないが、距離のみの関数として表される $\rho_{ik}(r)$, $G(r)$, $4\pi r^2 \rho_0 G(r)$ などを総称して動径分布関数と呼ぶことが多い。回折実験による融体の構造解析の主目的は (3) 式の関係を用いて実測データから信頼性の高い分布関数 $G(r)$ を求め、それをもとに融体構造を特徴づける短範囲規則性の解明あるいは融体構造模型の設定にあるといえる。本稿は測定法の紹介が主目的でないのでこれらについての詳細は他の成書^{2)~4)}を参照されたい。

3. 鉄および鉄合金の構造

3.1 熔融金属および合金の構造の一般的特点

これまでに X 線あるいは中性子回折により極端な高融点金属や超ウラン元素を除く非常に多くの純金属について融体構造が調べられている。これらの実験結果をもとに次のような熔融金属の一般的特点が指摘されている。

- (1) 融点近傍における金属の融体構造を表す関数

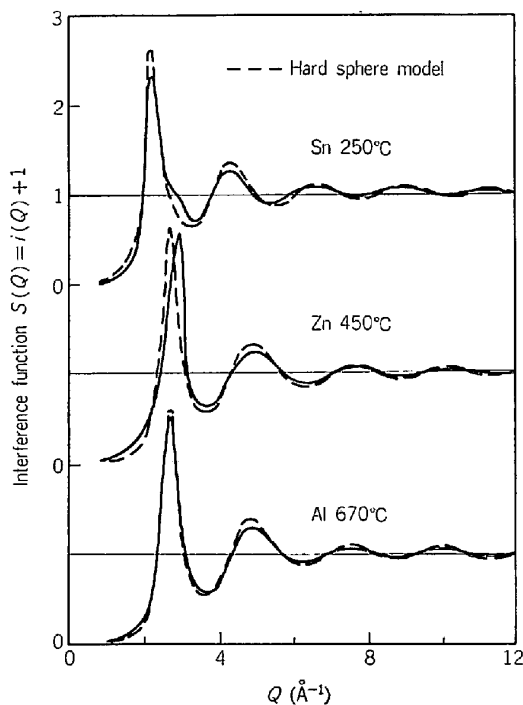


Fig. 2. Comparison of hard-sphere model with experimental data in the cases of Al, Zn and Sn near the melting point⁴⁾.

(たとえば干渉関数や分布関数)の基本的挙動は有電荷を考慮した剛体球模型, とくに Percus-Yevick 方程式による剛体球模型⁵⁾により再現できる。

(2) Percus-Yevick 方程式による剛体球模型の干渉関数を参照構造として多くの純金属の融点近傍における測定結果を整理すると Fig. 2 の代表例のように次の3つのグループに分類できる⁴⁾。(Al型)剛体球模型との一致がよい,(Zn型)干渉関数の第1ピークは非対称である,(Sr型)干渉関数の第1ピークの高角度側にサブピーク(humpと呼ばれることが多い)が認められる。なおZn型融体構造に認められる特異な挙動は温度依存性が小さくかなりの高温まで残存するが,Sn型融体構造に認められる特異な挙動は融点から300°程度的高温になると消失し,Al型の融体構造に近づくことが知られている。

(3) 現在までに報告されている純金属の融体構造の80%はAl型である。

これらの結果は金属の融体構造における基本的な構造要素を相互作用を持たず寸法因子のみを有する剛体球を比較的高密度で無秩序に充填した場合に生ずる短範囲規則性⁶⁾で近似できることを明瞭に示している。ただし通常我々が取り扱う金属融体は融解前の結晶状態と比べて体積の差が数%でありかなり高い充填率(原子の空間占有率)を持つているので,多くはないがZn型あるいはSn型のように特異な構造が認められる場合もある。これらの例外的な融体構造の詳細な議論は本稿の目的ではないので省略する。むしろここでは多くの金属の融体

における原子分布の特徴は第1次近似としてイオン間ポテンシャルの斥力部分の影響を強く受けた剛体球の無秩序分布という同一の基礎⁶⁾⁷⁾で考えてよいことが回折実験により裏付けられていることを強調したい。

合金の融体構造を定量的に記述するには原子の位置ばかりでなくその位置を占める原子の化学種についても明らかにしなければならない。この目的のためにはi原子のまわりのk原子の分布のような部分構造の情報があり、測定データから各成分ペアの部分構造を分離導出することは合金融体の構造解析における重要課題の一つである。現在までのところ同位元素を利用した中性子回折⁸⁾やX線異常散乱法⁹⁾などにより熔融2元合金系の部分構造が求められている。実験法の詳細についてはすでに報告があるので^{8)~10)}ここでは省略し、得られた基本的事項のみを整理すると次のとおりである。

合金の融体構造も共有結合に比べて方向性をもたない金属結合の特徴を反映し、一般的に寸法因子の異なる原子を無秩序混合させた場合に生ずる短範囲規則性を主な構造要素とする類似構造で近似できることが回折実験により確認された。ただし合金系では寸法因子、電荷、電気陰性度など種々の性質が異なる成分が共存するので、構成元素の性質に差があればあるほど、単純に構成元素を無秩序に混合した場合からのずれは当然大きくなる。全率固溶型あるいは単純な共晶型ではなく特定の組成において化合物を形成するような合金系ではしばしばこのような現象が顕著に現れ、干渉関数あるいは分布関数に特異なサブピークなどが認められる場合がある⁴⁾。しかし合金の融体構造は多かれ少なかれ成分元素の無秩序混合(random mixing)を基礎にしている点にむしろ留意すべきである。

3.2 鉄族金属および鉄合金の融体構造

よく知られているようにFe, Co, Niなどの鉄族金属は不完全d殻という特異な電子構造をもつがゆえに結晶状態では特徴ある電氣的・磁氣的性質を示す。しかし融体構造はFig. 3のとおり不完全電子殻をもたない典型金属元素融体の構造と類似で前述の分類ではAl型である。これは融体としての性質たとえば原子配列に重きにおいて構造を論ずる場合、電子構造の影響は間接的で鉄族金属もAlなどの単純金属と同様剛体球模型で近似できることを示唆している。ただし不完全d殻という特異な電子構造の影響が実験によつて得られた融体構造に全く認められないわけではない。たとえば3d遷移金属の3d殻には電子が10個まで入るが、この3d殻における電子の充足率の高いNiに比べ充足率の低いTiはFig. 3(A)に示すとおり干渉関数の減衰が早くピークの形状もブロードである。また分布関数の第1ピークの近距離部分はペアポテンシャルの斥力部に対応するが、3d殻の電子の充足率の低いTiはFig. 3(B)に示すとおりこの近距離部分の値が充足率の高いNiに比べ相対的に大き

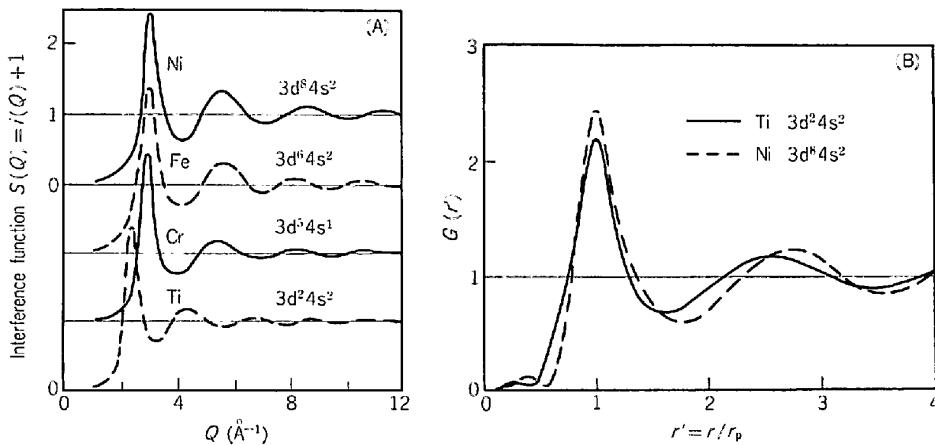


Fig. 3. Structural functions of Ti, Cr, Fe and Ni near the melting point¹⁰. (A) Interference function, (B) Distribution function.

い。金属の融体における原子配列はあくまでも電子を媒介にした有効イオン間相関を反映したものであるから、このような構造関数に認められる挙動は 3d 殻における電子の充足率が低いほどペアポテンシャルの斥力部はやわらかく、金属イオンの電荷を遮蔽するように集まっている電子雲の重なり (overlap) が大きいことに対応する。類似の現象は不完全 f 殻をもつ希土類金属の融体構造においても認められている¹⁰。これらの電子構造に関連する鉄族金属の融体構造の特徴は Co-Ce など特異な電子構造をもつ元素同志の合金系において一層顕著に観測される⁹。たとえば合金中の Co-Ce ペアの相関距離は Co 濃度の低い領域では 3.02 Å であるが Co 濃度が高い領域では 2.94 Å と小さくなる。これは $4f^2 6s^2$ の外殻電子構造をもつ Ce 原子の 4f 電子の一部が強い相互作用をもつ Co の 3d 殻に移る (一種の charge transfer) ことに起因するようである。この解釈は 3d 殻の相互作用の弱い Cu と Ce との合金系では Cu-Ce 間の相関距離の変化が観測されないことや帯磁率の測定結果¹¹ などによっても支持されている。

これらの結果より実用的観点からも興味深い鉄族金属の融体構造について、詳細には不完全 d 殻などの電子構造の影響が認められるが、基本的な融体構造の特徴はむしろ簡単な剛体球模型で近似できることが明らかにされた。ただし剛体球直径としてはおのおの電子構造を考慮した有効直径を採用すべきであり、この目的のためには実験データを再現できるような値を用いることが最も簡単で実体に即した方法と考えられる。

鉄鋼製錬に係わる諸現象に関する物理化学的研究、とくに鉄を含む金属溶液の熱力学的性質については多岐にわたる研究結果が報告されている。そしてこれらの多くには活量などの測定データを置換型溶体モデルあるいは侵入型溶体モデルを用いて説明する試みが含まれている¹²。溶液構成成分の寸法因子があまり相違しない場合は各成分はその位置を置換しあうことにより混合するか

ら置換型溶体モデルが、成分の寸法因子の差が大きい場合はサイズの大きい成分が密に充填する配置をとりサイズの小さな成分はその空隙に入るから侵入型溶体モデルが適当であると考えerことは自然である。また固体鉄中に H, C, N などが侵入型に入ることは実験的にも確かめられている。しかし金属溶液で成分が格子を形成していないことは明らかであり、従来これらの構造モデルによる解析は多いがその基礎となる仮定ははなはだあいまいなまま放置されていたということが実情である。ここでは 1970 年代に行われた溶融合金の構造解析によりこの問題がどこまで明らかにされたかについて金属-非金属系合金である Fe-P および Fe-Si 合金を例に紹介する。

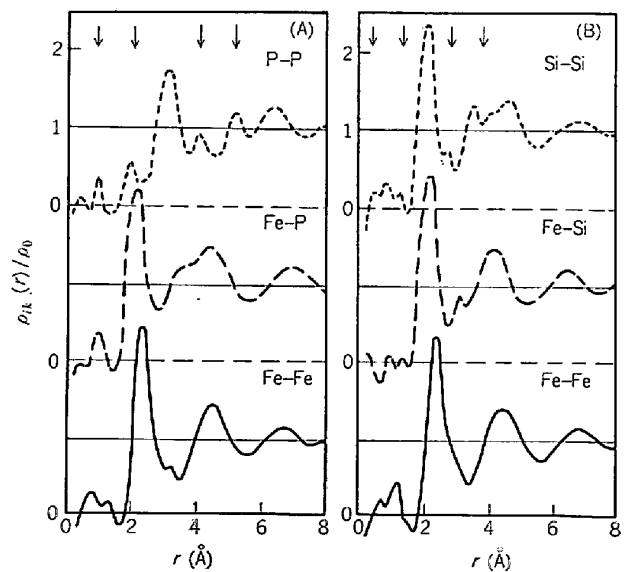


Fig. 4. Partial pair distribution functions of liquid Fe-P and Fe-Si alloys with 25 at% metalloid¹³. (A) Fe-P, (B) Fe-Si. The arrows indicate the supposed positions of spurious ripples due to the termination effect.

Fig. 4 に 25.3 at%P ならびに 24.9 at%Si を含む溶融 Fe-P ならびに Fe-Si 合金における各成分ペアの相関に分離した分布関数¹³⁾を示す。これらの情報はX線異常散乱法¹⁴⁾を用いて導出された情報であるが実験法の詳細は他の報告¹⁰⁾を参照されたい。各成分ペアの構造関数は Fig. 1 に示す融体構造の一般的特徴を示しており金属同志の合金系の融体構造³⁾と類似である。Fe-Si合金の場合 Fig. 4 (B)のように異種原子ペア(Fe-Si)の第1ピークは2種類の同種原子ペア(Fe-Feおよび Si-Si)の第1ピークのほぼ中間に位置し、これは置換型 random mixture を基本とする剛体球模型において一般的に認められる挙動に対応する。一方Fe-P合金の場合 Fig. 4(A)のように P-P ペアの第1相関距離が 3.46 Å と寸法因子から予想される値 2.2 Å に比べてかなり大きく、Fe-Si合金の場合のように異種間原子ペアの相関は2つの同種間原子ペアの相関のほぼ平均とはならない。なお P-P ペア相関関数の 2 Å 付近に小さなピークが認められるが、これは 4.2 Å 付近のピークなど矢印で示したピークとともに主として termination effect²⁾ と呼ばれる実験誤差に起因するもので 3.46 Å のピークが意義ある情報である。この Fe-P 合金に認められる特異な挙動は、溶融 Fe-P 合金において P は互いに接触するような最隣接位置をとることはないこと、すなわち合金の主要構成元素である Fe が密に充填した融体構造を基本的に構成し、P は Fe が構成する融体構造の空隙に取り込まれていることを示唆している。

金属および合金の融体構造は比較的密な充填構造であるから、寸法因子から考えて P 原子が Fe 原子の構成する融体構造の空隙を占めると Fe 原子の配列にかなりのひずみを与え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たずである。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 Fe-Fe 間の距離は大きくなっている。ただし Fe-Fe 間の距離が 20~25 at%P 付近ではほぼ一定、25 at% を越えると若干減少する傾向を示すことは、低濃度側では P が Fe の構成する融体構造の空隙を占めるといふ原子配列が支配的であるが、P 濃度が 25 at% 以上に増加すれば、P が本来 Fe が占めるべき位置を占める Fe-Si 合金の場合と同じ配列もとり得るようになることに対応する。なお Fe-Si 合金における Fe-Fe 間の距離は Fig. 5 のように Si 濃度とともに単調に減少する傾向を示す。Fe-P 合金の融体構造に認められる特異な挙動は、Fe-C や Ni-P 合金においても認められる。

これらの実験結果は鉄金融体の構造と物性との関連性において次のような興味ある事項を示唆している。

(1) 溶融 Fe-Si 合金については融体構造を特徴づける短範囲規則領域において本来 Fe が占めるべき位置を Si が代わって占有できるという意味で置換型融体と考えられる。

(2) 溶融 Fe-P 合金については P が融体内で互いに接触するような最隣接位置を占めることができず合金を構成する主な元素である Fe の配列にひずみを与えるような空隙位置を占めるという意味で侵入型融体と考えられる。

結晶状態における侵入型固溶体に対応するような融体構造は寸法因子から考えて溶融 Fe-C 合金については当然予想される場所であるが、溶融 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。また Fig. 5 の結果において触れたように溶融 Fe-P 合金の融体構造

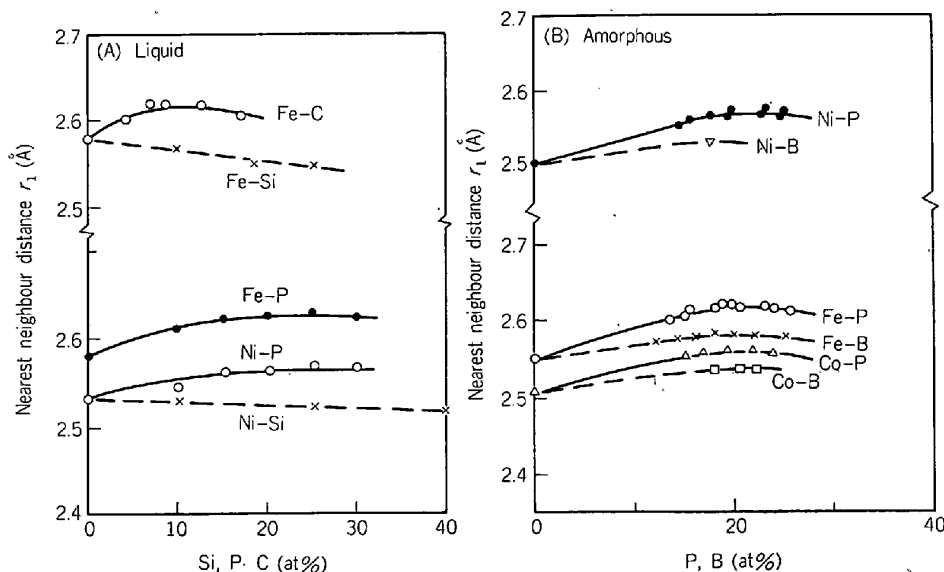


Fig. 5. Concentration dependence of the nearest-neighbour distance in iron-group metal alloys including Si, P, C and B. (A) liquid state⁴⁾, (B) amorphous state by rapid quenching¹⁰⁾.

を特徴づける短範囲規則性は P 濃度が低い場合上記 (2) のような構造要素が支配的であるが P 濃度が 25 at% を越えて増加すると上記 (1) のような構造要素も出現することが予想される。このような Fe-P 合金の融体構造に関する新しい知見はたとえば溶融 Fe-P 合金の活量測定に関する研究¹⁵⁾において侵入型モデルによる解析の妥当性を与えたり、20~25 at% 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に対する裏付けを明瞭に与えている。

筆者自身は格子構造をもたない融体構造において置換型あるいは侵入型という分類をあまり強調すべきではないと考える。しかし上記溶融 Fe-Si および Fe-P 合金の構造解析結果 (1) および (2) に対応するという意味でこれまでに報告されている溶融鉄合金に関する構造のデータを整理すれば次のとおりである。

置換型融体と考えられる合金系

Fe-Ni, Fe-Co, Fe-Mn, Fe-Cr, Fe-Ge, Fe-Al,
Fe-Si, Fe-Cu

侵入型融体と考えられる合金系

Fe-C, Fe-P, Fe-B

なお 3 元系以上の合金融体に関する構造解析結果はほとんど報告されていないが、近年新しい Engineering Materials として注目されているアモルファス合金¹⁶⁾の研究に関連していくつかの知見が得られている。これらの情報は Fig. 5(A) および (B) との比較からも明らかなように融体構造を特徴づける短範囲規則性について第 1 次近似としてガラス状態における結果を利用できることが確認されていることから好都合である。たとえば Fe-Si-B 系や Fe-Ni-P-B 系の構造解析結果からアモルファス合金中において Si や Ni が Fe の位置と置換するように、P や B は Fe の構成するガラス構造の空隙 (侵入型に対応する位置) を占めることが明らかにされており、融体構造もおそらく類似の関係が保持されていると考えられる。もちろん多元系合金の融体構造の詳細は今後の課題である。

3.3 溶融鉄合金の構造と熱力学的性質との関連性

溶融鉄合金の構造解析結果は粘性や電気抵抗などの測定データの説明ばかりでなく、鉄鋼製錬に於ける冶金物理化学的基礎研究の中心的役割を果たしてきた熱力学的性質との関連性の議論にも重要な情報である。金属あるいは合金の溶融状態における構造と性質に関する研究は金属電子論的なアプローチ¹⁷⁾を中心に最近の数年間に急速な発展をとげ、剛体球理論¹⁸⁾あるいはフォノン理論¹⁹⁾の拡張により鉄などの遷移金属融体の熱力学的性質の定量的計算が行われるようになった。これらの理論計算において構造解析で得られた干渉関数あるいは分布関数は不可欠な基礎情報である。しかし金属電子論的なアプローチの詳細はすでに報告されているので⁴⁾¹⁷⁾¹⁸⁾、ここではこれらの解説に含まれていない微視的な濃度ゆらぎ

(Concentration fluctuation) の相関関数 $S_{cc}(Q)$ を用いた最近の研究結果について紹介する。この方法は構造解析による実測データと組み合わせることにより金属電子論的なアプローチに比べ実験値と比較し得る熱力学的諸量の具体的な値を求めることが容易であるという利点がある。

BHATIA および THORNTON²⁰⁾ は液体の統計力学においてよく用いられる融体中の微視的な濃度ゆらぎの相関関数 $S_{cc}(Q)$ と溶融 2 元合金の熱力学的性質との関連性を議論し、濃度 c_A における濃度のゆらぎの相関関数については長波長極限 ($Q \rightarrow 0$) において次の関係が成立することを示した。

$$S_{cc}(0, c_A, T) = Nk_B T (\partial^2 \Delta G / \partial c^2)_{T,P}^{-1} \\ = (1 - c_A) [(\partial \ln a_A / \partial c_A)_{T,P}]^{-1} \dots \dots \dots (4)$$

ここで N はアボガドロ数、 k_B は Boltzman 定数、 T は絶対温度ならびに a_A は A 種成分の活量である。BHATIA ら^{21~23)} はその後 (4) 式の関係を利用して活量の測定データから求めた $S_{cc}^{exp}(0)$ と正則溶液などのモデルを設定して計算した $S_{cc}^{calc}(0)$ を比較することにより濃度ゆらぎの相関関数の特徴を議論した。なお (4) 式の関係からも明らかなように理想溶液あるいは正則溶液における $S_{cc}(0)$ は次式のように表される。

$$\text{理想溶液} \quad S_{cc}(0) = c(1-c) \dots \dots \dots (5)$$

$$\text{正則溶液} \quad S_{cc}(0) = \frac{c(1-c)}{1-2c(1-c)\omega/k_B T} \dots \dots (6)$$

ここで ω は混合熱のデータなどから導かれる交換エネルギーである。BHATIA らは種々の 2 元系に関する検討結果から化合物形成のような異種原子相関の強い系の $S_{cc}(0)$ は理想状態から Fig. 6(A) の例のように負にずれ化合物形成が非常に強い場合特定の組成で $S_{cc}(0)$ はゼロに近い極小値を示すこと、二相分離のような同種原子相関が強い系の $S_{cc}(0)$ は理想状態から正にずれ発散する傾向を示すことなどを明らかにした。

一方長波長極限における濃度ゆらぎの相関関数 $S_{cc}(0, c_A, T)$ は X 線や中性子回折実験から直接得られる全構造因子の長波長極限 $S(0, c_A, T)$ から次式を用いて導出可能である¹⁰⁾²⁴⁾。

$$S_{cc}(0, c_A, T) = \left[\delta - \frac{f_A(0) - f_B(0)}{\langle f(0) \rangle} \right]^{-2} \\ \times \left[\frac{\langle f^2(0) \rangle}{\langle f(0) \rangle^2} S(0, c_A, T) - \frac{N}{V} k_B T \chi_T \right] \dots \dots (7)$$

$$\delta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial c} \right)_{T,P}, \quad \langle x \rangle = \sum_{i=A,B} c_i X_i \dots \dots (8)$$

ここで $f_i(0)$ は $Q=0$ における i 種原子の原子散乱因子、 V および χ_T はそれぞれ合金のモル体積ならびに等温圧縮率である。Fig. 6 から明らかなように活量の測定データをもとに (4) 式により求めた $S_{cc}(0)$ は X 線

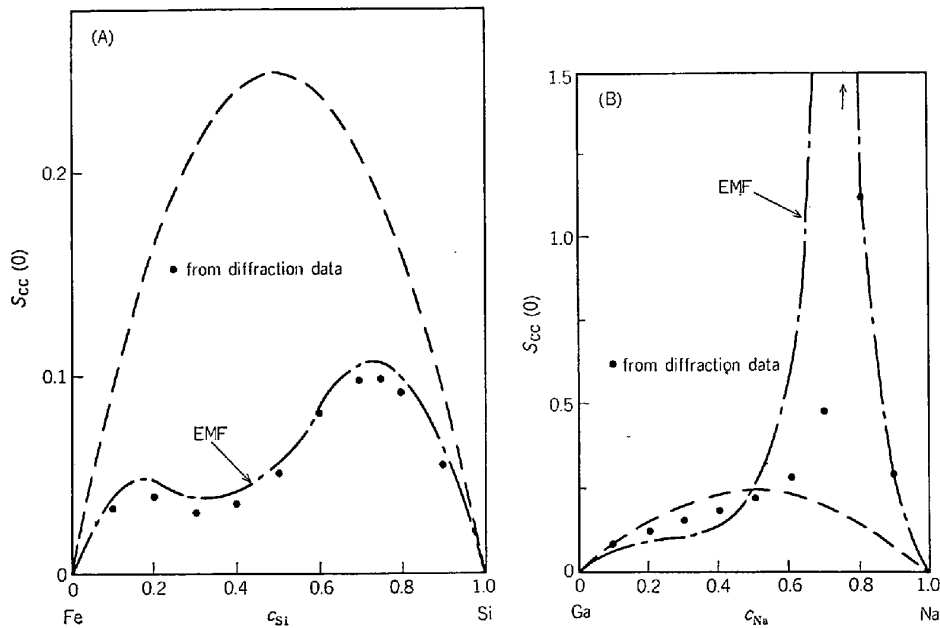


Fig. 6. Concentration-concentration fluctuation function $S_{CC}(0)$ of liquid Fe-Si and Ga-Na alloys. (A) Fe-Si²⁸⁾, (B) Ga-Na²⁵⁾. The broken curve indicates the ideal mixing case.

回折、密度および等温圧縮率の測定データをもとに(7)式から計算した $S_{CC}(0)$ とよく対応することが確認されている¹⁰⁾.

このように濃度ゆらぎの相関関数 $S_{CC}(0)$ を介して構造と活量などの熱力学的性質との関連性を議論するばかりでなく、(4)および(7)式の関係をもつ積極的に利用して回折実験による構造解析データ [(7)式の $S(0, c_A, T)$] から(4)式の逆をたどることにより熔融2元合金の混合の熱力学的量 ΔG , ΔS および ΔH を求める試み¹⁰⁾なども報告されている。この応用例を基本的事項とともに以下に示す。

(4)式からも明らかなように濃度ゆらぎの相関関数 $S_{CC}(0, c_A, T)$ は成分Aの化学ポテンシャル μ_A と関係づけられるから、成分Aの部分モル(ギブス)自由エネルギー $\Delta \bar{G}_A$ と $S_{CC}(0, c_A, T)$ との間に次式が成立する。

$$\left(\frac{\partial \Delta \bar{G}_A}{\partial c_A}\right)_{P,T} = \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial c_A}\right)_{P,T} = \frac{(1-c_A)RT}{S_{CC}(0, c_A, T)} \dots (9)$$

したがって熔融2元系全組成範囲について濃度ゆらぎの相関関数 $S_{CC}(0, c_A, T)$ が与えられるならば、部分モル自由エネルギーは次式により導出可能である¹⁰⁾²⁵⁾。

$$\Delta \bar{G}_A(c_A, T) = RT \int_1^{c_A} \frac{(1-c_A)}{S_{CC}(0, c_A, T)} dc_A \dots (10)$$

ここで $c_A=1$ において $\Delta \bar{G}_A$ はゼロである。部分モル自由エネルギーを温度について微分すれば部分モルエントロピを与える。したがって $S_{CC}(0, c_A, T)$ の温度依存性が与えられるならば部分モルエントロピも次式に従って求めることができる¹⁰⁾²⁵⁾。

$$-\Delta \bar{S}_A(c_A, T) = \left(\frac{\partial \Delta \bar{G}_A}{\partial T}\right)_{P,c_A}$$

$$= -\frac{\partial}{\partial T} \left[RT \int_1^{c_A} \frac{(1-c_A)}{S_{CC}(0, c_A, T)} dc_A \right] \dots (11)$$

Gibbs-Duhem の関係式を利用すれば $\Delta \bar{G}_B$ および $\Delta \bar{S}_B$ を求めることができるから積分量 ΔG および ΔS はこれらの部分モルを量を用いて導出可能となる。

$$\Delta G = c_A \Delta \bar{G}_A + (1-c_A) \Delta \bar{G}_B \dots (12)$$

$$\Delta S = c_A \Delta \bar{S}_A + (1-c_A) \Delta \bar{S}_B \dots (13)$$

なお混合のエンタルピーの導出はよく知られた次の関係を利用すればよい。

$$\Delta H = \Delta G + T \Delta S \dots (14)$$

長波長極限すなわち $Q=0$ における全構造因子 $S(0, c_A, T)$ を回折実験により直接求めることは低回折角側における入射線の分離が難しいなどの理由により一般に簡単ではない。しかしスリット系などをくふうした回折実験による検討結果は熔融金属の構造因子が Q の小さい領域 ($0 < Q < 1 \text{ \AA}^{-1}$) において特別なピークを示さず単調変化であることを示している。したがって測定データを $Q \rightarrow 0$ に滑らかに延長するいわゆる外挿法の適用が可能であり、すでに2,3の溶融合金系全構造因子の長波長極限値の導出に利用されている^{24)~26)}。この外挿法により得られた値をもとに(7)式の関係を利用して求めた熔融 Fe-Si 合金の $S_{CC}(0, c_A, T)$ の組成依存性の一例が Fig. 6(A) の結果である。構造データより求めた $S_{CC}(0)$ の値は EMF 測定²⁷⁾より計算した値と同様理想溶液の場合から Fig. 6(A) のように負に偏倚し Fe₂Si 組成付近で最大のずれを示す。これは熔融 Fe-Si 融体の原子分布について通常の動径分布解析法では大なり小なり無秩序分布を示す剛体球模型に類似の挙動が認められ著しい構造異常は認められていないが²⁸⁾²⁹⁾、微視的構造

ゆらぎが存在することを明瞭に示唆している。この局所的不均一構造はたとえば溶融合金における電荷移動などに関連して原子の集合ならびに離散が融体中で起こっていることによると理解されている³⁰⁾。ただし固体状態において特定の組成で化合物を形成し融体中でもこの化合物形成の影響が強く残存しているような場合は、濃度ゆらぎの相関関数 $S_{cc}(0)$ に理想溶液からのずれが認められるのみならず、通常の動径分布関数にもサブピークなど特異な構造が観測される点に留意されたい。現在のところこの集合状態について大きさ、形あるいは組成など定量的解明はされておらずこの問題は合金融体の構造研究における今後の重要課題の1つである。なお $S_{cc}(0)$ 曲線によつて明らかにされた Fe_2Si 付近で最も著しく現れる局所的不均一構造の影響は定性的ではあるがすでに粘性や表面張力などの他の物性測定によつても指摘されている現象である³¹⁾。

構造解析データをもとに(10)~(14)式の関係を利用して求めた熱力学的諸量の計算例をEMF法による結果²⁷⁾とともにFig. 7に比較して示す。図中縦線は構造関数、体積および圧縮率などに含まれる誤差を考慮した場合に認められる計算値の変動する範囲を表す。なおエントルピーの計算値の変動範囲は(14)式を用いるので ΔG および ΔS 両者の変動範囲を含む。1610°CにおけるEMF法による測定結果の誤差はたとえば ΔG について極小値を示す組成領域で1.5 kcal/molであることが報告されている²⁷⁾。この点を考慮すれば本研究において得られた構造データからの熱力学的積分量の計算値は従来

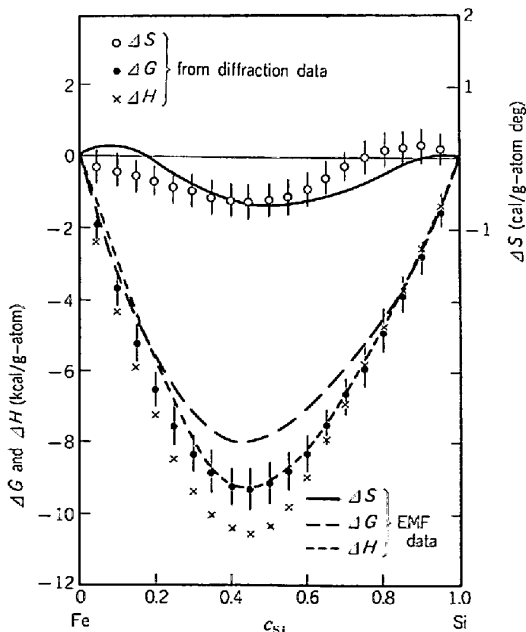


Fig. 7. Comparison of the Gibbs free energy ΔG , entropy ΔS and enthalpy ΔH of mixing for liquid Fe-Si alloys derived from EMF²⁷⁾ and diffraction²⁸⁾ experiments.

の方法 (EMF 法) による結果とほぼ一致しているとみなすことができる。しかし現在のところエントルピーの組成依存性に認められる差異の原因などを明確にすることはできない。詳細な検討は今後の課題であるが、すくなくとも Fig. 7 の結果は濃度ゆらぎ理論の応用による構造解析データからの溶融合金の熱力学的性質を計算する方法の妥当性を示すものと考えられる。とくにこの新しい方法は適当な電池が得られなかつたり蒸気圧が低く蒸気圧測定が難しいなどこれまで一般に採用されている物理化学的測定法の適用が難しい合金系の熱力学的性質と非金属元素の分布などの構造との関連性を検討するのに有効と思われる。

文 献

- 1) たとえば, T. L. HILL: Statistical Mechanics (1956) [McGraw-Hill, New York]
- 2) たとえば, B. E. WARREN: X-ray Diffraction, (1969) [Addison-Wesley, Reading, Mass.]
- 3) C. N. J. WAGNER: Liquid Metals, Chemistry and Physics, ed. by S. Z. BEER (1972), chapter 6 [Marcel Dekker, New York]
- 4) Y. WASEDA: The Structure of Non-Crystalline Materials (1980) [McGraw-Hill, New York]
- 5) N. W. ASHCROFT and J. LEKNER: Phys. Rev., 145 (1966), p. 83
- 6) J. D. BERNAL: Nature, 183 (1959), p. 141
- 7) K. FURUKAWA: Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., A12 (1960), p. 368
- 8) J. E. ENDERBY, D. M. NORTH, and P. A. EGELSTAFF: Phil. Mag., 14 (1966), p. 961
- 9) Y. WASEDA and S. TAMAKI: Phil. Mag., 32 (1975), p. 951
- 10) Y. WASEDA: The Structure of Liquids, Amorphous Solids and Solid Fast Ion Conductors, (1981) [Pergamon Press, Oxford]
- 11) L. SCHLAPBACH: Phys. Kond. Matter, 19 (1974), p. 189
- 12) たとえば, 萬谷志郎: 第42回西山記念技術講座 (日本鉄鋼協会編) (1976), p. 67
- 13) 早稲田嘉夫, 白白 裕: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 44
- 14) たとえば, 日本結晶学会誌, 特集X線の異常散乱
- 15) 萬谷志郎, 鈴木幹雄: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 2933
- 16) たとえば, アモルファス合金 (増本 健, 深道和明編), (1981), [アグネ]
- 17) たとえば, N. W. ASHCROFT and D. STROUD: Solid State Physics, 33 (1978), p. 1
- 18) たとえば, W. H. YOUNG: Proc. 3rd Inter. Conf. on Liquid Metals, Bristol July (1976), The Inst. Phys. (London), Conf. Ser. No. 30, (1977), p. 1
- 19) たとえば, I. OHKOSHI, I. YOKOYAMA, Y. WASEDA, and W. H. YOUNG: J. Phys. F., 11 (1981), p. 531
- 20) A. B. BHATIA and D. E. THORNTON: Phys. Rev., B2 (1970), p. 3004
- 21) A. B. BHATIA, W. H. BARGROVE, and D. E. THORNTON: Phys. Rev., B9 (1974), p. 435

- 22) A. B. BHATIA and W. H. HARGROVE: *Phys. Rev.*, **B10** (1974), p. 3186
- 23) A. B. BHATIA: P. 21 in ref. 18
- 24) たとえば, M. J. HUIJBEN, T. LEE, W. REIMART, and W. van der LUGT: *J. Phys. F.*, **7** (1977), p. L117
- 25) S. TAMAKI, Y. TSUCHIYA, N. E. CUSACK, Y. WASEDA, and K. T. JACOB: *J. Phys. F.*, **10** (1980), p. L109
- 26) W. KNOLL and S. STEEB: *Z. Naturforsch.*, **33A** (1978), p. 1151
- 27) K. SCHWERTFEGER and H. J. ENGELL: *Arch. Eisenhüttenw.*, **35** (1964), p. 533
- 28) Y. WASEDA and K. T. JACOB: *Arch. Eisenhüttenw.*, **52** (1981), p. 131
- 29) Z. MORITA, Y. KITA, and M. ZEZE: 第8回日ソ物理化学シンポジウム論文集, 日本鉄鋼協会, (1981), p. 24
- 30) 竹内 栄, 鈴木謙爾, 伊藤文武, 甲斐鎌三, 三沢正勝, 村上勝彦: *日本金属学会誌*, **37** (1973), p. 1011
- 31) たとえば, 溶鉄・溶滓の物性値便覧, (日本鉄鋼協会編), (1972), [日本鉄鋼協会]

鉄合金およびスラグ融体の構造解明の現状 (2) は「鉄と鋼」Vol. 68 No. 8 (6月号) に掲載予定, 目次は下記のとおりです.

4. スラグの構造
 - 4.1 溶融スラグの構造の一般的特徴
 - 4.2 鉄を含むスラグの融体構造
 - 4.3 溶融スラグの構造模型について
5. おわりに