

© 1988 ISIJ

## 論 文

剛体球模型および Pseudopotential による  
鉄合金溶液の相互作用パラメーターの推算早 稲 田 嘉 夫\*・上 埜 修 司\*<sup>2</sup>Estimation of the Interaction Parameters in Iron-base Solutions by  
the Pseudopotential Formalism coupled with the Hard Sphere Model

Yoshio WASEDA and Shuji UENO

## Synopsis :

A theoretical equation for the interaction parameters in multi-component metallic solutions has been recently presented by the pseudopotential formalism for the free energy with the free energy of the hard sphere model. By applying this new theoretical equation, numerical calculations were made on 280 cases in iron-base solutions closely related to steelmaking and the agreement between calculation and the available experimental data appears to be at the reasonable level with 90% reliability of agreement in sign. It was also appreciated for the hard sphere term that the product of the difference in the hard sphere diameters between solvent and solute plays a significant role in determining the sign and absolute values of the interaction parameters.

Key words : interaction parameter ; iron-base solutions ; thermodynamics ; chemical potential ; liquid alloys.

## 1. 緒 言

種々の熱力学的性質のなかで相互作用パラメーターは多成分金属溶液を扱う際有用であり、とくに製鋼基礎反応に密接に関係する溶鉄中の微量共存元素の活量を検討する冶金学的実用研究の解析に重要な情報である。これまでに溶融鉄合金を中心に多くの系について相互作用パラメーターの実測が報告され<sup>1)</sup>、得られた実験結果は成分元素の原子番号あるいは成分元素が形成する化合物の標準生成エネルギーなどを用いて整理し、幾つかの有効な相関関係が提案され利用されてきた<sup>2)</sup>。しかし多成分金属溶液の組合せはほぼ無限にあることから相互作用パラメーターを成分元素の基礎物理量から算出するような理論的取扱いが不可欠であるが、擬化学平衡模型に基づく報告<sup>3)</sup>あるいは正則溶体模型に基づく報告<sup>4)</sup>などと極めて限られている現状である。一方多くの金属溶液の構造の基本的な特徴は、剛体球模型<sup>5)6)</sup>によりかなり良く記述できること<sup>7)</sup>に基づいて剛体球模型と

Pseudopotential<sup>8)9)</sup>を組み合わせた理論を応用し溶融金属や合金の諸性質の議論が試みられ、エントロピー<sup>10)</sup>あるいは相分離<sup>11)</sup>などの記述に成功している。

このような観点から、著者らは剛体球模型と Pseudopotential による自由エネルギーを基礎に、多成分金属溶液における相互作用パラメーターの理論式を提案し、幾つかの応用例を報告した<sup>12)</sup>。その結果を要約すると、次のとおりである。

鉄などに比べ単純な電子構造をもつ Pb や In 等の非鉄金属中の相互作用パラメーターに関する実測データは、鉄合金溶液に比べ極めて少ない。しかし実測値が報告されている Pb, Sn, Inなどを溶媒とする 23 例について相互作用パラメーターの推算を試みた結果、計算値と実測値の符号の一致は 90% 以上であり、絶対値もかなり良く一致することが確認された。これは Pb 中の Sn や Bi などのように基礎物理量が比較的類似している場合剛体球模型あるいは Pseudopotential に基づく相互作用パラメーターの理論式を応用するのに適している

American Society for Metals, Symposium (1986 年 2 月) にて一部発表  
昭和 62 年 10 月 1 日受付 (Received Oct. 1, 1987)

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

\*<sup>2</sup> 東北大学選鉱製錬研究所 (現:ユニチカ(株)) (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University, Now UNITIKA Ltd.)

ことに起因する。一方、Fe や Co などの鉄族金属は不完全な d 殻という特異な電子構造をもつがゆえに、単純金属と同様、イオンのポテンシャルが十分弱いとして扱うことは難しく、一般に Pseudopotential 法の適用は不向きであると考えられてきた。しかし遷移金属への適用の可能性を示す研究報告もあるので<sup>13)14)</sup>、これらの指摘を参考に鉄合金溶液 60 例についても予備的な応用が試みられ、比較的良好な結果が確認された。

本研究ではこれらの結果を踏まえて、剛体球模型および Pseudopotential に基づく新しい理論式を用い鉄合金溶液の相互作用パラメーター 280 例を系統的に算出し、実験データとの比較検討を実施したので、報告する。

## 2. 相互作用パラメーターの理論式

よく知られているように相互作用パラメーターは対象となる成分の化学ポテンシャルの濃度微分に相当し、さらに化学ポテンシャルは対象となる系の自由エネルギーの濃度微分として与えられる。液体論あるいは金属電子論を応用した金属ならびに合金溶液の熱力学的性質についてこれまでに報告されている理論的研究成果を踏まえ<sup>9)</sup>、本研究では剛体球模型<sup>10)</sup>ならびに Pseudopotential<sup>8)</sup>によつて記述した合金溶液系の自由エネルギーを出発点とした相互作用パラメーターの理論式<sup>12)</sup>を採用した。

本研究で対象とするような合金溶液の Gibbs の自由エネルギー  $G$  は、系の圧力を  $P$  ならびに体積を  $V$  とし、YOUNG<sup>10)</sup>の記述に準拠すれば次式で与えられる。

$$G = F_{ns} + F_{ps} + PV \dots\dots\dots (1)$$

ここで  $F_{ns}$  は溶液中のイオンを剛体球とみなした場合の HELMHOLTZ の自由エネルギー(イオンの配置によるエントロピーを含む)、 $F_{ps}$  はイオンの配置によるエントロピーの寄与を削除したイオンと電子の HELMHOLTZ の自由エネルギーに相当する。 $F_{ps}$  についてはこれまで種々の記述法が使用されているが<sup>8)9)</sup>、金属電子論で一般に用いられている 2 次の摂動まで考慮した Pseudopotential を採用すれば、電子ガスのエネルギー、電子-イオン間の 1 次ならびに 2 次の相互作用エネルギー、Madelung エネルギーおよび電子ガスのエントロピーの和として表すことができる。なお、金属溶液などの凝縮系では自由エネルギーに及ぼす圧力変化の影響は、通常省略できる程度に小さい。

一方、無限希薄溶液における相互作用パラメーター(相互作用母係数) $\epsilon_1^2$  は、よく知られている WAGNER の方法<sup>15)</sup>に従い、イオン 1 個あたりの化学ポテンシャルを  $\mu$ 、モル分率の濃度を  $c$  で表せば、次式で与えられる。

$$\epsilon_1^2 = \lim_{c_0 \rightarrow 1} \left[ \frac{\partial}{\partial c_2} \left( \frac{\mu_1}{k_B T} \right) \right] \dots\dots\dots (2)$$

$$\mu_1 = \left( \frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{P, T, n_j (j \neq 1)} \dots\dots\dots (3)$$

したがつて相互作用パラメーターの理論式は、剛体球模型ならびに Pseudopotential によつて記述した合金溶液系の自由エネルギーを出発点とした化学ポテンシャルを用い、 $P, T, c_l (l \neq 0, 2)$ 一定のもとで  $c_2$  について偏微分し、 $c_0 \rightarrow 1$  の極限值を求めればよい<sup>16)</sup>。

この手順の詳細は前報<sup>12)</sup>に報告済みであるから、ここでは主要点のみを以下に概括する。ただし、相互作用パラメーターの理論式を導出する際、つぎの仮定を設定している。

(1) 電子ガスのフェルミ波数ベクトル  $k_F$  は、本研究で対象とする合金組成において一定である。

(2) 成分ペアの部分構造因子  $a_{ij}(q)$  は、本研究で対象とする合金組成において一定である。

(3) 成分元素の剛体球直径ならびに部分モル体積は、本研究で対象とする合金組成において一定である。

(1) のフェルミ波数ベクトル一定という仮定は、本研究の対象が溶媒と第 1 の溶質成分との合金に第 2 の溶質成分を微量添加(通常 1% 程度)した場合を扱う相互作用パラメーターであることから、FRIEDEL<sup>17)</sup>の希薄合金の取扱いと同等に十分良い近似と考えられる。また(2)および(3)の仮定とも、本研究の対象である溶質成分濃度が希薄で限られた組成範囲については、特殊な挙動が観測される水銀合金<sup>9)18)</sup>を除けば十分成立すると考えられる。なお(2)については、HOSHINO<sup>19)</sup>により 3 元系融体の構造因子について剛体球模型による解析解が与えられているので、この解析解を用い鉄合金溶液についても検討し、本研究で対象とするような微小な組成変化の領域における部分構造因子  $a_{ij}(q)$  の組成依存性は、無視してよいことを確認した。

前報<sup>12)20)</sup>に詳述した手順に従えば、剛体球模型による相互作用パラメーター  $\epsilon_1^2(hs)$  は次式で与えられる。

$$\epsilon_1^2(hs) = (1-m)(1-n) + tE_1 + t^2E_2 + 3t^3E_3 + 9t^4E_4 \dots\dots\dots (4)$$

ここで

$$\begin{aligned} E_1 &= (1-n)(\alpha_2^3 - m) + (1-m)(\alpha_1^3 - n) \\ &\quad + 3(\alpha_2^2 - m)(\alpha_1 - n) + 3(\alpha_2 - m)(\alpha_1^2 - n) \\ E_2 &= (\alpha_2^3 - m)(\alpha_1^3 - n) + 9(\alpha_2^2 - m)(\alpha_1^2 - n) \\ &\quad + 3(\alpha_1 + \alpha_1^2 - 2n)(\alpha_2^3 - m) \\ &\quad + 3(\alpha_2 + \alpha_2^2 - 2m)(\alpha_1^3 - n) \\ E_3 &= (\alpha_2^3 - m)(\alpha_1^3 - n) + 3(\alpha_2^3 - m)(\alpha_1^2 - n) \\ &\quad + 3(\alpha_2^2 - m)(\alpha_1^3 - n) \end{aligned}$$

$$E_4 = (\alpha_2^3 - m)(\alpha_1^3 - n) \dots\dots\dots (5)$$

$$\alpha_1 = \sigma_1 / \sigma_0, \quad \alpha_2 = \sigma_2 / \sigma_0, \quad n = V_1 / V_0, \\ m = V_2 / V_0 \dots\dots\dots (6)$$

$$t = \eta_0 / (1 - \eta_0) \quad \eta_i = \frac{\pi}{6} \rho \sum_i c_i \sigma_i^3 \dots\dots\dots (7)$$

ここで  $\rho$  は平均原子数密度,  $\sigma_i$  は  $i$  成分の剛体球直径,  $\eta_0$  は溶媒 0 の純粋状態における充填率である.

一方, Pseudopotential による相互作用パラメーター  $\epsilon_1^2(ps)$  はイオン 1 個あたりの部分モル溶解熱を用い, 次式で与えられる.

$$\epsilon_1^2(ps) = \frac{1}{k_B T} \left[ \left( \frac{V_1}{V_0} \right) \Delta \bar{H}_2^\infty(\text{in } 1) - \left( \frac{V_2}{V_0} \right) \Delta \bar{H}_1^\infty(\text{in } 0) \right. \\ \left. - \left( \frac{V_1}{V_0} \right) \Delta \bar{H}_2^\infty(\text{in } 0) \right] \dots\dots\dots (8)$$

なお  $\epsilon_1^2(ps)$  は本来, 成分元素の価電子数, イオン殻 (Pseudopotential の Fourier 成分) や遮蔽関数などの基礎物理量の関数として理論式が導出されている. しかし, これまでの研究結果から Pseudopotential 法は非常に有効な方法ではあるが, 種々提案されているイオン殻や遮蔽関数の選択に結果が依存するなど不確定な問題が残っていることも明らかになっている<sup>9)10)</sup>. 本研究は Pseudopotential 法における種々のパラメーターの選択の是非を扱うことが目的ではないこと, ならびに無限希薄における部分モル溶解熱  $\Delta \bar{H}_B^\infty(\text{in } A)$  の値については, 汎用性があり, かつその有効性が鉄などの遷移金属合金についても確認されている MIEDEMA の方法<sup>21)22)</sup> により種々の合金系に関する系統的な値が表として既知であることを踏まえ, ここでは部分モル溶解熱が Pseudopotential により類似の式で表されること<sup>8)9)</sup> を利用した (8) 式を採用した. (8) 式は前報<sup>12)</sup> で示したように, 厳密に言えば近似式であるが Pseudopotential 法における種々のパラメーターの選択に伴う煩雑を避け, 相互作用パラメーター  $\epsilon_1^2(ps)$  の具体的な値を比較的容易に算出できる利点を有する.

以上の結果より剛体球模型ならびに Pseudopotential によつて記述した合金溶液系の自由エネルギーを出発点とした相互作用パラメーターの理論式は次式のように (4) および (8) 式の和として与えられる.

$$\epsilon_1^2 = \epsilon_1^2(hs) + \epsilon_1^2(ps) \dots\dots\dots (9)$$

もちろん, 前報<sup>12)</sup> に示したとおり (4) および (8) 式の和で表される相互作用パラメーター  $\epsilon_1^2$  について, 多成分溶液の熱力学における周知の関係, 成分 1 と成分 2 の交換性,  $\epsilon_1^2 = \epsilon_2^1$  が成立する.

### 3. 剛体球模型による相互作用パラメーター $\epsilon_1^2(hs)$ の一般的特徴

熔融金属の剛体球直径は金属イオンの電荷を不完全ではあるが遮蔽するように集まっている電子雲を含む, いわば有効剛体球直径<sup>7)9)</sup> に相当するので, 熔融金属の剛体球直径のユニークな導出法は現在までのところ確立されていない. そこで本研究では大部分の金属元素については系統的に実施された回折実験データ<sup>7)23)</sup> をもとに干渉関数を最もよく再現し得る充填率  $\eta$  を求め, 実測密度から (7) 式を用いて剛体球直径を算出し解析に使用した. なお溶融状態の回折実験データが報告されていない Mo や Ta などの高融点金属については, 気相急冷法などにより作製した非晶質状態における回折実験データから求めた値<sup>24)</sup> を利用した. この方法により決定した剛体球直径ならびに原子容の値を Table 1 に一括して示す.

一方融点近傍における金属融体の構造は 1 成分系, 2 成分系をとわず充填率  $\eta$  を 0.45 と考えた場合の剛体球模型でかなりよく記述できることを参考にすれば<sup>5)6)</sup>, 熔融金属の剛体球直径  $\sigma$  と原子容  $V$  の間には,  $\rho = 1/V$  だから  $V = \pi \sigma^3 / (6 \times 0.45) = 1.164 \sigma^3$  が成立する. この関係を利用すれば剛体球模型による相互作用パラメーター  $\epsilon_1^2(hs)$  は,  $\eta = 0.45$  の場合について次式で与えられる.

$$\epsilon_1^2(hs) \propto (1 - \alpha_1)(1 - \alpha_2)[(1 + \alpha_1 + \alpha_1^2) \\ (1 + \alpha_2 + \alpha_2^2) + 2.45 \alpha_1 \alpha_2 (\alpha_1 + \alpha_2 + 2\alpha_1 \alpha_2) \\ + 6.02 \alpha_1^2 \alpha_2^2] \dots\dots\dots (10)$$

この (10) 式で与えられる関係を利用して剛体球模型による相互作用パラメーター  $\epsilon_1^2(hs)$  の一般的特徴を検討す

Table 1. Hard sphere diameter and its atomic volume of several elements in liquid iron for the present calculation.

Element	$\sigma$ (nm)	$V$ (nm <sup>3</sup> )	Element	$\sigma$ (nm)	$V$ (nm <sup>3</sup> )
H	0.224	$3.31 \times 10^{-3}$	Mo	0.244	$16.8 \times 10^{-3}$
B	0.137	2.99	Pd	0.245	16.3
C	0.136	2.95	Ag	0.255	19.3
N	0.130	2.55	Cd	0.272	23.5
Mg	0.284	26.1	In	0.286	27.1
Al	0.253	18.9	Sn	0.286	28.4
Si	0.220	12.3	Sb	0.288	31.2
P	0.190	7.81	La	0.314	37.7
Ti	0.253	19.2	Ce	0.313	38.2
V	0.237	15.8	Nd	0.300	33.6
Cr	0.225	13.8	Lu	0.296	30.7
Mn	0.233	15.3	Hf	0.294	29.4
Fe	0.225	13.2	Ta	0.262	20.8
Co	0.224	12.7	W	0.248	17.7
Ni	0.221	12.6	Re	0.241	16.2
Cu	0.225	13.2	Ir	0.239	15.8
Zn	0.240	15.7	Pt	0.247	16.8
Ga	0.250	19.0	Au	0.256	19.0
Ge	0.351	21.7	Pb	0.305	32.3
Zr	0.278	24.9	Bi	0.298	34.6
Nb	0.257	19.7	—	—	—

ると、以下のとおりである。

溶媒と溶質成分の剛体球直径比  $\alpha_1$  および  $\alpha_2$  とともに正の値であるから、 $\epsilon_1^2(hs)$  の符号は(10)式より明らかのように  $(1-\alpha_1)(1-\alpha_2)$  の符号に一致する。つまり  $\epsilon_1^2(hs)$  の符号は溶質成分との剛体球直径の差に対応する量  $(\sigma_0 - \sigma_1)(\sigma_0 - \sigma_2)$  の増減に従うことがわかる。ただし、ここで議論した剛体球模型のみによる相互作用パラメーターは、二体力の斥力部分のエネルギーに係わる量を含んではいるが、二体力の引力部分のエネルギーに係わる量は十分反映していない点を留意すべきである。

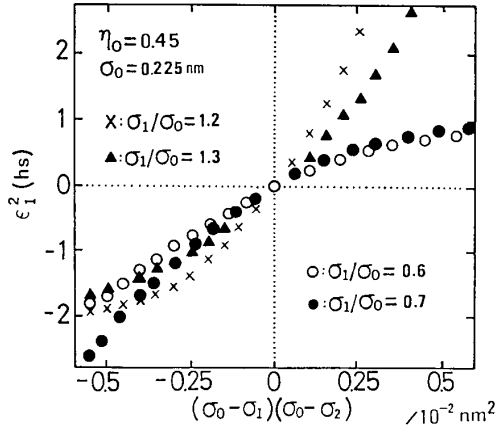


Fig. 1. Relationships between the interaction parameter  $\epsilon_1^2(hs)$  by the hard sphere model and the quantity of  $(\sigma_0 - \sigma_1)(\sigma_0 - \sigma_2)$  with different hard sphere diameters.

$-\sigma_1)(\sigma_0 - \sigma_2)$  によつて決定されることを示唆している。一例として溶媒の直径に鉄の場合  $\sigma_0 = 0.225$  nm を採用し、 $\alpha_1 = \sigma_1/\sigma_0$  の値を 0.6 および 0.7 ならびに 1.2 および 1.3 とした場合の 4 種類について検討した  $\epsilon_1^2(hs)$  の  $(\sigma_0 - \sigma_1)(\sigma_0 - \sigma_2)$  依存性を Fig. 1 に示す。これらの結果より  $\epsilon_1^2(hs)$  は符号ばかりでなく、その絶対値も溶媒成分と溶質成分との剛体球直径の差に対応する量  $(\sigma_0 - \sigma_1)(\sigma_0 - \sigma_2)$  の増減に従うことがわかる。ただし、ここで議論した剛体球模型のみによる相互作用パラメーターは、二体力の斥力部分のエネルギーに係わる量を含んではいるが、二体力の引力部分のエネルギーに係わる量は十分反映していない点を留意すべきである。

#### 4. 解析結果ならびに考察

まず X 線回折実験により融体構造が剛体球模型で比較的良好に記述できることが報告されている<sup>7)23)</sup> Fe-Mn, Fe-Cr ならびに Fe-Si 系を選び、鉄中の Mn, Cr および Si の相互作用パラメーターについて、各合金とも 40 例の解析を試みた。また鉄鋼製錬に関連が深いばかりでなく、近年磁性材料として注目を集めている非晶質金

Table 2. Comparison of the theoretical interaction parameters of  $\epsilon_{Mn}^j$ ,  $\epsilon_{Cr}^j$  and  $\epsilon_{Si}^j$  in liquid iron at 1873 K by the present theory with the experimental values<sup>1)</sup>.

<i>j</i>	$\epsilon_{Mn}^j(hs)$	$\epsilon_{Mn}^j(ps)$	$\epsilon_{Mn}^j(cal)$	$\epsilon_{Mn}^j(exp)$	$\epsilon_{Cr}^j(hs)$	$\epsilon_{Cr}^j(ps)$	$\epsilon_{Cr}^j(cal)$	$\epsilon_{Cr}^j(exp)$	$\epsilon_{Si}^j(hs)$	$\epsilon_{Si}^j(ps)$	$\epsilon_{Si}^j(cal)$	$\epsilon_{Si}^j(exp)$
H	-2.2	-2.0	-4.2	-0.44	-2.1	-0.44	-2.5	-0.43	0.61	4.8	5.4	3.6
B	-0.44	-1.3	-1.7	-0.89	-0.24	-1.1	-1.3	-1.4	0.10	7.3	7.4	9.5
C	-0.42	-1.4	-1.8	-1.9	-0.22	-1.2	-1.4	-4.9	0.13	7.3	7.4	9.8
N	-0.44	-7.1	-7.5	-4.5	-0.24	-3.8	-4.1	-9.8	0.12	6.4	6.6	6.1
Mg	0.82	-2.5	-1.7	—	0.47	2.7	3.2	—	-0.21	2.5	2.3	—
Al	0.39	-2.8	-2.4	—	0.20	0.89	1.1	—	-0.1	9.2	9.1	7.0
Si	-0.063	-0.90	-0.96	-3.3	-0.034	0.54	0.51	0.034	0.019	9.0	9.0	12
P	-0.31	-4.9	-5.2	-7.2	-0.16	-2.2	-2.4	-3.8	0.090	11	11	12
Ti	0.41	2.8	3.2	-9.7*	0.23	-3.3	-3.1	—	-0.12	-1.3	-1.5	240
V	0.19	2.0	2.2	1.3	0.10	1.9	2.0	2.6	-0.059	0.24	0.18	5.3
Cr	0.11	1.1	1.2	0.90	0.061	0.81	0.87	0.0048	-0.034	0.54	0.51	0.034
Mn	0.21	-0.15	0.06	0.016	0.11	1.1	1.2	0.90	-0.063	-0.90	-0.96	-3.3
Co	-0.10	-1.4	-1.5	-0.93	-0.044	-0.64	-0.68	-4.6	0.025	0.087	0.11	—
Ni	-0.030	-2.0	-2.0	-1.8	-0.010	-0.97	-0.98	-0.0027	0.006	-0.13	-0.12	1.2
Cu	0.12	-3.3	-3.2	—	0.002	-0.017	-0.015	3.9	-0.001	6.1	6.1	3.6
Zn	0.10	-3.2	-3.1	—	0.059	0.79	0.85	—	-0.21	2.5	2.3	—
Ga	0.51	-3.9	-3.4	—	0.30	0.89	1.2	—	-0.13	7.3	7.1	—
Ge	-3.5	-5.3	-8.9	—	-2.1	-0.24	-2.3	—	0.89	9.4	10	—
Zr	0.80	3.0	3.8	3.0	0.46	4.8	5.3	—	-0.21	-1.7	-2.0	—
Nb	0.43	3.8	4.2	2.1	0.24	3.2	3.4	—	-0.11	1.6	1.5	-0.66
Mo	0.22	2.2	2.4	1.1	0.13	1.2	1.4	0.0047	-0.06	2.1	2.1	—
Pd	0.077	-6.2	-6.1	—	0.042	-2.6	-2.6	—	-0.021	-2.3	-2.3	—
Ag	1.4	-5.3	-3.9	—	0.79	0.026	0.82	-2.1	-0.35	-1.2	-1.5	—
Cd	0.72	-5.0	-4.3	—	0.41	1.0	1.4	—	-0.19	4.9	4.7	—
In	0.96	-6.2	-5.3	—	0.55	1.3	1.9	—	-0.25	6.1	5.8	—
Sn	1.3	-7.1	-5.8	—	0.72	0.63	1.3	3.3	-0.32	8.8	8.5	7.1
Sb	1.8	-8.9	-7.1	—	1.0	-0.30	0.73	—	-0.46	11	10	—
La	2.1	-1.2	0.91	63	1.2	6.2	7.4	—	-0.53	-4.8	-5.3	—
Ce	2.2	-0.86	1.4	21	1.3	6.1	7.4	—	-0.57	-4.0	-4.5	—
Nd	1.8	-0.54	1.3	—	1.0	5.9	6.9	—	-0.46	-6.6	-7.0	—
Lu	1.3	0.52	1.9	—	0.76	5.6	6.4	—	-0.34	-4.7	-5.0	—
Hf	1.1	2.7	3.8	3.4	0.65	4.5	5.1	—	-0.29	0.61	0.32	—
Ta	0.49	3.6	4.1	0.38	0.28	3.1	3.4	—	-0.13	1.7	1.6	27
W	0.29	2.0	2.3	3.1	0.17	0.78	0.95	—	-0.076	3.0	2.9	—
Re	0.18	-0.15	0.031	—	0.10	-1.5	-1.4	—	-0.048	2.6	2.6	—
Ir	0.16	-3.2	-3.0	—	0.91	-2.2	-2.1	—	-0.041	1.6	1.5	—
Pt	0.12	-5.3	-5.2	—	0.069	-3.0	-2.9	—	-0.033	0.39	0.35	—
Au	0.31	-6.9	-6.6	—	0.17	-2.1	-1.9	—	-0.08	1.3	1.2	—
Pb	1.3	-9.2	-8.0	-5.2	0.74	0.47	1.2	4.4	-0.33	6.7	6.4	6.1
Bi	2.1	-9.8	-7.7	—	1.2	0.34	1.6	—	-0.54	8.5	8.0	—

\*  $\epsilon_{Mn}^j(exp) = 3.9$  (ref. 28)

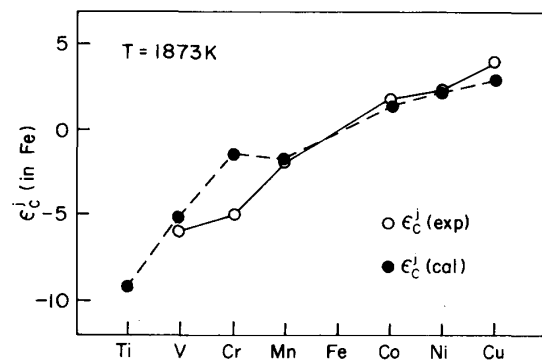
Table 3. Comparison of the theoretical interaction parameters of  $\epsilon_p^i$ ,  $\epsilon_c^i$  and  $\epsilon_N^i$  in liquid iron at 1873 K by the present theory with the experimental values<sup>1)</sup>.

<i>j</i>	$\epsilon_p^i$ (hs)	$\epsilon_p^i$ (ps)	$\epsilon_p^i$ (cal)	$\epsilon_p^i$ (exp)	$\epsilon_c^i$ (hs)	$\epsilon_c^i$ (ps)	$\epsilon_c^i$ (cal)	$\epsilon_c^i$ (exp)	$\epsilon_N^i$ (hs)	$\epsilon_N^i$ (ps)	$\epsilon_N^i$ (cal)	$\epsilon_N^i$ (exp)
H	2.9	5.1	8.0	2.4	3.9	1.6	5.5	3.8	1.0	3.3	4.3	2.3
B	0.65	5.5	6.1	1.5	0.88	2.7	3.6	12	1.0	2.9	3.9	5.0
C	0.65	4.2	4.9	7.0	0.65	0.79	1.4	13	1.0	5.6	6.6	7.2
N	0.67	9.5	10	8.0	1.0	5.6	6.7	7.2	1.1	1.1	2.2	0.75
Mg	-1.1	1.7	0.55	—	-1.6	5.3	3.7	8.2	-1.6	-12	-13	—
Al	-0.53	10	9.9	4.7	-0.76	7.4	6.7	5.3	-0.78	0.86	0.081	1.6
Si	0.090	11	11	12	0.13	7.3	7.4	9.7	0.12	6.4	6.6	6.1
P	0.45	12	12	7.3	0.64	4.2	4.9	7.0	0.67	9.5	10	8.0
Ti	-0.60	-18	-19	-7.2	-0.85	-8.5	-9.4	-31*	-0.90	-21	-22	-118
V	-0.29	-7.3	-7.6	-4.9	-0.40	-4.6	-5.0	-6.1	-0.43	-11	-11	-26
Cr	-0.16	-2.2	-2.4	-3.8	-0.22	-1.2	-1.4	-4.9	-0.24	-3.8	-4.1	-9.8
Mn	-0.31	-4.9	-5.2	-7.2	-0.42	-1.4	-1.8	-1.9	-0.44	-7.1	-7.5	-4.5
Co	0.12	1.0	1.1	0.92	0.16	1.3	1.5	1.8	0.15	1.9	2.1	2.9
Ni	0.030	1.8	1.8	0.68	0.046	2.2	2.2	2.4	0.050	3.0	3.0	1.6
Cu	-0.005	2.8	2.8	-9.3	-0.007	4.0	4.0	4.0	0	-2.2	-2.2	2.2
Zn	-0.15	7.3	7.2	—	-0.22	6.3	6.0	—	-0.23	-0.20	-0.43	—
Ga	-0.70	10	9.5	—	-0.98	8.2	7.2	—	-0.99	0.33	-0.66	—
Ge	4.6	20	24	—	6.0	13	19	2.3	6.0	10	16	—
Zr	-1.1	-27	-28	—	-1.5	-13	-15	—	-1.6	-36	-37	-236
Nb	-0.59	-12	-13	-5.3	-0.84	-8.0	-8.9	-23	-0.86	-18	-19	-27
Mo	-0.31	-2.3	-2.7	-0.32	-0.44	-2.5	-3.0	-6.1	-0.45	-4.4	-4.9	-5.1
Pd	-0.12	3.1	3.0	—	-0.19	4.9	4.7	—	-0.19	6.7	6.5	—
Ag	-1.8	5.1	3.3	—	-2.4	6.6	4.2	12	-2.5	-2.3	-4.7	—
Cd	-0.99	12	11	—	-1.4	11	9.7	—	-1.4	0.72	-0.70	—
In	-1.3	15	13	—	-1.9	14	12	—	-1.9	0.19	-1.7	—
Sn	-1.7	18	17	5.0	-2.4	16	13	9.7	-2.4	4.0	1.6	2.3
Sb	-2.4	25	23	—	-3.3	20	17	6.2	-3.4	10	6.9	3.2
La	-2.8	-31	-34	—	-3.9	-10	-14	-59	-4.0	-48	-52	-515
Ce	-3.0	-32	-35	—	-4.2	-10	-15	-59	-4.2	-49	-54	-515
Nd	-2.4	-28	-31	—	-3.4	-9.8	-13	—	-3.5	-44	-47	—
Lu	-1.8	-27	-29	—	-2.5	-10	-13	—	-2.6	-41	-44	—
Hf	-1.5	-29	-31	—	-2.2	-15	-17	—	-2.2	-38	-41	-280
Ta	-0.68	-13	-14	—	-0.97	-8.3	-9.2	—	-0.99	-19	-20	-39
W	-0.40	-0.34	-0.74	-20	-0.57	-1.7	-2.2	-6.5	-0.59	-1.8	-2.4	-3.8
Re	-0.26	3.6	3.4	—	-0.37	1.9	1.5	—	-0.38	4.7	4.3	—
Ir	-0.22	5.3	5.1	—	-0.32	4.2	3.9	—	-0.32	8.8	8.5	—
Pt	-0.18	5.4	5.2	—	-0.27	5.0	4.8	—	-0.28	10	9.8	—
Au	-0.43	10	9.6	—	-0.62	8.8	8.1	—	-0.64	8.1	7.4	—
Pb	-1.7	23	22	6.7	-2.5	21	18	5.7	-2.5	6.8	4.3	—
Bi	-2.8	27	24	—	-3.9	23	19	—	-4.0	8.5	4.5	—

\* taken from ref. 29

属<sup>25)</sup>の構成元素でもある非金属元素 P, C, N および B についても同様の解析を行った。得られた 280 例の解析結果を Table 2~4 に示す。ただし Table 2 と 3 の中で Ti~Cu の 3d 金属, C, Si および P に関する相互作用パラメーター 50 例については, 前報<sup>12)</sup>の再記である。なお多成分金属溶液における各成分元素の剛体球直径は鉄, 非鉄合金系を問わず現在のところ正確に求められている例は皆無であるから, 金属元素については回折実験を基に一成分子系について求められている Table 1 の値<sup>7)23)</sup>を解析に利用した。一方鉄中の非金属元素 C, Si, P および B の原子容ならびに剛体球直径は, 融体および非晶質合金の X 線回折実験<sup>23)24)</sup>により報告されているデータに基づいて有効剛体球直径を求め,  $V_i/V_{Fe} = (\sigma_i/\sigma_{Fe})^3$  の関係式から各原子容を算出した。また鉄中の窒素および水素の有効剛体球直径については Fe<sub>4</sub>N ( $\epsilon$  相)の構造より得られるデータ<sup>26)</sup>ならびに水素溶解度の解析に利用された値<sup>27)</sup>を採用した。

Table 2~4 の結果より鉄合金溶液における相互作用パラメーターについて本研究における計算値  $\epsilon_i^j$ (cal) は報告されている 131 例の実測データ  $\epsilon_i^j$ (exp) と符号が



● : Calculated values ○ : Experimental values  
Fig. 2. Interaction parameters of carbon  $\epsilon_C^i$  in liquid iron at 1873 K for 3d transition metals.

90% 以上一致し, 絶対値もかなり良く説明できる。このことは鉄鋼製錬の基礎研究としてしばしば用いられる原子番号依存性について整理した Fig. 2 の  $\epsilon_C^i$  あるいは Fig. 3 の  $\epsilon_N^i$  の例からも明白である。なおこの従来から指摘されている「鉄合金溶液における相互作用パラメーターが大なり小なり原子番号依存性を示すこと」に

ついて、つぎの点を示唆できる。

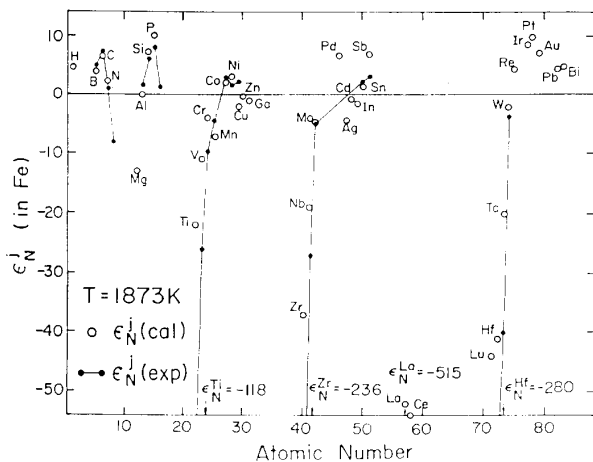
Table 2~4 からも明らかのように、Mn や Cr などの金属元素に関する相互作用パラメーターに比べ、C や P などの非金属元素に関する相互作用パラメーターの場

Table 4. Comparison of the theoretical interaction parameters of  $\epsilon_b^j$  in liquid iron at 1873 K by the present theory with the experimental values<sup>1)</sup>.

j	$\epsilon_b^j$ (hs)	$\epsilon_b^j$ (ps)	$\epsilon_b^j$ (cal)	$\epsilon_b^j$ (exp)
H	3.9	3.0	7.0	3.4
B	0.63	1.8	2.4	2.5
C	0.88	2.7	3.6	12
N	1.0	2.9	3.9	5.0
Mg	-1.6	9.5	7.9	---
Al	-0.77	9.5	8.7	---
Si	0.10	7.3	7.4	9.5
P	0.65	5.5	6.1	1.5
Ti	-0.76	-6.7	-7.5	---
V	-0.37	-3.2	-3.6	---
Cr	-0.24	-1.1	-1.3	-1.4
Mn	-0.44	1.3	1.7	-0.89
Co	0.13	0.40	0.53	---
Ni	0.042	0.52	0.56	0.12
Cu	0	3.7	3.7	---
Zn	-0.22	8.1	7.8	---
Ga	-1.0	10	9.5	---
Ge	6.0	14	20	---
Zr	-1.6	-11	-13	---
Nb	-0.85	-5.6	-6.6	---
Mo	-0.44	-1.1	-1.5	---
Pd	-0.19	1.5	1.3	---
Ag	-2.5	8.7	6.3	---
Cd	-1.4	14	13	---
In	-1.9	18	16	---
Sn	-2.4	19	17	---
Sb	-3.4	23	20	---
La	-3.9	-4.9	-8.8	---
Ce	-4.2	-5.5	-9.7	---
Nd	-3.4	-5.3	-8.7	---
Lu	-2.6	-6.7	-9.2	---
Hf	-2.2	-12	-14	---
Ta	-0.98	-6.0	-7.0	---
W	-0.58	-0.31	-0.89	---
Re	-0.37	1.1	0.75	---
Ir	-0.32	1.3	0.93	---
Pt	-0.27	1.1	0.85	---
Au	-0.63	7.5	6.9	---
Pb	-2.5	25	22	---
Bi	-4.0	28	23	---

合、相互作用パラメーターに対するエネルギー項  $\epsilon_1^2(ps)$  の寄与が支配的である。しかし剛体球直径などの基礎物理量から算出した本研究における系統的な計算結果において、剛体球項  $\epsilon_1^2(hs)$  ならびにエネルギー項  $\epsilon_1^2(ps)$  の双方とも周期律表の同一周期内ではある程度の原子番号依存性が認められる。したがって、従来鉄合金溶液の相互作用パラメーターの実測データの整理に利用されてきた、原子番号依存性の妥当性が本研究結果より理論的にも支持され、同時にその物理的背景として、「周期律表の同一周期内の電子構造変化」を示唆することができる。すなわち、周期律表の同一周期内の元素は第3周期はアルゴン殻、第4周期はクリプトン殻のように基本的に共通の電子殻構造に立脚し、電子の充填は原子番号に従ってほぼ規則的に変わるので、その変化に対応して寸法因子あるいは他の元素との結合エネルギーがある程度の原子番号依存性を持つ。このような物理的背景が、これまでしばしば利用されてきた鉄合金溶液の相互作用パラメーターの原子番号依存性の妥当性を支持する要因の一つと考えられる。

一方、Table 2~4 の結果は非鉄合金溶液の場合<sup>12)</sup> と比べると絶対値の一致は必ずしも十分ではない。これは単純な電子構造をもつ Al や Pb などの非鉄金属を対象に Pseudopotential を用いて導出された理論式(8)を、不完全な d 殻という特異な電子構造をもつ遷移金属に拡張して適用したことから、むしろ当然かもしれない。したがって遷移金属を含む多成分金属溶液の相互作用パラメーターについて二体力の引力部分のエネルギーからの寄与する詳細に議論することは今後の課題である。しかし相互作用パラメーターの測定上の精度を考えると、著者らはむしろ Table 2~4 に与えられた計算値  $\epsilon_1^2(cal)$  と実測値  $\epsilon_1^2(exp)$  との差はそれほど大きくないと考える。また符号が 90% 以上も一致していることは基礎物理量に基づく相互作用パラメーターの算出の第一ステップとして、(4)および(8)式を用いた推算を実施することは鉄合金溶液に対しても十分有用性があると思われる。このような例として Table 4 のボロンに関する結果を提示できる。すなわちボロンは鉄鋼製錬のみでなく熱安定性に優れた非晶質合金 Fe-Si-B系<sup>25)</sup> の主成分の一つであり、非晶質合金の設計の面からもボロンに対する各種合金元素の相互作用を検討する必要性が指摘されているが、実測値は極めて限られている現状である。したがって、Fe-B-X系に関する Table 4 の結果は予測値としての役割を果たすものと考えられる。



(○) : Calculated values ● : Experimental values<sup>1)</sup>

Fig. 3. Atomic number dependence of interaction parameters for nitrogen in liquid iron at 1873 K.

## 5. 結 言

多成分金属溶液を伝導電子によつて不完全に遮蔽された剛体球の集合と考え、剛体球模型ならびに Pseudopotential による自由エネルギーをもとに導出された相互作用パラメーターの理論式<sup>12)</sup>、鉄合金溶液 280 例について適用し解析した結果、実測値が報告されている 131 例について 90% 以上の確率で符号が一致し、絶対値の一致もほぼよいことが認められた。したがつて多成分金属溶液の相互作用パラメーターを成分元素の基礎物理量から議論する第 1 ステップとして、本研究において採用した剛体球模型ならびに Pseudopotential に基づく理論式は、鉄合金溶液についても十分有効と考えられる。また、本研究における系統的な計算結果において、周期律表の同一周期内では相互作用パラメーターに係わる剛体球項ならびにエネルギー項の双方とも、ある程度の原子番号依存性を示すことが確認された。したがつて、鉄合金溶液の相互作用パラメーターの実測データの整理にしばしば利用されてきた原子番号依存性の妥当性が、本研究結果より理論的にも支持され、同時にその物理的背景として、「周期律表の同一周期内の電子構造変化」を示唆することができる。ただし本研究で試みた鉄合金溶液の相互作用パラメーターの推算に用いた、多成分金属溶液における各成分元素の剛体球直径あるいは原子容等、理論的計算に必要な基礎物理量の最適値の選択、あるいは原子番号依存性の理論的考察の詳細は今後の課題である。

本研究の一部はユニチカ(株)中央研究所助成金の援助によつた。ここに記して感謝の意を表す。

## 文 献

- 1) 例えば、製鋼反応の推奨平衡値 (改定増補)(日本學術振興会第 19 委員会編) (1984), p. 251
- 2) 例えば、大谷正康: 鉄冶金熱力学 (1971), p. 127, p. 139 [日刊工業]
- 3) 和田春枝, 齋藤恒三: 日本金属学会誌, **25** (1961), p. 159
- 4) C. H. P. LUPIS and J. F. ELLIOTT: Acta Metall., **14** (1966), p. 159
- 5) N. W. ASHCROFT and J. LEKNER: Phys. Rev., **145** (1966), p. 83
- 6) N. W. ASHCROFT and D. C. LANGRETH: Phys. Rev., **159** (1967), p. 500
- 7) 例えば, Y. WASEDA: The Structure of Non-Crystalline Materials (1980), chapter 3 [McGraw-Hill, New York]
- 8) 例えば, W. A. HARRISON: Pseudopotentials in the Theory of Metals (1966)[Benjamin Inc.]
- 9) M. SHIMOJI: Liquid Metals (1977), chapters 1~4 [Academic Press, New York]
- 10) 例えば, W. H. YOUNG: proc. Inter. Conf. on Liquid Metals, Bristol (1976), Inst. phys. (London) Conf. Ser. No. 30 (1977), p. 1
- 11) D. STROUD: Phys. Rev., **B7** (1973), p. 4405
- 12) 上埜修司, 早稲田嘉夫: 日本金属学会誌, **51** (1987), p. 208
- 13) A. O. E. ANIMALU: Phys. Rev., **B8** (1973), p. 3542, p. 3555
- 14) T. ITAMI and M. SHIMOJI: J. Phys. F, Metal Phys., **14** (1984), L15
- 15) C. WAGNER: Thermodynamics of Alloys, Addison-Wesley (1952), p. 51
- 16) 例えば, 松下幸雄, 盛利貞, 不破 祐, 館 充, 森 一美, 瀬川 清: 冶金物理化学 (1970), p. 68 [丸善]
- 17) J. FRIEDEL: Adv. in Phys., **3** (1954), p. 446
- 18) 例えば, N. C. HALDER and C. N. J. WAGNER: Z. Naturforsch., **23a** (1968), p. 992
- 19) K. HOSHINO: J. Phys. F, Metal Phys., **13** (1983), p. 1981
- 20) 上埜修司, 早稲田嘉夫: 日本金属学会誌, **50** (1986), p. 788
- 21) A. R. MIEDEMA: J. Less-Common Metals, **41** (1975), p. 283
- 22) A. R. MIEDEMA, F. R. de BOER and R. BOOM: CALPHAD, **1** (1977), p. 341
- 23) Y. WASEDA: Progr. Mater. Sci., **26** (1981), p. 1
- 24) T. EGAMI and Y. WASEDA: J. Non-Cryst. Solids, **64** (1984), p. 113
- 25) 例えばアルモルファス合金その物性と応用 (増本 健, 深道和明編) (1981) [アグネ]
- 26) W. B. PEARSON: A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, Vol. 2 (1967), p. 984 [Pergamon Press]
- 27) T. EMI and R. D. PEHLKE: Metall. Trans., **1** (1970), p. 2733
- 28) Z. BUZEK: Hutn. Aktuality Recnik., **20** (1979) in Final Report on "Thermodynamic Data for Steelmaking", No. 7820 (1982), p. 298 [Commission of the European Communities, Luxembourg]
- 29) G. SIGWORTH and J. F. ELLIOTT: Met. Sci., **8** (1974), p. 298