固液界面の摩擦に対する界面微細構造の
影響に関する分子動力学解析*芝原 正彦^{*1}, 石田 浩司^{*2}Molecular Dynamics Study on Effect of Surface Structure in
Nanometer Scale on Friction at a Solid-Liquid InterfaceMasahiko SHIBAHARA^{*3} and Koji ISHIDA^{*3} Graduate School of Engineering, Osaka University,
2-1 Yamadaoka, Suita-shi, Osaka, 565-0871 Japan

Effects of various periodic nanometer structures on friction coefficients and behaviors of lubricate liquid molecules were calculated by the classical molecular dynamics simulations. When the wall distance was constant, a friction coefficient decreased and became constant with pressure increase in liquid region. When the wall distance was less than 1.5 nm, a friction coefficient increased under the same pressure condition. A friction coefficient of a surface with periodic linear nanometer structures was less than that of a surface with random nanometer structures. Furthermore, a friction coefficient had a close relationship with the behaviors of liquid molecule and liquid molecules in the region surrounded with a nanostructure and a wall didn't go out even when the upper wall moved.

Key Words: Molecular Dynamics Method, Solid Liquid Interface, Interface Phenomena, Friction

1. 緒 論

境界潤滑とよばれる表面付着分子が支配的な潤滑過程では、潤滑分子膜はわずかに数分子層程度であり、非常に小さな表面粗さが摩擦に影響することが知られている^①。また、近年利用されるようになったマイクロメートルスケールの流動場においては摩擦低減手法がいくつか存在するが、同様の方法では境界潤滑過程では摩擦の低減効果を得ることが出来ないため、新しい摩擦低減方法を開発しなければならない。一方で、これまでに原子・分子スケールの解析によって摩擦や摩擦を理解しようとする研究は行われてきており^②、界面に付着する単分子層の摩擦過程への影響も検討されてきている^③。また、固液潤滑過程の潤滑剤の影響や潤滑剤の物性予測を原子・分子スケールから検討

する研究も行われてきており^{④⑤}、それら過程における固体-液体間の運動量伝搬や熱エネルギー輸送過程に関しても論じられてきている^{⑥⑦}。それらの研究のいくつかは界面微細構造の潤滑過程への影響を論じているが^{⑧⑨}、それらはいずれも界面構造の流体力学的な境界条件への影響を検討したものであり、液体分子が数層程度の場合に数 nm の規則的な界面微細構造によって、分子挙動や摩擦がどのように変化するかという観点からは論じられていない。

このようなことから液体と固体間の潤滑過程において潤滑剤の粘性予測や表面付着層の摩擦特性を原子・分子スケールで試みた研究例はあるが、数 nm の規則的な界面微細構造の流体分子挙動への影響を原子・分子スケールで論じた研究例は少ないといえる。そこで、本研究では、固体と固体が接触するかしないかの距離にある場合、すなわち固体と固体間の間隔が数 nm 程度であり、固体表面に数 nm の規則的な構造が存在する場合に、固体と固体にはさまれた液体分子挙動特性がどのように変化する可能性があるか、また、

* 原稿受付 2006 年 7 月 13 日。

^{*1} 正員, 大阪大学大学院工学研究科(〒565-0871 吹田市山田丘 2-1)。^{*2} 正員, 大阪大学大学院工学研究科 [現: 三菱重工業(株)長崎造船所]。

E-mail: siba@mech.eng.osaka-u.ac.jp

どのように摩擦が変化する可能性があるかに関して分子動力学的に検討を行った。通常、潤滑分子は多原子分子であり、その内部自由度は潤滑過程や摩擦過程に大きな影響を持つ。また、本研究が対象とする界面微細構造と潤滑過程の関係は、界面微細構造と潤滑分子の内部自由度の相関する複雑な現象となることが考えられる。本研究では、潤滑分子としては内部自由度のない単純な分子モデルを採用することにより、潤滑過程における界面微細構造の影響のみを議論することを考えた。

具体的には、本研究では境界潤滑過程あるいは混合潤滑過程をせん断を受ける液体分子層 (1.50 ~ 3.00 nm) としてモデル化して、界面微細構造ならびに界面間隔の摩擦係数への影響に焦点を絞って分子動力学法を用いて解析を行った。また、界面構造の影響としては、これまで界面構造を $\sin$ カーブ状に変化させた例⁹⁸やランダムな構造を形成して検討した例⁹⁹があるが、本研究では、界面構造として直方体構造、矩形孔構造、台形構造、ランダム構造などを考えて、水平方向に周期境界条件を課すことにより、上下壁面間隔が界面構造と同スケールの場合において規則的に並んだ界面構造が摩擦係数へ与える影響について分子動力学解析を用いて調べた結果について報告する。

2. 解析方法

2.1 計算モデル 図1に本研究で用いた完全フラット平面の壁面モデルを示す。上下の壁面はそれぞれ単位セル内に 32×32 個の原子を fcc 構造で三層に配置されている。また、上下の壁面は平行な位置関係にあり、その距離を L と定義した。上下壁面のそれぞれ第二層を一定の温度に速度スケールリングを施すことにより、上下壁面の境界温度一定の条件を実現した。上下壁面間距離 L は 1.50nm ~ 3.00nm まで 0.50nm づつ変化させ、シミュレーションパラメータとした。上下壁面間に液体分子を配置して、液体相が存在するとした。計算系の x 方向及び y 方向は周期境界として無限平板を模擬したため、壁面に微細構造が存在する場合には、その微細構造が周期的に存在する壁面を模擬していることとなる。基本セルの周期間隔は 5.611nm である。

本研究では、壁面微細構造および上下壁面間距離が摩擦係数に及ぼす影響を定性的に理解することを研究の目的としたことから、壁面を構成する原子ならびに液体分子の相互作用の計算には Lennard-Jones⁽¹²⁻⁶⁾ ポテンシャルを用いた。具体的には、固体壁面は鉄原

Fig.1 Calculation model

Table 1 Potential parameters

	Solid-Solid	Solid-Fluid	Fluid-Fluid
σ nm	0.2209	0.4079	0.5949
$\epsilon/10^{-20}$ J	4.00	1.485	0.551

子¹⁰⁰に、液体分子は n -デカン分子¹⁰¹に相当するポテンシャルパラメータを用いた。これらのポテンシャルパラメータの詳細を表1に示す。また液体分子と固体原子間の相互作用を計算するためのポテンシャルパラメータは Lorentz-Berthelot の組み合わせ法則により、Lennard-Jones ポテンシャルパラメータ ϵ に関しては相乗平均として、Lennard-Jones ポテンシャルパラメータ σ に関しては相加平均として求めた。

図2(a)~(e)に本研究で用いた壁面モデルを示す。図2(a)は壁面に微細構造や凸凹が存在しない完全にフラット平面の壁面モデルである。図2(b)は断面の幅 1.40nm、断面の高さ 1.57nm の直方体状の構造が壁面に存在している壁面モデルであり、幅 4.21nm、高さ 1.57nm の溝が存在する壁面モデルとも考えられる。この壁面構造モデルの場合に、上壁面移動方向を(b-1) x 方向、(b-2) y 方向、(b-3) x 軸に対して 45° 方向に変化させることによって、直方体の構造に対する上面の移動方向の影響を調べた。図2(c)は上底が 1.40nm、下底が 2.97nm の台形状の構造が存在する壁面モデルであり、台形状の溝が存在する壁面モデルであるとも考えられる。この壁面モデルの場合に、上壁面を(c-1) y 軸の正方向、(c-2) y 軸の負方向に移動させることにより、壁面構造の移動方向の影響を調べた。図2(d)は縦×横×高さ=4.21nm×4.21nm×1.57nmの直方体孔が壁面に存在する壁面モデルである。図2(e)は壁面に幅がそれぞれ 0.88nm, 0.53nm, 1.05nm のランダムな構造が壁面に付着している場合である。周期境界条件を用いていることから図2(a)~(e)はそれらの構造が周期的に壁面に付着しているモデルとなる。

2.2 計算方法 本研究では、下壁面を固定して、上壁面を 100m/s で水平方向に移動することにより、流体相にせん断を与えた。計算手順としては、まず基本セル内に流体分子を一定の個数配置し、初期条件として目標の壁面間隔よりも十分に離れた距離に上壁面ならびに下壁面を平行に配置する。このときに基本セル内の流体分子の個数を変化させることにより、同一壁面間隔条件において系内の圧力を変化させた。すなわち、一定の壁面間隔の条件で基本セル内の流体分子個数を十数通りに変化させた場合の解析を行うことにより、系内の圧力と摩擦係数の関係を求めた。その後、 50ps 間、上下壁面のそれぞれ第二層が 800K となるようにスケリングを施すと同時に、流体層全体も同一温度となるようにスケリングを施すとする。ここで時間積分のための時間ステップならびに温度スケリングの間隔は 5fs とした。その後、上壁面を目標の上下壁面間隔まで 0.4ns 間に近づけていくとした。上下壁面間隔が一定間隔に達した後、上壁面を固定したまま 50ps 間緩和計算を行った。その後、上壁面に水平方向に一定の移動速度を与えて、上下壁面のそれぞれ第二層の温度を一定に保ちながら 1ns 間計算を行うことにより、諸物理量算出のための初期状態を作成した。その後、さらに 1ns 間の計算を行って、流体分子の挙動の観察ならびに上壁面の摩擦係数などの物理量を数値実験的に算出した。上壁面の摩擦係数の算出には、計算領域の単位セル内の領域で 1ns 間に流体分子から上壁面が受ける垂直方向力 N を数値的に平均するとともに、同時に上壁面が流体分子から水平移動方向に受ける力 F を数値的に平均する。これらの流体分子から上壁面が受ける力に関しては、分子動力学解析において毎ステップ計算される各流体分子と壁面原子間に作用する力の各成分をそれぞれ足し合わせるにより、計算した。このようにして、上壁面に対する摩擦係数 F/N を算出した。したがって、上壁面が流体分子から受ける垂直方向力を単位セル内の上壁面の面積で割ることにより流体相の圧力を算出した。なお、上壁面に加わる力を平均する時間は、試行錯誤的に決定し、 1ns 間の平均で $F, N, F/N$ などが変化しないことを確かめている。このような摩擦係数を評価に用いた理由は、境界潤滑過程では固体潤滑と同様にほぼクーロンの摩擦法則に従うとされているためである^①。

また、図 2(b)~(e)のように壁面に構造が存在する場合に、どのように上下壁面間隔を定義するか問題となる。本研究では、下壁面に存在する構造の上部から上壁面までの距離を上下壁面間隔と定義した。これは、

Fig.2 Surface structural models

この定義における図 2(b)~(e)の壁面モデルの場合の流体相の圧力と摩擦係数の相関が、図 2(a)のフラット面モデルの場合と、上下壁面間隔が十分に大きい場合に

Fig.3 Effects of pressure and surface structural models on friction coefficient: $L=3.0\text{nm}$

Fig.4 Effects of pressure and surface distance on friction coefficient: Case (a)

は相関が一致したためである。例えば、本研究で定義した上下壁面間隔が 3.0nm の場合の図 2 (a) と図 2 (b) の場合の比較を図 3 に示す。ほぼ、図 2 (a) の場合と図 2 (b) の場合の相関は一致していることが分かる。

3. 解析結果

3. 1 壁面間距離ならびに圧力が摩擦係数に及ぼす影響 壁面間距離ならびに圧力が摩擦や流体分子挙動に及ぼす影響を調べるために、図 2 (a) に示す壁面構造がないフラット平面モデルにおいて、上下壁面間距離ならびに流体相圧力が摩擦係数へ与える影響を調べた。その計算結果を図 4 に示す。図 4 の横軸は、上壁面に働く単位面積あたりの垂直方向の力、すなわち流体分子相の圧力であり、縦軸は上壁面の移動方向を正とした場合の摩擦係数である。図 4 より、上下壁面間隔にかかわらず、流体分子相の圧力が上昇するにしたがって、摩擦係数が減少していることがわかる。これは上下壁面間隔一定の条件で比較しているからであり、圧力上昇にともなう上壁面に加わる垂直力の増加と比して、水平に加わる力の増加の割合が小さいために起こる現象と考えられる。しかし、圧力が 4MPa を越えると摩擦係数はほぼ一定となることが分かる。これは、系の圧力が 4MPa を超えると、液体相が上壁面に対しては固体層のようにふるまうようになるた

Fig.5 Effects of pressure and surface distance on friction coefficient: Case (b-1)

Fig.6 Effects of pressure and surface distance on friction coefficient: Case (b-2)

Fig.7 Effects of pressure and surface distance on friction coefficient: Case (b-3)

めに、摩擦係数が一定値に近づいているのではないかと考えられる。

また、上下壁面間隔が 2.00nm , 2.50nm , 3.00nm の場合には、同一圧力に対してほぼ同じ摩擦係数の値となることが分かる。しかし、上下壁面間隔が 1.50nm の場合にはその他の場合と比較して摩擦係数の値が若干上昇し、二本の相関線が存在するような結果が得られた。それぞれの場合における流体相の流速分布を調べた結果、上下壁面間隔が 1.50nm の場合の上側の相関線の場合は、流体分子の流速分布が擾乱をうけてランダムになる傾向があることが分かった。この場合には流体分子の中には z 方向上向きあるいは下向きに大きな速度成分を有する流体分子が生じるために、流体分子が上下壁面に固着するような現象が生じ

ているため、摩擦係数が大きくなると考えられる。一方で、上下壁面間隔が 2.00nm, 2.50nm, 3.00nm の場合ならびに上下壁面間隔が 1.50nm の場合の下側の相関線の場合はせん断流れに近い速度分布をしていることが分かった。この場合には流体分子の中には z 方向上向きあるいは下向きに大きな速度成分を有する流体分子が生じないために、流体分子の速度分布に擾乱が生じる場合と比べて摩擦係数は小さくなると考えられる。このようなことから、上下壁面間隔が小さくなって 1.50nm になると同一流体分子相圧力の場合に摩擦係数が大きくなる場合があらわれはじめ、その場合には流体分子相の流速分布に大きな変化がみられることが分かった。

3. 2 壁面微細構造が摩擦係数に及ぼす影響
壁面微細構造が摩擦係数や流体分子挙動に及ぼす影響を調べるために図 2 (b)~(e)に示す壁面モデルを用いて解析を行った。まず、図 2 (b)に示す直方体の壁面構造が存在する場合において、上下壁面間距離ならびに流体相圧力が摩擦係数へ与える影響を調べた。同時に、上壁面移動方向を (b-1) x 方向, (b-2) y 方向, (b-3) x 軸に対して 45° 方向、と変化させることによって、直方体の構造に対する上壁面の移動方向の影響を調べた。(b-1) x 方向, (b-2) y 方向, (b-3) x 軸に対して 45° 方向の場合の計算結果をそれぞれ図 5, 6, 7 に示す。これらの図より、上下壁面間隔が 1.50nm の場合には、上下壁面間隔が大きい場合と比較して摩擦係数は若干上昇する結果が得られたが、上面の移動方向の影響は小さいことが分かる。また、流体分子の挙動を観察した結果、下壁面上の直方体構造と下壁面に囲まれた壁面極近傍領域の流体分子は上壁面の動きに追従した流動をしないことが分かった。図 2 (a)に示す上底が 1.40nm, 下底が 2.97nm の台形状の構造が存在する壁面モデルの場合の流体相圧力と摩擦係数の関係を図 8 に示す。ここで、上下壁面間隔が 1.50nm, 2.00nm, 2.50nm, 3.00nm の場合を調べたが、上下壁面間隔が 1.50nm の場合の結果のみを示す。図中には図 2 (b-2)の壁面モデルの場合の結果を比較のために示している。この図より、台形状の構造に対する上面移動方向の影響はほとんどなく、また、図 2 (b)の直方体構造の場合とはほぼ同一の関係を示すことが分かる。これは、台形状構造と下壁面の囲まれた表面極近傍の領域に存在する流体分子は上壁面の動きに追従した流動はしないことから、摩擦係数は上壁面と壁面付着構造上部の領域で決まっているためであると考えられる。

Fig.8 Effects of pressure and surface structural models on friction coefficient: $L=1.5\text{nm}$

Fig.9 Effects of pressure and surface structural models on friction coefficient: $L=1.5\text{nm}$

Fig.10 Effects of pressure and surface structural models on friction coefficient: $L=1.5\text{nm}$

Fig.11 Effects of pressure and surface structural models on friction coefficient: $L=1.5\text{nm}$

図 2 (d)の直方体孔が存在する壁面モデルと図 2 (b-3)の壁面モデルの場合、流体相圧力と摩擦係数の関係を図 9 に示す。ここでも、上下壁面間隔が 1.50nm の場合の結果のみを示す。この場合にも、図 2 (a)完全にフラットな場合、図 2 (b)壁面に直方体構造が存在する

場合や図2(c)壁面に台形状の構造が存在する場合とはほぼ同様な相関を示すことが分かる。なお、上下壁面間隔が200nm, 250nm, 300nmの場合も調べたが、図2(d)の場合は図2(b)の場合とはほぼ同様の相関を示した。

図10は、図2(e)のランダムな構造が壁面に付着している場合と図2(a)フラットの場合ならびに図2(b)直方体構造の場合の流体相圧力と摩擦係数の関係の比較である。上下壁面間隔が150nmの場合の結果のみを示している。この図より、上下壁面間隔が150nmの場合には、図2(a)フラットな場合、図2(b)直方体構造の場合、図2(e)ランダムな構造の場合の順番で、同一圧力条件下では摩擦係数が大きくなることが分かる。なお、上下壁面間隔が200nm以上の場合には、前述の3種の壁面で、同一圧力条件下で摩擦係数に大きな差はなかった。この原因としては、上下壁面間隔が200nm以上の場合には流体分子相はほぼせん断流れを実現しているのに対し、上下壁面間隔が150nmになると完全にフラットな壁面の場合にも流体分子に擾乱が生じる場合が存在する。したがって、上下壁面間隔が150nmの場合には、壁面構造がフラットの場合、直方体構造が存在する場合、ランダム構造が存在する場合で表面付着分子構造が変化することで流体分子相の擾乱度合いに差が生じ、結果として摩擦係数に差が生じたと考えられる。また、図11に図2(e)のランダムな構造が壁面に付着している場合と図2(a)フラットの場合ならびに図2(d)直方体孔の場合の流体相圧力と摩擦係数の関係を示す。これらは上下壁面間隔が150nmの場合の結果である。この図の場合にも、上下壁面間隔が150nmの場合には、図2(a)フラットな場合、図2(d)直方体孔の場合、図2(e)ランダムな構造の場合の順番で、同一圧力条件下では摩擦係数が大きくなることが分かる。また、図2(c)台形構造の場合の結果は省略するが、上下壁面間隔が150nmの場合には、直方体構造ならびに直方体孔構造と同様に、フラットな場合とランダムな構造の場合の中間の摩擦係数を示す結果となった。このような結果から、本研究の条件下では、上下壁面間隔が150nmより大きい場合には、壁面に付着した数nmスケールの微細構造による摩擦係数への影響はほとんどないが、上下壁面間隔が150nm以下になるとそのような壁面微細構造の影響が摩擦係数に表れることが分かる。その場合に、完全にフラットな壁面の場合、壁面構造が直方体あるいは台形、あるいは直方体孔の場合、壁面構造がランダムな場合の順に摩擦係数が大きくなることが分かる。これは、上下壁面間隔が150nm以下になると壁面構

造によって表面付着分子構造が変化することと関連すると考えられる。本研究で用いた液体分子モデル、界面微細構造、壁面速度条件ならびに温度条件では、壁面間距離が150nm以下になると摩擦係数が変化することが分かった。しかしながら、これらの現象は液体分子モデル、界面微細構造、壁面速度、温度条件が関連する複雑な現象であるため、これらの現象を一般化するには個々の物理要因の影響についてさらに検討する必要がある。

4. 結 論

本研究では、固体と固体が接触するかしないかの距離にある場合、すなわち固体と固体間の間隔が数nm程度の場合であって固体表面に数nmの規則的な構造が存在する場合に、液体分子挙動がそれらの構造によってどのように変化し、また、どのように摩擦が変化するかを調べることを目的とした。そのために数nmの特性厚さをもつ液体層が高圧下でせん断を受ける現象に関して、数nmの規則的な配列をした微細構造を有する壁面の計算モデルを用いて、壁面間隔と圧力及び壁面構造への上壁面摺動方向が摩擦係数へ与える影響を分子動力学解析を用いて数値実験的に調べた。その結果、本研究の液体分子・界面微細構造モデルならびに物理条件の範囲で、以下のような知見を得た。

- (1) 壁面間隔が十分に離れている場合において、壁面に数nmの構造体が存在する場合にその構造物の上端からの上壁面までの距離を壁面間隔と定義すると、完全フラットな壁面の場合の圧力と摩擦係数の関係に一致して、壁面に存在する数nmの構造体は摩擦係数に大きな影響を与えない。
- (2) 壁面間隔が近づいた場合には、壁面に存在する数nmの構造体は摩擦係数に影響を与える。
- (3) 完全フラットな壁面ならびに壁面に構造体が存在する場合の両方において、壁面間隔が近づいた場合には、同一圧力条件下では壁面間隔が十分に離れている場合に比べて、摩擦係数は大きくなる。
- (4) 壁面に存在する数nm程度の構造物と壁面に囲まれた領域内の液体分子の領域外への移動はほとんどない。

文 献

- (1) Lubrication Handbook, Japanese Society of Tribologists, Yokendo, (1982) (in Japanese).
- (2) Jeng, Y.-R. et al., Molecular dynamics studies of atomic-scale tribological characteristics for different sliding systems, *Tribology Letters*, 18, 3, (2005) 315-330.
- (3) Zhang, L. C. et al., A molecular dynamics study of scale effects on the friction of single-asperity contacts, *Tribology Letters*, 10, 1-2, (2001) 23-28.
- (4) Lan, H. and Zhang, S., Molecular dynamics simulation on nanotribological properties of molecular deposition film during the scan process, *Tribology International*, 37, (2004), 661-665.
- (5) Zhang, L. and Tanaka, H., Atomic scale deformation in silicon monocrystals induced by two-body and three-body contact sliding, *Tribology International*, 31, 8, (1998) 425-433.
- (6) Zhang, H. and Ono, K., Molecular dynamics study of dynamic contact and separation between tip and disk surface, *Tribology International*, 36, (2003) 361-365.
- (7) Wang, H. et al., Simulations on atomic-scale friction between self-assembled monolayers: Phononic energy dissipation, *Tribology International*, (2006) in press.
- (8) Barriga, J. et al., Molecular dynamics study of optimal packing structure of OTS self-assembled monolayers on SiO₂ surfaces, *Tribology International*, (2006) in press.
- (9) Jeng, Y.-R., A molecular dynamics study of lubrication rheology of polymer fluids, *Tribology Letters*, 15, 3, (2003), 293-299.
- (10) Konno, K. et al., The development of computational chemistry approach to predict the viscosity of lubricants, *Tribology International*, 36 (2003) 455-458.
- (11) Kamei, D. et al., Computational chemistry study on the dynamics of lubricant molecules under shear conditions, *Tribology International*, 36 (2003) 297-303.
- (12) Jabbarzadeh, A. et al., The effect of branching on slip and rheological properties of lubricants in molecular dynamics simulation of Couette shear flow, *Tribology International*, 35 (2002) 35-46.
- (13) Greenfield, M. L. and Ohtani, H., Molecular dynamics simulation study of model friction modifier additives confined between two surfaces, *Tribology Letters*, 7 (1999) 137-145.
- (14) Zhou, H. et al., Development and application of a novel quantum-chemical molecular-dynamics method for degradation dynamics of organic lubricants under high temperatures and pressures, *Tribology Letters*, 15, 2, (2003), 155-162.
- (15) Torii, D. and Ohara, T., Molecular dynamics study on ultra-thin liquid film sheared between solid surfaces (Influence of the crystal plane to energy and momentum transfer at the solid-liquid interfaces), *Transaction of the Japan Society of Mechanical Engineering, Series B*, 71, 710, (2005) 2507-2514 (in Japanese).
- (16) Molecular dynamics study of thermal phenomena in an ultrathin liquid film sheared between solid surfaces: The influence of the crystal plane on energy and momentum transfer at solid-liquid interfaces, Taku Ohara and Daichi Torii, *the Journal of Chemical Physics*, 122, 214717 (2005).
- (17) Thompson, P. A. and Troian, S. M., A general boundary condition for liquid flow at solid surfaces, *Nature*, 389, (1997) 360-362.
- (18) Jabbarzadeh, A. et al., Effect of the wall roughness on slip and rheological properties of hexadecane in molecular dynamics simulation of Couette shear flow between two sinusoidal walls, *Physical Review*, 61, 1, (2000), 690-699.
- (19) Gao, J. et al., Structures, salvation forces and shear of molecular films in a rough nanoconfinement, *Tribology Letters*, 9 (2000) 3-13.
- (20) Johnson, R. A., Interstitials and Vacancies in α -Iron, *A134*, (1964) 1329-1336.
- (21) Reid R. C. et al., The properties of gases and liquids 3rd edition, McGRAW-Hill, (1977).