ウスタイト Fe_xO の欠陥構造と X 線散漫散乱

早 川 元 造* J. B. Cohen**

1. は じ め に

概して遷移金属の一酸化物は NaCl 型イオン結晶構造をとるが、その組成範囲は広く、多くの点欠陥が存在する。ウスタイト (Fe_xO : $0.84 < x < 0.96$) も例外ではなく、理想化された結晶構造は NaCl 型⁽¹⁾ であるが、Darken と Gurry⁽²⁾ の研究によればウスタイトは化学量論的組成を含まない。つまり図 1 に示されるようにウスタイト相は 570°C 以上で安定であり、温度の上昇と共に組成範囲は増大するが、 x はたとえば 1200°C で 0.955 ~ 0.86 の範囲であり、いかなる温度でも 0.96 以上の値は取らない。ではこの広い組成領域はどのような格子欠陥に由来するものであろうか。Jette と Foote⁽³⁾ は種々の組成のウスタイトを焼入れ、これらの密度と格子定数を測定し、格子欠陥は鉄イオンの空格子であり、酸素イオンは完全な副格子をなしていることを見出した。この結果は後の研究によっても確かめられており最も簡単な欠陥モデルである。特に酸素イオンが完全な副格子を作

図 1 ウスタイト近傍の Fe-O 系平衡状態図⁽²⁾ (実線) および準安定 2 相領域⁽¹⁰⁾ (破線)。

* 鳥取大学助教授；工学部

** ノースウェスタン大学教授；工学部

Defect Structure of Fe_xO and X-ray Diffuse Scattering; Motozo Hayakawa*, J.B.Cohen** (*Faculty of Engineering, Tottori University, Tottori; **Department of Materials Science and Engineering, Northwestern University, Illinois)

1976 年 9 月 2 日受理

っている事実は、TiO や VO (たとえば文献(4)参照) と大きく異なる点の 1 つであり、後で述べる短範囲規則度パラメータの決定を可能にする。 $x=0.96 \sim 0.86$ という値はかなり高いものであり、鉄イオン副格子の配位数は 12 であるので空格子の回りの最近接格子点の内約 1 個が空格子となり、このように高密度の空格子が無秩序に鉄イオン副格子を占めているということは非常に考え難い。さらに酸素イオン O^{2-} と鉄イオン Fe^{2+} の電気的中性条件を考えると、 Fe^{2+} イオンの幾つかは Fe^{3+} とならなければならない。 Fe^{2+} が Fe^{3+} となればイオン半径は減少するであろうから、酸素副格子から見て四面体位置 (鉄副格子は酸素副格子から見て八面体位置に相当する) に侵入型に入るという可能性も吟味する必要がある。

以上は古くから知られている実験事実であるが、侵入型イオンを含め空格子の結合や配列を知るために、近年多くの研究が熱力学的や物理的性質の立場からなされている。結果は必ずしも統一的ではないが、これらに共通して言えることは、空格子および侵入型イオンが無秩序配列からかけ離れた挙動を示唆していることである。空格子等のクラスターが大きい場合や複雑な場合には熱力学的データや物理的特性データのみからこれらの配列を推察することは非常にむずかしくなる。このような場合最も有力な手段は回折法を用いることである。以下に急冷後室温でのウスタイトおよび高温でのウスタイトについてなされた X 線回折実験について述べよう。

2. 低温での欠陥構造

ウスタイトは図 1 に示されているように高温でのみ平衡状態を示す相であるが、急冷によっても室温に持ちたすことが可能である。その場合、平均的原子配列およびマクロな組成は高温状態を維持するが、いま問題にしている局所的な原子配列は必ずしも維持されない。このことを承知の上で急冷された試料の実験結果を見ることは後述の高温での結果の解釈にも有用なことであろう。

Manenc らは一連の研究^{(5)~(10)} で冷却した試料を低温 (200~300°C) で時効するとサテライトピークが生じることを見出した。基本反射との距離から 200~300 Å の周期をもつ空格子に乏しいウスタイト P と空格子に富む

ウスタイト P' の板状組織によることを示した。この 2 相分離は後に電子顕微鏡内で直接観察され⁽⁹⁾、また彼らは種々の組成のウスタイトを種々の温度で時効して準安定な 2 相領域を提唱した⁽¹⁰⁾(図 1 参照)。Manenc らは 250°C で 2 hr 時効した試料で上述のサテライト以外に P' 相からと思われる回折ピーク (以後エクストラピークと呼ぶ) を発見した。 $x=0.91$ の試料では P' 相のみ

となり時効なしで急冷状態のままでもエクストラピークは認められた。基本反射からの距離から NaCl 型単位胞の 2.5 倍の周期が得られた。さらに空格子密度の高い $x=0.89$ の試料では上述のエクストラピークと基本反射の中間に新しいエクストラピークが現われ、対応する周期は単位胞の 5 倍となった。Manenc らはこれらのエクストラピークを P' 相中の空格子の規則配列によるものとしたが、どのような規則配列を取っているかを決定するには至らなかった。

つぎに Roth⁽¹¹⁾による中性子回折実験について述べる。急冷された粉末試料で基本反射の強度分布より侵入型イオンと空格子の比が $x=0.945$ に対して 1.9 および $x=0.921$ に対して 2.2 を得ている。これらの値は後になされた中性子回折⁽¹²⁾および X 線回折の結果⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾とほぼ一致する。さらに Roth は粉末パターンに見られた幅広い散漫なピークがマグネタイト (Fe_3O_4) 反射位置に近いことから欠陥構造はマグネタイトに似た微小領域であろうとした。これは空格子に富む P' 相は構造的に次の高次の酸化物であるマグネタイトに似た構造を取るという意味で魅力的ではあるが、後で述べる Koch と Cohen⁽¹⁴⁾によって指摘されたように、ピークの位置からしてむしろ Manenc らの観察したエクストラピークであろう。Manenc らは単結晶を用いており、エクストラピークはマグネタイト相からの反射と全く別物であることを述べている。

Manenc らのいう P' 相の構造に関して詳細な解析は Koch と Cohen⁽¹⁴⁾によって行われた。 $x=0.902$ の単結晶試料を室温に急冷し Manenc らの観察した P' 相からのエクストラピークを再現させ、これらのピークの積分強度を測定した。図 2 は 002 基本反射のまわりのエクストラピークを図式的に示したものであり、黒点の大きさは相対強度を示している。これらのピークの強度分布は均一ではなく、また原点を通る方向に基本反射に関して強い非対称性を示す。同様のエクストラピーク群が他の基本反射の回りにも見られた。主軸に添って基本反射とエクストラピークとの間の距離 δ は 0.384 と観測され、

図 2 室温での 002 基本反射 (白丸) のまわりのエクストラピーク。黒丸の大きさは相対強度を示す。

これは NaCl 型単位胞の 2.6 倍の周期に相当する。 δ の値は他の組成でもおおむね一定であったので、単一空格子が歪緩和のため互いのできるだけ遠く離れるような規則配列をなしているという可能性は否定された。

さて構造解析であるが、もし δ が NaCl 型単位胞の整数倍であればエクストラピークを真の規則格子反射とみなすことができ、すべてのピークについて積分強度 (構造因子の自乗に比例している) のフーリエ級数の和よりパターン (Patterson) 関数が求まり、パターン関数 (電子密度分布の自己相関関数) より結晶構造を求めるという構造解析の標準方法で解ける。しかしいまの場合 δ は単位胞の整数倍に対応しない。非整数倍の単位胞を示すエクストラピークの解釈として最も簡単なものは、異なった整数倍の周期をもつ規則格子の混合と見なすことである。事実異なった整数倍の周期をもつ規則格子の混合が、その平均周期に対応する位置に鋭いピークを生じることが回折理論の示すところである⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾。 $\delta=0.384$ の場合、 $\delta_1=0.333$ (3 X 胞と呼ぶ) と $\delta_2=2 \times 0.2$ (5 X 胞と呼ぶ) の混合と見なすことができる。その場合 3 X 胞のみであれば $\delta=0.333$ の位置にピークを生じ、5 X 胞のみであれば $\delta=0.4$ (いまの場合 $\delta=0.2$ のピークは構造因子が 0 となるような構造を考えなければならない) の位置にピークを生じるであろう。それゆえ Koch と Cohen はすべてのエクストラピークを $\delta=333$, あるいは $\delta=0.4$ の位置に人為的にずらし 3 X 胞、あるいは 5 X 胞の周期をもつ規則格子反射と見なし上に述べた標準方法で規則格子の構造解析を行った。実際の構造はこれら 2 つの規則格子の混合と考えられる。

3 X 胞を仮定した場合求められた構造が図 3 に示されている。簡単のために規則格子の 8 分の 1 (第 1 象限) に限り、鉄イオン副格子のみ示してある。黒丸は鉄イオン、白丸は空格子を示すが空格子は 3 X 規則格子の中心 (1.5, 1.5, 1.5) とその回りの 12 個の最近接格子点の計 13 個のクラスターを成しており、またこのクラスターに含まれる 8 個の四面体位置 (図 3 で T および他象限にお

図3 室温での空格子クラスターの3X胞モデル⁽¹⁴⁾. 黒丸：八面体位置鉄イオン(95個)，白丸：八面体位置空格子(13個)，T：四面体位置侵入イオン位置(8個，占拠確率 $1/2$)。

ける同等な位置)の内平均4個が鉄の侵入型イオンで占められている。

さらにこの空格子クラスターの近傍で歪緩和のため鉄イオンを微小変位させることにより，図2に見られる基本反射に関しての非対称性を含め測定されたエクストラピークの強度分布とよく一致する計算強度分布が得られた。5X胞を仮定した場合もちろん規則格子単位胞自身は大きくなるが，空格子クラスター自身はほぼ同様なものになった。それゆえ実際の欠陥構造としては上述の13個の空格子と4個の侵入型鉄イオンからなるクラスターが，平均2.6単位胞の間隔で3次元的に配列しているものと近似できる。

この空格子クラスターモデルが Roth⁽¹¹⁾の提唱したマグネタイトに似た微小領域と異なり，かつ Roth のモデルを否定する1つの理由は，マグネタイト構造[†]では八面体副格子内で[100]方向に空格子と鉄イオンが規則配列している($\alpha_{000}^{\text{FeV}}(1/2, 0, 0) = -1$ となる)のに反して，単結晶を用いた実験⁽¹⁴⁾⁽²⁶⁾では $\alpha_{000}^{\text{FeV}}(1/2, 0, 0)$ は明らかに正であり $[1/2, 0, 0]$ ベクトル間では空格子同士がクラスターを作る傾向があることを示している点である。

上述の空格子-侵入型鉄イオンのクラスターの規則配列が，急冷されたウスタイトの欠陥構造に対応することが分ったが，では平衡温度ではどうであろうか。KochとCohen⁽¹⁴⁾は800~1150°Cで上述のエクストラピークの位置に散漫ではあるがピークが存在することを見つけた。定性的にはこの散漫ピークは低温での規則性がある程度くずれたものと理解できるが，より定量的な結果を導くためには散漫散乱解析により短範囲規則度パラメータを求めなければならない。

† スピネル構造，空間群 $Fd\bar{3}m^{(31)}$ ，原子位置 O：32e，鉄(八面体)：16d，鉄(四面体)：8a

3. 高温での欠陥構造

(1) 散漫散乱解析について

長範囲規則格子がその規則-不規則変態の臨界温度以上に持ちこたされると長範囲の規則度は消滅し規則格子反射は消える。そのような場合でも一般に合金原子は無秩序に配列するのではなく異種或いは同種原子の結合を好む。このように規則格子は作らないが局所的には統計的に無秩序でない状態を短範囲規則性があると言い，散漫散乱を生じる。逆に散漫散乱を測定することにより短範囲規則度を求めることができる。原子が正確に格子点に乗っている場合は散漫散乱 I_D は短範囲規則散乱 I_{SRO} と見なせ，これは立方晶の場合短範囲規則度パラメータ α_{lmn} と次のような関係になる⁽¹⁷⁾。

$$I_D = I_{\text{SRO}} = N x_A x_B (f_A - f_B)^2 \sum_l \sum_m \sum_n \alpha_{lmn} \cos 2\pi (h_1 l + h_2 m + h_3 n) \quad (1)$$

ここで N は有効原子総数， x_A および x_B はAおよびB原子分率， $f_A - f_B$ はAB原子の原子散乱因子の差， h_1, h_2, h_3 は逆格子空間での位置を表すパラメータで，すべてが整数の場合は逆格子点となる。 l, m, n はx, y, z方向の周期を1として格子点間ベクトルを表すパラメータである。さらに α_{lmn} はウォレン短範囲規則度パラメータと呼ばれるもので， lmn だけ離れたベクトルの原点にA原子が存在するとき他端にB原子がくる確率 P_{lmn}^{AB} (条件確率) を用いて次式のごとく定義されている。

$$\alpha_{lmn} = 1 - \frac{P_{lmn}^{\text{AB}}}{x_B} \quad (2)$$

式(1)の右辺の三重和は明らかに α_{lmn} を係数とするフーリエ級数であるから，3次元逆格子空間で測定された $I_{\text{SRO}}(h_1, h_2, h_3)$ をその周期内でフーリエ変換するとフーリエ係数，すなわち短範囲規則度パラメータ α_{lmn} が求まる。短範囲規則度パラメータは短範囲規則散乱を単にフーリエ変換したものであるから，短範囲規則散乱が持っている局所的配列に関するすべての情報，すなわち回折によって知り得る全情報を引き継いでいる。しかし散漫散乱解析のむずかしさは短範囲規則による散漫散乱を他の散漫散乱からうまく分離することにある。一般に散漫散乱は非干渉性のコンプトン散乱以外に，(1)短範囲規則散乱 I_{SRO} ，(2)原子半径の差および原子散乱因子の差に起因するサイズ効果モデュレイション I_{SM} ，(3)原子が歪緩和等のために格子点から静的にずれているために生じるファング(Huang)散乱⁽¹⁸⁾ I_{HS} ，および(4)原子の熱振動による熱散漫散乱 I_{TDS} よりなる。ファング散乱と熱散漫散乱はX線回折的には識別できないのでこれらを一緒にして，結局干渉性散漫散乱は次式のようになる。

$$I_D = I_{\text{SRO}} + I_{\text{SM}} + I_{\text{HS}+\text{TDS}} \quad (3)$$

ここで I_{SRO} のみが逆格子空間において完全な周期関数であり, I_{SM} および $I_{\text{HS+TDS}}$ は振幅が h に関して奇数冪級数および偶数冪級数で表わされる擬周期関数であるが h に関して 3 次以上の項を無視すれば I_{SM} および $I_{\text{HS+TDS}}$ は振幅が h および h^2 に比例する擬周期関数となる. すなわち $Q^i(h_1, h_2, h_3)$ および $R^{ij}(h_1, h_2, h_3)$ を周期関数とすれば式(3)は次式のように書き表わされる.

$$I_D = I_{\text{SRO}}(h_1, h_2, h_3) + \sum_i Q^i(h_1, h_2, h_3) h_i + \sum_i \sum_j R^{ij}(h_1, h_2, h_3) h_i h_j \quad (4)$$

これら 3 つの項を逆格子空間における対称性およびそれらの振幅の h の依存性が異なることを利用して分離する方法が Borie と Sparks⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾ によって論じられており, 2 元合金については幾つかの応用例⁽²¹⁾⁽²²⁾があるので理論の詳細および具体的な実験方法に関しては文献を参照して頂きたい.

この方法を高温におけるウスタイトの散漫散乱の解析に応用する場合幾つかの問題が生じる.

まず第 1 にウスタイトで侵入型イオンの副格子も含めた場合, 対応する逆格子における周期はそれを含めなかった場合(FCC の逆格子の周期と同じ)の 2 倍, 体積にして 8 倍となり, 測定時間は完全にコンピュータ制御された 3 軸ディフラクトメータで連続的に行っても 1 カ月を要し, 手動ディフラクトメータでは事実上不可能である. 測定点の数を減らす方法に線分測定法がある. これは逆格子空間で必要な体積中で測定する代りに対称性の高い主要線上(たとえば $[h\ 0\ 0]$, $[h\ h\ 0]$, $[h\ h\ h]$ 方向等)でのみ強度を測定する方法であり, 高次の短範囲規則度パラメータが無視できる場合正当化される⁽²³⁾⁽²⁴⁾.

第 2 の問題としては, 上述の線分測定法によって測定点の数は減らすことができても, 周期が大きいことのために逆格子空間で原点からかなりの遠方まで測定が及ぶことである. この事実および測定温度が高温であること(I_{TDS} が高くなる)から式(3)においてもは高次の項を無視することができなくなる. 高次項を含めて(たとえば h に関して 4 次項まで) Borie と Sparks の分離法を拡張することは原理的には可能であるが, その場合必要な測定範囲が更に原点から遠方へ伸び, この伸びた領域では再び近似はなり立たなくなるという悪循環を招く. 3 次元測定の場合近似的に求めた 1 次熱散漫散乱の重畳(Convolution)から 2 次熱散漫散乱を求め, これを用いて最初の近似的 1 次熱散漫散乱を補正する Borie の方法⁽²⁵⁾を式(3)の I_{SM} と $I_{\text{HS+TDS}}$ に応用⁽¹⁶⁾することができるが, 線分測定法には応用できない. そこで Hayakawa ら⁽²⁶⁾は式(4)の代りに次式を仮定した.

$$I_D = I_{\text{SRO}}(h) + Q'(h)h + R'(h)(e^{b(h)^{1/2}} - 1) \quad (5)$$

ここで I_{SRO} , Q' , R' および b は周期関数で, 上式は式(4)で高次項を含めるより有効に $I_{\text{SM+TDS}}$ の高次項を含めることができる. 式(5)では各線の上に添って 2 周期間の強度測定によって I_{SRO} を分離することができ, これに線解析法を用いて α_{lmn} が求まる.

以上のようにして求めた α_{lmn} の解釈に関していま 1 つ問題がある. 長範囲規則度の無い, つまり副格子の無い 2 元合金の場合 α_{lmn} は式(2)のように一意的に定義されるが, 多元系合金あるいは副格子が存在する場合は表示は複雑になる⁽²⁷⁾. ウスタイトの場合酸素, 鉄および空格子の 3 元系であり, 副格子の方は酸素副格子(FCC 格子), 鉄副格子(Octahedral 格子)および侵入型イオン副格子(Tetrahedral 格子)があるが, 酸素イオンは FCC 副格子を完全にうめ固定されているので散漫散乱に関しては鉄(Fe)-空格子(V)の 2 元系となる. 副格子は八面体格子と四面体格子の 2 つである. その場合 I_{SRO} のフーリエ変換によって求められる α_{lmn} は, 格子間ベクトル lmn の種類によって次式のように 3 つの異なった表示になる.

$$l, m, n \text{ がすべて } [2p]/4 \text{ でかつ } l+m+n=[4q]/4 : \\ \alpha_{lmn} = \frac{x_0^{\text{Fe}} x_0^{\text{V}} a_{00}^{\text{FeV}}(lmn) + 2x_T^{\text{Fe}} x_T^{\text{V}} a_{TT}^{\text{FeV}}(lmn)}{x_0^{\text{Fe}} x_0^{\text{V}} + 2x_T^{\text{Fe}} x_T^{\text{V}}} \quad (6a)$$

$$l, m, n \text{ がすべて } [2p]/4 \text{ でかつ } l+m+n=[4q+2]/4 : \\ \alpha_{lmn} = \frac{2x_T^{\text{Fe}} x_T^{\text{V}} a_{TT}^{\text{FeV}}(lmn)}{x_0^{\text{Fe}} x_0^{\text{V}} + 2x_T^{\text{Fe}} x_T^{\text{V}}} \quad (6b)$$

$$l, m, n \text{ がすべて } [2p+1]/4 : \\ \alpha_{lmn} = \frac{2(x_0^{\text{Fe}} x_T^{\text{V}} a_{0T}^{\text{FeV}}(lmn) + x_T^{\text{Fe}} x_0^{\text{V}} a_{T0}^{\text{FeV}}(lmn))}{x_0^{\text{Fe}} x_0^{\text{V}} + 2x_T^{\text{Fe}} x_T^{\text{V}}} \quad (6c)$$

p および q は任意整数, x_μ^i は μ 副格子における i 原子濃度である ($\sum_i x_\mu^i = 1$ となるように定義されている).

短範囲規則配列を知るためには与えられたベクトル lmn に関する平均的規則度パラメータではなく, 式(6a~c)の右辺に含まれている関係する副格子を指定した上での規則度パラメータが必要である. これは一般には解けないがウスタイトの場合次のようにして近似的に解くことができる. 先ず式(6b)から $a_{TT}^{\text{FeV}}(lmn)$ が一意的に求まるが, これを式(6a)の格子間ベクトルに内挿すれば式(6a)の $a_{00}^{\text{FeV}}(lmn)$ および $a_{TT}^{\text{FeV}}(lmn)$ が分離できる. 式(6c)に関しては $x_0^{\text{Fe}} x_T^{\text{V}} \gg x_T^{\text{Fe}} x_0^{\text{V}}$ であるから右辺の分子の 2 番目の項は無視でき, $a_{0T}^{\text{FeV}}(lmn)$ が求まる. このときもちろん a_{T0}^{FeV} の決定は放棄される.

(2) 実験方法

試料はアルゴン雰囲気下の三アーク炉で高純度の Fe と Fe_3O_4 粉末を溶解し, ツォクラルスキー法を用いて作った⁽²⁸⁾粗大粒結晶(径 15 mm, 長さ 20 mm)から(100)および(331)方位の単結晶(約 4×7 mm, 厚さ 1 mm)を切

り出した。初期組成は $x=0.905\sim 0.908$ の間であり不純物は 0.05 wt% 以下であった。雰囲気調整可能な高温 3 軸ゴニオサークル⁽²⁹⁾が GE XD 5 ディフラクトメータに取りつけられ、試料の組成は測定温度 (840°C) で精製された CO-CO₂ ガスを連続的に流し $x=0.90$ に保たれた。この際 CO-CO₂ ガス比と x の関係には Darken と Gurry のデータ⁽²⁾が使用された。

X 線は $\text{MoK}\alpha$ (50 kV, 20 mA) でシリコン単結晶で単色化したものが用いられた。単色化された後の入射ビームのパワーは 0.57×10^7 cps であり、検出器としてはシンチレーションカウンタが PHA と共に用いられた。 $[h\ 0\ 0]$ 方向の測定には (100) 方位試料が、 $[h\ h\ 0]$ および $[h\ h\ h]$ 方向には (311) 方位試料が用いられ、測定は 0.1 ~ 0.02 h 間隔で 2 min のステップスキャンを行い、測定強度は 500~6000 カウントであった。正確な散漫散乱強度を得るために生データには次の補正が成された。

(1) 試料反射面近傍のガス散乱, (2) 試料の表面あらさによる影響, (3) コンプトン非干渉性散乱。

(3) 結果およびその解釈

表 1 に上で述べた方法に従って求められた短範囲規則度パラメータを示す。短範囲規則度パラメータは原理的には原子配列に関して散漫散乱解析より得られる最も詳細な情報を与えるが、長範囲規則格子のような実空間における具体的な原子配列を与えない。それは短範囲規則度パラメータが実空間ではなくパターン空間で定義されており、かつ局所的なパラメータであるにもかかわらず結晶全体での平均値であることによる。では原子配列

表 1 高温 (840°C) および室温での 3 X 胞モデルの短範囲規則度パラメータ

	$[l, m, n]$	$\alpha^{\text{FeV}}(lmn)$	
		840°C	3 X 胞モデル ⁽¹⁴⁾
八面体 - 八面体位置ベクトル	$\frac{1}{4}[2, 2, 0]$	0.199	0.35
	$\frac{1}{4}[4, 0, 0]$	0.059	0.15
	$\frac{1}{4}[4, 2, 2]$	0.013	0.02
	$\frac{1}{4}[4, 4, 0]$	0.040	-0.04
	$\frac{1}{4}[6, 2, 0]$	0.028	-0.25
	$\frac{1}{4}[4, 4, 4]$	-0.074	-0.25
	$\frac{1}{4}[6, 4, 2]$	-0.043	-0.25
	$\frac{1}{4}[8, 0, 0]$	0.067	
	$\frac{1}{4}[12, 0, 0]$	0.036	
	$\frac{1}{4}[16, 0, 0]$	0.005	
	$\frac{1}{4}[20, 0, 0]$	0.005	
八面体 - 四面体位置ベクトル	$\frac{1}{4}[1, 1, 1]$	-0.0023	
	$\frac{1}{4}[3, 1, 1]$	-0.0012	
	$\frac{1}{4}[3, 3, 1]$	0.0003	
	$\frac{1}{4}[3, 3, 3]$	0.0005	
	$\frac{1}{4}[5, 1, 1]$	-0.0005	
	$\frac{1}{4}[5, 3, 1]$	0.0003	
	$\frac{1}{4}[5, 3, 3]$	0.0009	
	$\frac{1}{4}[5, 5, 1]$	0.0006	
	$\frac{1}{4}[5, 5, 3]$	0.0011	
	$\frac{1}{4}[5, 5, 5]$	0.0012	

に関して短範囲規則度パラメータからどの程度のことが分かるかを考えて見よう。

八面体副格子内でのベクトルを考えると $\frac{1}{4}[2\ 2\ 0]$, $\frac{1}{4}[4\ 0\ 0]$ 等で α の値は正である。すなわち式 (2) の定義より明らかなように無秩序配列の場合より同種原子がこれらのベクトル間に優先的にくる。つまり空格子はクラスターを作る傾向にある。ベクトルの長さが大きくなるにつれ α の絶対値は急速に減少するが、単調に減少するのではなく減衰振動を示す。振幅が零になる点では原子配列に相関性が無くなるので、振幅がいかに早く減少するかは相関距離の目安になる。また振動の周期性は表 1 からは明瞭ではないが、フーリエ変換の性質から当然散漫ピークと基本反射間の距離 δ に対応する周期が期待される。事実 α を $[1\ 0\ 0]$ 方向にプロットすれば $l=2.6$ の附近に極大が見られ、いまの場合クラスターの周期配列を示すものであろう。つぎに八面体位置と四面体位置の間のベクトル間の α を見ると、値自身はずっと小さいが 1 番目および 2 番目のベクトルに関しては異種の原子が優先的にくることが分かる。空格子自身はクラスターを作る傾向があるからこれより侵入型イオンは空格子クラスターに含まれる傾向があると言えよう。表 1 の α から導き出される定性的結論は Koch と Cohen の室温での 3 X モデルと傾向がよく一致する (表 1 の右の欄参照)。

α は実空間での原子配列を直接与えないので求められた一連の α から対応する実格子を再現する工夫がなされているが、その 1 つに Gehlen と Cohen⁽³⁰⁾ によって試みられたコンピュータシミュレーションがある。この方法では始めに組成のみ満足する結晶をコンピュータに記憶させておき、次に無作為に 2 原子を選び出しそれらの原子の入れ換えによって与えられた 1 組の α (実験によって求められた α の内始めの 3~6 個を用いる) に近づくときのみ交換し、この操作を与えられた 1 組の α を満足するまで繰り返す方法である。結果は与えられた組成および α を満足する結晶格子であるので、これをブ

表 2 最近接格子点間の 3 原子および 4 原子結合の分率 (コンピュータシミュレーション)

最近接位置における 3 原子 - 4 原子結合	840°C	無秩序	室温 ⁽¹⁴⁾
FeFeFe	0.683	0.625	0.743
FeFeV	0.215	0.318	0.154
FeVV	0.084	0.054	0.070
VVV	0.017	0.003	0.028
FeFeFeFe	0.630	0.534	0.699
FeFeFeV	0.216	0.363	0.174
FeFeVV	0.107	0.092	0.058
FeVVV	0.041	0.010	0.055
VVVV	0.007	0.000	0.015

図4 n 個の空格子を近傍(最近接格子点(a), 第2近接格子点(b), および第3近接格子点(c))を持つ空格子の分率 f . ●: 高温(840°C)での $\text{Fe}_{0.9}\text{O}^{(26)}$, △: 室温での3X 胞モデル⁽¹⁴⁾, および○: 無秩序配列の $\text{Fe}_{0.9}\text{O}$ (計算値). たとえば無秩序配列では最近接格子点に1つも空格子を持っていない空格子, すなわち孤立した空格子の分率は0.15であり, 1つだけ空格子を持っている空格子, すなわち空格子対を成す空格子の分率は0.31である(図4(a)の白丸参照).

リントアウトすれば直接原子配列を見ることができる.

さらに, いったん実格子が得られればこれより原子配列に関して様々な量, たとえば2原子結合以外に3原子, 4原子結合の頻度や, A原子の近接位置に存在するB原子の数の分布等も容易に知ることができる.

最後にこのシミュレーション法によって得られた結果の例を表2および図4(a)~(c)に示す. 比較のために完全無秩序状態とKochとCohenの3Xモデルについて計算された値もつけ加えてある. これらの図表より高温ウスタイト中での空格子-侵入型鉄イオンは, ちょうど無秩序配列と低温での規則格子のほぼ中間に位置する配列をとっていると言えよう. このようなクラスターの規則配列という特殊な欠陥構造を生じる原因, および高温での熱力学的, 物理的特性との関連については今後の研究を待たねばならない.

4. お わ り に

2元合金におけるX線散漫散乱の解析は一応確立された方法と思われるが, 酸化物等副格子がある場合, 測定領域が大きいこと, 2元合金で成り立つ仮定が成立しなくなる等のためまだ余り研究されていない. 本解説では高温におけるウスタイト中での空格子および侵入型イオンの局所的配列に関して応用例を示し, ごく大まかではあるが, その実験方法およびその解析によっていかなる結果が得られるかを述べた. 現在のところ実験そのものに長時間を要し, 解析もかなり面倒なものであるが, 近年完全自動化された4軸ディフラクトメータや高出力回転対陰極X線発生装置等も入手可能になり, 今後より精度の高い実験がより容易になされることが期待される.

なお, 本解説の散漫散乱に関する実験は, Northwestern University で U.S. Air Force Office of Scientific Researchの援助を得て行ったものである.

文 献

- (1) R.W.G. Wyckoff and E.D. Crittenden: J. Amer. Chem. Soc., **47** (1925), 2876.
- (2) L.S. Darken and R.W. Gurry: J. Amer. Chem. Soc., **67** (1945), 1398.
- (3) E.R. Jette and F. Foote: J. Chem. Phys., **1** (1933), 29.
- (4) 非化学量論的金属化合物, 金属物性基礎講座, 金属学会編, (1975), 丸善.
- (5) G. Vagnard and J. Manenc: Mem. Sci. Rev. Met., **61** (1964), 768.
- (6) T. Herai, B. Thomas and J. Manenc: Mem. Sci. Rev. Met., **63** (1966), 397.
- (7) J. Manenc, G. Vagnard and J. Benard: C.R. Acad. Sc., **254** (1962), 1777.
- (8) J. Manenc, J. Bourgeot and J. Benard: C.R. Acad. Sc., **256** (1963), 931.
- (9) T. Herai, B. Thomas, J. Manenc and J. Benard: C.R. Acad. Sc., **258** (1964), 4528.
- (10) J. Manenc, J. Benard and T. Herai: C.R. Acad. Sc., **258** (1964), 4263.
- (11) W.L. Roth: Acta Cryst., **13** (1960), 140.
- (12) A.K. Cheetham, B.E.F. Fender and R.I. Taylor: J. Phys. C: Solid St. Phys., **4** (1971), 2160.
- (13) J. Smuts: J. Iron Steel Inst. (London), **204** (1966), 236.
- (14) F.B. Koch and J.B. Cohen: Acta Cryst., **B 25** (1969), 275.
- (15) K. Fujiwara: J. Phys. Soc. Japan, **12** (1957), 7.
- (16) M. Hayakawa: Ph.D. Thesis, Northwestern University, (1973).
- (17) B.E. Warren: X-ray Diffraction, Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, (1969).
- (18) K. Huang: Proc. Roy. Soc., **A 190** (1947), 102.
- (19) C.J. Sparks and B. Borie: Local Atomic Arrangements Studied by X-ray Diffraction, Ed. J.B. Cohen and J.E. Hilliard, Gordon and Breach, New York, (1966).
- (20) B. Borie and C.J. Sparks: Acta Cryst., **A 27** (1971), 198.
- (21) J.E. Gragg and J.B. Cohen: Acta Met., **19** (1971), 507.

- (22) T. Ericsson and J. B. Cohen : Acta Cryst., A **27** (1971), 97.
 (23) L. H. Schwartz and J. B. Cohen : J. Appl. Phys., **35** (1964), 2260.
 (24) T. Ericsson, S. Linde and J. B. Cohen : J. Appl. Cryst., **4** (1971), 31.
 (25) B. Borie : Acta Cryst., A **26** (1970), 533.
 (26) M. Hayakawa, M. Morinaga and J. B. Cohen : *Defects and Transport in Oxides*, Ed. M. S. Seltzer and R. I. Jaffee, Battelle Institute Materials Science Colloquies, Plenum Press, New York, (1974).
 (27) M. Hayakawa and J. B. Cohen : Acta Cryst., A **31** (1975), 635.
 (28) M. Hayakawa, J. B. Cohen and T. B. Reed : J. Amer. Ceram. Soc., **55** (1972), 160.
 (29) Dr. P. C. Gehlen (Battelle Memorial Institute, Columbus, Ohio) より貸与.
 (30) P. C. Gehlen and J. B. Cohen : Phys. Rev., **139** (1965), A 844.
 (31) *International Tables for X-ray Crystallography*, vol. I, The Kynoch Press, Birmingham, England, (1965).

随 想

「潤滑」に関する大会シンポジウム を終えて

昭和 49 年度から 51 年度までの 3 回にわたり、第 IV 総合分科の宿題テーマシンポジウムとして、金属の塑性加工を中心として金属加工における潤滑についてとり上げてみた。各分科のなかで第 IV 総合分科は他の学問分野との境界領域に近く、金属専門の研究者の多い本会では、発表や講演大会への参加が比較的少ないところである。そういうこともあって、3 回を通じて、昨年の鉄鋼協会の討論会とつなげて運営したときをピークとして、必ずしも数の面で盛況というほどではなかった。

一方、内容の面を考えてみると、企画世話人の関係した発表が、第 1 回 2 件、第 2 回 2 件、第 3 回 3 件と全体の件数に対して 1/3 を占めて、学会的ひろがりをもつものとして十分であったかという反省とともに、この分野で相互に啓発しあえるテーマ設定がかなり難しいという感想も得ている。金属加工という領域は、どうしても問題の種類が多岐にわたり、それをある中心的なテーマに絞り切れないという特徴のゆえに、誰でも加工に関して摩擦・摩耗・潤滑という問題で頭を悩ますにしても、なかなかシンポジウムのような場で自分の問題意識に適合する発表を見つけ出しそれと討論しようとか、討論の相手を求めてシンポジウムの中で発題しようとかいうことになるには距離があるのかも知れない。

私は、ここ数年、冷間圧延や熱間圧延の潤滑をテーマにしている。一体潤滑学などがあるかなどといえ、潤滑学会の方々にお叱りを受けるけれども、このテーマと取り組みながら感じたことは、何が問題であるかではなく、まず、何を問題とするかということが先決であり、それが適切な問題設定であったかどうかは、研究の所産と現場の状況とのつき合わせで、はじめてわかるというようなことが、この分野の特色だということであった。

金属と金属とが直接、あるいは酸化被膜などを介して摩擦し合うという状況の中で、原子論的にはいくつかの単純な要因にその状況を分解して説明できても、それからたとえば潤滑の王道などを導くことはおそろくできないであろう。種々の物質が押しつけられ相互にずれているだけの話を、たとえば実際の金属材料の製品の表面品質の管理・評価ということと結びつけようとすると、はじめに述べたように問題が多岐に幾通りにも変化しとめどなくなってくるのである。

第 IV 総合分科での金属学の問題も、この金属加工における潤滑の問題と同じように、たとえば原子論的にはわかっているつもりだが、決して自明のことではなく、金属加工プロセスの成否を評価するという観点からは、つねに技術の進歩・変化とともに新しいものになって、われわれの前にあらわれるというようなものと考えられる。1 つのシンポジウムの区切りにおける感想である。

(東京大学工学部 木原諄二)