すように、いずれの試料でもほぼ 30 at% であったが、このことは表面の組成が鉄原子 2 個に対しイオウ原子が 1 個結合している組成であることを示している。

このようなバルクとは全く組成の異なる偏析層の存在がガス吸収や、ぬれなどの表面反応のプロセスに大きな影響を与えると考えられる。

V. 結 言

バルクのイオウ量を調節した α -Fe の単結晶 (100) 面へ不純物が偏析する様子を AES-LEED を用いて観察した結果は次のとおりである。

(1) 初期にはイオウ、酸素、リンが偏析してくるが、イオウの表面濃度が増加するにつれ、まずリンが、次に酸素がイオウに置換され、最終的には表面にはイオウのみが偏析する。

(2) Fe(100) 面での表面活性の順序はイオウ、酸素、リンの順である。

(3) イオウの偏析速度はバルク濃度が大きいほど大きく、また試料中に微量含まれているイオウと affinity の強いマンガンやマグネシウムに影響される。

(4) イオウの偏析濃度が平衡に達した表面の構造はイオウのバルク濃度、焼鈍温度にかかわらず $c(2 \times 2)$ でその組成は鉄原子 2 個に対しイオウ原子 1 個である。

最後に本実験に使用した鉄単結晶を提供下さった当研究所室長 武内朋之博士に感謝します。

文 献

- (1) H.J.Grabke, W.Paulitschke, G.Tauber and H.Viefhaus : Surface Sci., **63**(1977), 377.
- (2) C. A.Schell and J.C.Rivière : Surface Sci., **40**(1973), 149.
- (3) M.P.Seah : Acta Met., **25**(1977), 345.
- (4) H. J. Grabke, E. M. Petersen and S. R. Srinivasan : Surface Sci., **67**(1977), 501.
- (5) K.Takeuchi : Trans. Japan Inst.Metals, **7**(1966), 1.
- (6) 吉原一紘, 新居和嘉 : 日本金属学会誌, 投稿中.
- (7) P.W.Palmberg, G.D.Riach, R.E.Weber and N.E.MacDonald : *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, Physical Electronics Industries, Edina, Minn., (1972), 11.
- (8) 鈴木洋夫 : 日本金属学会会報, **14**(1975), 173.
- (9) P.W.Palmberg and H.L.Marcus : Trans. ASM, **62**(1969), 1016.
- (10) Physical Electronics Industries Inc., *Data Sheet No 7315*, (1973).
- (11) C.C.Chang : Surface Sci., **48**(1975), 9.
- (12) D.McLean : *Grain Boundaries in Metals*, Clarendon Press, Oxford, (1957), 131.
- (13) W.H.Reinmuth : J.Phys.Chem., **65**(1961), 473.
- (14) K.O.Legg, F.Jona, D.W.Jepsen and P.M.Marcus : Surface Sci., **66**(1977), 25.

表面偏析の速度論と Fe(100) 面上のイオウ偏析への適用

吉 原 一 紘* 新 居 和 嘉*

Kazuhiro Yoshihara and Kazuyoshi Nii : The Kinetics of Segregation and Its Application to the Fe(100)-S System. The iron single crystal, the bulk sulfur concentration of which had been adjusted between 23 ppm and 66 ppm, was heated at 1023 K in vacuum, and the segregation rate of sulfur at the (100) surface was measured with good reproducibility by using AES. The result was compared with the theoretical equation.

Because the equilibrium concentration of sulfur at the surface was constant, unaffected by the bulk sulfur concentration and annealing temperatures, the number of the surface sites to which sulfur could segregate was assumed to be constant. Assuming further that the segregation rate is proportional to the number of vacant sites at the surface and the bulk concentration of the segregant beneath the surface, the theoretical equation of the segregation rate has been derived. This equation shows that at the early stage of segregation, the concentration at the surface increases in proportion to the annealing time, and that the segregation rate is proportional to the bulk concentration and independent of the diffusion coefficient of the segregant.

From the experiments, the concentration of sulfur at the surface was observed to increase in proportion to the annealing time and then reached a constant value. The segregation rate became greater as the bulk sulfur concentration increased. This tendency coincides well with that of the theoretical equation.

The concentration profile of the segregant near the surface influenced the segregation

* 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals, Tokyo)

rate at the first stage. Therefore, in order to observe the segregation behavior with good reproducibility, it was necessary prior to measurements to sufficiently anneal the sample at the measuring temperature and sputter the surface by the argon ion until the concentration at the surface became equal to the bulk concentration.

(Received September 11, 1978)

I. 緒 言

金属を加熱すると界面へ不純物が偏析し材料の性質を著しく変化させることがある。偏析を速度論的に考察することは偏析の機構を解明するうえに重要な事であるが現在までに提案されている偏析の速度式は少ない。

McLean⁽¹⁾は界面濃度 C_s と界面直下のバルク濃度 $C_{x=0}$ との間に常に式(1)のような関係が成立するとした。

$$C_s/C_{x=0} = \alpha = C_{s0}/C_s \quad (1)$$

ここで C_{s0} は界面の飽和濃度、 C_0 は界面から無限遠の距離におけるバルク濃度 (今後は単にバルク濃度と称する)。さらに固体内部の濃度 C に関する初期条件として式(2)を仮定した。

$$\left. \begin{array}{l} t=0, C=C_0, x>0 \\ C=0, x=0 \end{array} \right\} \quad (2)$$

蒸発などによる界面での loss はないとして、式(1)、(2)の条件のもとに McLean は式(3)に示される Fick の第2法則を解いて式(4)の解を得た。

$$\partial C/\partial t = D(\partial^2 C/\partial x^2) \quad (3)$$

$$C_s = C_{s0} \{1 - \exp(Dt/a^2 d^2) \operatorname{erfc}(\sqrt{Dt}/ad)\} \quad (4)$$

ここで D は偏析する元素の体拡散係数、 d は偏析層の厚さである。Reinmuth⁽²⁾は式(1)の仮定をより一般化し、 C_s と $C_{x=0}$ の間に式(5)に示すような Langmuir 型の吸着平衡が成立するとした。

$$C_s/C_{s0} = C_{x=0}/(C_{x=0} + a) \quad (5)$$

ここで a は温度に依存する定数である。式(5)の境界条件のもとで Fick の第2法則を解くと式(6)に示すような級数解が得られる。

$$C_s/C_{s0} = \sum_{j=0}^{\infty} a_j (4\pi a^2 Dt/C_{s0}^2)^{j/2} \quad (6)$$

ここで $a_0=0$, $a_1=C_0/a\pi$ で以下 a_j は式(7)によって求められる。

$$ja_j B_{(j/2, 1/2)} = -a_{j-1} + \sum_{i=2}^{j-1} ia_i a_{j-i} B_{(j/2, 1/2)} \quad (7)$$

ここで $B_{(j/2, 1/2)}$ はベータ関数である。

これらの速度式によれば界面の飽和濃度はバルク濃度に依存する。したがって Fe(100) 面上のイオウの偏析のように飽和偏析量がバルク濃度に依存しない場合⁽³⁾には適用できない。また C_s と $C_{x=0}$ が時間にかかわらず常に平衡になっているということは考えにくい。したがってここでは焼鈍温度およびバルク濃度にかかわらず Fe(100) 面上のイオウの飽和偏析量は一定である⁽³⁾ことから、イオウが表面に偏析することができる site の数は一定とし、かつ簡単のために偏析元素は表面第1層のみに存在するとし、界面における反応を境界条件として考え、Fick の第2法則を

解くことにより偏析の速度式を導き、Fe(100) 面のイオウの偏析挙動を AES を用いて観測した結果と比較すると同時に、再現性良く偏析挙動を観測するための条件を決定することを目的とした。

II. 理 論 式

偏析する元素の濃度分布は簡単のために Fig.1 のようになっているとする。偏析する元素が一定の拡散係数 D を持って固体内部を拡散する場合、その濃度変化は Fick の第2法則により表わせる。McLean の場合と同様に式(2)を初期条件として、 $x=0$ における Fick の第2法則の解 $C_{x=0}$ を求めると Duhamel の定理⁽⁴⁾により式(8)のようになる。

Fig.1 The approximate concentration profile for deriving the theoretical equation.

$$C_{x=0} = C_0 - (D/\pi)^{1/2} \int_0^t (\partial C/\partial x)_{x=0} (t-\tau)^{-1/2} d\tau \quad (8)$$

ここで τ は積分変数である。

本論文では偏析しうる界面の site の数は一定とし、境界条件として界面における反応を考える。すなわち偏析速度は界面の vacant site の数と界面直下のバルク濃度に比例すると考えると式(9)のようになる。

$$dC_s/dt = k(C_{s0} - C_s)C_{x=0} \quad (9)$$

ここで Fig.1 に示すように C_s は偏析元素の界面濃度、 C_{s0} は界面の飽和濃度で k は反応速度定数である。

蒸発などによる界面での loss が無視できるとすれば界面を通過する flux は偏析量の増加速度に等しい。したがって式(10)が成立する。

$$dC_s/dt = D(\partial C/\partial x)_{x=0} \quad (10)$$

式(8)、(9)、(10)より C_s に関する方程式式(11)が求まる。

$$\begin{aligned} (dC_s/dt)/k(C_{s0} - C_s) \\ = C_0 - (\pi D)^{-1/2} \int_0^t (dC_s/dt) (t-\tau)^{-1/2} d\tau \end{aligned} \quad (11)$$

Reinmuth は境界条件として Langmuir type の吸着を

仮定し級数解を求めたが⁽²⁾, 本論文でも Reinmuth の解法に沿って式(11)の解を求める. $C_S/C_{S0}=\mu$, $\phi=kC_0$, $\theta=4\pi Dt/k^2C_{S0}^2=\eta t$ とすると

$$(d\mu/dt)/(1-\mu)=\phi-2\int_0^\theta (d\mu/d\theta)(\theta-\theta)^{-1/2}d\theta \quad (12)$$

ここで式(13)のように級数解が求まると仮定する.

$$\mu=\sum_0^\infty a_j \theta^{j/2} \equiv \sum_0^\infty \quad (13)$$

したがって

$$d\mu/d\theta=(2\theta)^{-1}\sum_1^\infty ja_j\theta^{j/2} \quad (14)$$

式(13), (14)を式(12)に代入し $v=\theta/\theta$ とすると

$$\eta(2\theta)^{-1}\sum_1^\infty ja_j\theta^{j/2}/(1-\sum_0^\infty)=\phi-\theta^{-1/2}\sum_1^\infty ja_j\theta^{j/2} \times \int_0^1 v^{j/2-1}(1-v)^{-1/2}dv \quad (15)$$

ここで

$$\int_0^1 v^{j/2-1}(1-v)^{-1/2}dv=B_{(j/2, 1/2)} \quad (16)$$

$B_{(j/2, 1/2)}$ はベータ関数である. したがって

$$\eta(2\theta)^{-1}\sum_1^\infty ja_j\theta^{j/2}+\sum_0^\infty=(1-\sum_0^\infty)(\phi-\theta)^{-1/2} \times \sum_1^\infty ja_j\theta^{j/2}B_{(j/2, 1/2)} \quad (17)$$

a_j は式(17)の両辺の同じ次数の項を比較する事により求まる. $t=0$ のときは $\mu=0$ であるから

$$a_0=0 \quad (18)$$

したがって

$$a_1=0 \quad (19)$$

$$a_2=\phi/\eta \quad (20)$$

a_j は式(21)から逐次求めることができる.

$$(j+2)\eta a_{j+2}/2=-(j+1)a_{j+1}B_{((j+1)/2, 1/2)} + \sum_{i=1}^{j-1}(j-i+1)a_{j-i+1}a_i B_{((j-i+1)/2, 1/2)}-\phi a_j \quad (21)$$

したがって C_S は式(22)のように表わすことができる.

$$C_S/C_{S0}=kC_0t-(4k^2C_0C_{S0}/3\sqrt{\pi D})t^{3/2} + \{k^2C_0(kC_{S0}^2-DC_0)/2D\}t^2-\dots \quad (22)$$

式(22)は界面の濃度 C_S は $t=0$ では時間に比例して増大し, その時の速度はバルク濃度に比例し, バルクの拡散係数には依存しないことを示している.

k, C_0, C_{S0}, D などの値を式(22)に代入することにより, C_S の時間変化を求めることができる.

III. 実験方法

試料は歪焼鈍法により作成した鉄の単結晶板(100)面のイオウ含有量を 23 ppm から 66 ppm の間に調節したものを使用した. 試料の純度, イオウ含有量の調整法については別に報告する⁽³⁾.

イオウ含有量を調節した鉄単結晶をエメリー紙, ダイヤモンドペーストで研磨し, 洗浄後試料ホルダに取り付け AES 装置(PHI 社製)内に入れる. 試料は裏面から電子衝撃により加熱することができ, 温度の測定は試料表面にスポット溶接した熱電対により行い, 1100 K で ± 3 K 以内に制御することができた.

試料が所定の温度に達した後, 表面をアルゴンイオンでスパッタし, 表面に存在している不純物を除去し, AES で表面が清浄になっている事を確認した後スパッタリングを中止する. この時を測定開始時とし, 以後 AES で表面にイオウが偏析してくる様子を連続的に観察した. イオウ以外にも酸素, リンが偏析するが, イオウの表面活性は酸素, リンに比べて大きいので, イオウの偏析挙動は他の元素の存在により影響を受けない⁽³⁾. したがって本研究ではイオウのみに注目した.

IV. 実験結果および考察

1. 再現性の検討

45 ppm イオウを含む試料を 15 時間以上 1023 K に保ったのちアルゴンイオンにより表面をスパッタし, 清浄表面を出す. そのスパッタリングの時間を種々変化させてイオウが偏析する様子を AES で調べた. その結果を Fig.2 に示す. いずれの場合もイオウは初期には時間とともに増加し, 一定の値 28 at%⁽³⁾に近づく.

Fig.2 The segregation behavior of the annealed sample under various sputtering conditions.

アルゴンイオンの加速電圧を 2 kV, イオン電流密度を 0.03 A/m² としてスパッタリングを 4 分間行った場合と 8 分間行った場合とでは偏析挙動は全く同じで, イオウの偏析量は時間に比例して増大する. 加速電圧 0.5 kV, 電流密度 0.02 A/m² の場合には清浄表面が AES で確認されるまで 3 分間必要であった. 清浄表面が確認された後, ただちにスパッタリングを中止した場合は Fig.2 に示すように, ごく初期には大きい速度でイオウが偏析するが, 次第に加速電圧 2 kV, 電流密度 0.03 A/m² の場合の速度に近づく.

加速電圧 2 kV, 電流密度 0.03 A/m² でスパッタリングした場合には最初の表面濃度がバルク濃度に等しくなっていると考えられる. AES では表面での元素の濃度が 1% の程度以下になると測定にかからなくなる. したがって加速電圧 0.5 kV, 電流密度 0.02 A/m² でスパッタリングした場合には, まだ測定にはかからないが, かなりの濃度のイオウが表面に残存し, その濃度の濃い部分の影響により初期には偏析速度が大きくなるのであろう.

試料温度を 1073 K に 3 時間保持した後, 1023 K にすみ

やかに降温し、直ちにスパッタリングを開始した場合の結果を Fig. 3 に示す。加速電圧 2 kV, 電流密度 0.03 A/m², スパッタリング時間 8 分間の場合は, 1023 K で 15 時間保持した試料を同条件でスパッタリングした場合よりも初期の偏析速度はやや大きい。一方加速電圧 0.5 kV, 電流密度 0.02 A/m², スパッタリング時間 3 分間の場合は, 1023 K で 15 時間保持した試料を同条件でスパッタリングした場合よりも初期の偏析速度はかなり大きかった。しかしいずれの場合も時間が経過するにつれ, しいに 1023 K で 15 時間以上保持し, 加速電圧 2 kV, 電流密度 0.03 A/m² で 4 分間以上スパッタリングした場合の速度に近づく。

Fig.3 The segregation behavior of the quenched sample under various sputtering conditions.

これまで偏析元素の深さ方向への濃度分布は簡単のため温度によって変化しない⁽³⁾としてきたが実際には濃度分布は Fig. 4 に示すように 1073 K で焼鈍した場合は 1023 K で焼鈍した場合よりも比較的なだらかになっている可能性があると考えられる。したがって焼鈍温度が異なる試料を同じ条件でスパッタリングを行なっても Fig. 4 の A, B 点で示すように同じ表面濃度が得られず 1073 K で焼鈍した場合の方が表面濃度が大きく, この差はスパッタリングの程度が小さいほど大きくなる。したがってこの濃度差の影響が 1073 K から 1023 K に quench してスパッタリングした場合には初期には残存し, 1023 K で十分焼鈍し, スパッタリングした場合よりも偏析速度が初期には大きいのではないかと考えられる。そしてその影響は時間が経つにつれ次第に小さくなり, 約 500 秒後には偏析速度は 1073 K

Fig.4 The approximate representation of the concentration profile at 1023 and 1073 K.

から 1023 K に quench した場合も 1023 K で十分焼鈍した場合も同じになる。

2. 理論式との比較

式 (22) は $t \rightarrow 0$ では式 (23) のように近似できる。

$$C_s/C_{s0} \approx kC_0t \equiv Kt \quad (23)$$

式 (23) は $t \rightarrow 0$ では偏析量が時間に比例して増加し, その速度はバルク濃度 C_0 に比例し, かつバルクの拡散係数 D には依存しないことを示している。

1023 K で 15 時間以上焼鈍し, アルゴンイオンの加速電圧 2 kV, 電流密度 0.03 A/m² として 4 分間以上スパッタリングした場合は, 再現性が良く, 初期には時間に比例して偏析量が増大する。この結果は式 (23) と良く一致している。式 (23) にもとづき, 45 ppm イオウを含む試料を 1023 K で焼鈍した場合のイオウの偏析速度を求めると $K = 1.05 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ となる。これより $C_0 = 45 \text{ ppm}$ として $k = 1.5 \times 10^{-29} \text{ m}^3 \text{ atom}^{-1} \text{ s}^{-1}$ となる。 k の値は界面直下にある原子がどれほどの頻度で界面に飛び出すかを示す値であるが, この値を理論的に求めるのは現在のところ困難である。したがって理論式の数値計算を行う際には, k の値としては実験値を使用する。

さらに理論式の数値計算を行うためには C_{s0} の値を知らなければならない。Fe(100) 面にイオウが偏析し, 飽和状態では表面の組成は鉄原子 2 個に対してイオウ原子 1 個である⁽³⁾。したがってイオウは表面の site の $1/2$ を占める。鉄中のイオウの拡散係数は Ainslie らの値⁽⁵⁾を用いた。計算に用いた値は以下のとおりである。

$$k = 1.5 \times 10^{-29} \text{ m}^3 \text{ atom}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$C_0 = 45 \text{ ppm} = 6.6 \times 10^{24} \text{ atom m}^{-3}$$

$$C_{s0} = 1/2 \text{ monolayer} = 6.1 \times 10^{18} \text{ atom} \cdot \text{m}^{-2}$$

$$D = 6.0 \times 10^{-15} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

これらの値を用いて C_s/C_{s0} の時間変化を求めた結果を Fig. 5 に示す。Fig. 5 からわかるように時間が経過するにつれ理論式と実験式との一致が悪くなる。理論式を導く際の仮定として, 偏析層は表面第 1 層のみに限られているとしたが実際には偏析層はある程度内部に広がりを持っている。

Fig.5 The time dependence of the concentration of sulfur at the surface (theoretical and experimental).

る。したがって時間が経過するにつれ Fig.6 に示すように偏析層の厚みが増し、理論式のモデルと実際のモデルとの相違が大きくなるために、理論式と実験値の一致が悪くなると考えられる。

Fig.6 The approximate representation of the concentration profile (theoretical and experimental).

ここで Fig.1 に示される界面直下の濃度 $C_{x=0}$ を求めてみる。式(8)、式(11)より

$$C_{x=0} = C_0 - (\pi D)^{-1/2} \int_0^t (dC_s/dt) (t-\tau)^{-1/2} d\tau \quad (24)$$

前述の記号を用いて書きなおすと

$$kC_{x=0} = \phi - 2 \int_0^\theta (d\mu/d\rho) (\theta - \rho)^{-1/2} d\rho \quad (25)$$

式(13)の級数解を仮定すると

$$kC_{x=0} = \phi - \theta^{-1/2} \sum_{j=1}^{\infty} j a_j \theta^{j/2} B_{(j/2, 1/2)} \quad (26)$$

したがって

$$C_{x=0}/C_0 = 1 - (1/\phi) \cdot \sum_{j=1}^{\infty} j a_j \eta^{(j-1)/2} \cdot l^{(j-1)/2} \cdot B_{(j/2, 1/2)} \quad (27)$$

式(18)、(19)、(20)、(21)より求めた a_j を用い、 $C_{x=0}$ の時間変化を計算により求めた結果を Fig.7 に示す。Fig.7 からわかるように、界面直下の濃度変化は大きくなく、 $C_{x=0}$ は C_0 に非常に近い値を保ち続ける。このことは偏析元素の拡散による内部からの補給は十分大きいということを示している。

Fig.7 The time dependence of $C_{x=0}$.

3. バルク濃度の影響

式(23)によれば初期の偏析速度はバルク濃度に比例することが示される。Fig.8 にはバルク濃度を変化させたときのイオウの偏析挙動を示してある。これからわかるように

バルク濃度が大きいほど偏析速度が大きい。また C_{S_0} の値はバルク濃度にかかわらず約 30 at% であった⁽³⁾。各バルク濃度について C_s/C_{S_0} の初期の速度を求め、濃度に対してプロットしたものが Fig.9 の実線である。実際には鉄中に微量含まれているマンガンやマグネシウムによるイオウの trap があり、動きうるイオウの量は nominal な値よりも減少している⁽³⁾。いま仮にイオウを trap する元素の代表としてマンガンと考え、式(28)が成立する。

Fig.8 The segregation behavior of sulfur in various bulk concentrations.

Fig.9 The bulk concentration dependence of the segregation rate.

ここで MnS のアクティビティを a_{MnS} とし、 MnS となっていないマンガンとイオウのアクティビティを $a_{\text{Mn}(f)}$ 、 $a_{\text{S}(f)}$ とすると、

$$a_{\text{MnS}}/a_{\text{Mn}(f)} \cdot a_{\text{S}(f)} = \exp(-\Delta G^\circ/RT) \quad (29)$$

ここで ΔG° は MnS の標準生成自由エネルギーで Kuba-schewski らによってまとめられた値を用いる⁽⁶⁾。MnS は析出物なので

$$a_{\text{MnS}} = 1 \quad (30)$$

MnS となっていないマンガンとイオウの濃度をそれぞれ $C_{\text{Mn}(f)}$ 、 $C_{\text{S}(f)}$ とすれば、近似的に式(31)、式(32)が成立する。

$$a_{\text{Mn}(f)} \approx C_{\text{Mn}(f)} \quad (31)$$

$$a_{\text{S}(f)} \approx C_{\text{S}(f)} \quad (32)$$

式(30), (31), (32)を式(29)に代入することにより

$$C_{Mn(f)} \cdot C_{0(f)} = \exp(4G^\circ/RT) \quad (33)$$

ここで固体中の MnS の濃度, 全マンガン濃度, 全イオウ濃度をそれぞれ C_{MnS} , C_{Mn} , C_0 とすれば

$$C_{0(f)} = C_0 - C_{MnS} \quad (34)$$

$$C_{Mn(f)} = C_{Mn} - C_{MnS} \quad (35)$$

式(33), (34), (35)より

$$C_{0(f)} = (C_0 - C_{MnS}) \times [1 + \sqrt{1 + [4 \exp(4G^\circ/RT) / (C_0 - C_{Mn})^2]}] / 2 \quad (36)$$

いまかりにマンガンが 10 ppm 含まれているとして 23 ppm から 66 ppm の間のイオウのバルク濃度に対応して自由に動けるイオウ量 $C_{0(f)}$ を式(36)より求める。このようにして求めた自由に動けるイオウ量を新しくバルク濃度として偏析速度をプロットしなおした結果を Fig.9 の破線に示す。Fig.9 の実線はマンガンが全く含まれていない場合に対応するが、実線も破線も直線とみなして良く、これからは不純物によるトラップの影響をみることはできなかったが、偏析速度がバルク濃度に比例することが示された。

V. 結 言

バルクのイオウ量を調節した α -Fe の単結晶(100)面へのイオウの偏析速度を AES を用いて調べ、理論式と比較した結果は次のとおりである。

(1) 偏析速度は界面の vacant site の数と界面直下のバルク濃度に比例するとして Fick の第 2 法則を解き、次のような偏析速度の理論式を導いた。

$$C_s/C_{s0} = kC_0 t - (4k^2 C_0 C_{s0} / 3\sqrt{\pi D}) t^{3/2} + \{k^2 C_0 (kC_{s0}^2 - DC_0) / 2D\} t^2 - \dots$$

この式は界面の濃度 C_s は初期には時間に比例して増大し、その速度はバルク濃度に比例し、拡散係数には依存しないことを示している。

(2) 再現性の良い偏析挙動を観測するためには試料を十分測定温度で焼鈍し、表面濃度がバルク濃度に等しくなると思われるまでスパッタリングをしたのち、測定を開始しなくてはならない。

(3) イオウの偏析量は初期には時間に比例して増大し、次第に一定の値に近づく。その速度はバルク濃度が大きいほど大きかった。これらの傾向は本論文で導いた理論式と一致している。

最後に理論式の計算のためのプログラムを作った下さった当研究所 倉橋正保博士、および本実験に使用した鉄単結晶を提供下さった当研究所室長 武内朋之博士に感謝します。

文 献

- (1) D. McLean : *Grain Boundaries in Metals*, Clarendon Press, Oxford, (1957), 131.
- (2) W.H. Reinmuth : *J. Phys. Chem.*, **65**(1961), 473.
- (3) 吉原一紘, 倉橋正保, 新居和嘉 : 日本金属学会誌, 投稿中.
- (4) H.S. Carslaw and J.C. Jaeger : *Conduction of Heat in Solids*, Oxford University Press, London, (1947), 57.
- (5) N.G. Ainslie and A.U. Seybolt : *J. Iron Steel Inst.*, **194**(1960), 341.
- (6) O. Kubaschewski, E. L. Evans and C.B. Alcock : *Metallurgical Thermochemistry*, Pergamon Press, England, (1967), 425.

コルソン合金の引張変形に伴う Acoustic Emission*

増 田 順 —**

Jun-ichi Masuda : Acoustic Emission Generated during Tensile Deformation of Corson Alloys. Acoustic emission generated during tensile deformation of Corson alloys which are known as age-hardened copper alloys was studied.

Continuous type acoustic signals were monitored. The mean voltage took a maximum at the yield point during the tension test. Acoustic energy per unit particle increased as the square of the distance between the centers of two neighboring particles increased. This suggests that the effective dislocation length against one precipitate particle is roughly proportional to the distance between the centers of two neighboring particles. The lower frequency ratio of acoustic energy at two different frequencies increased as the radius of the precipitate particle increased. This suggests that the effective distance of the dislocation movement, which can be regarded as the acoustic source, increases as the radius of the precipitate particle increases, and the diameter of the particle may be corresponding to the

** 日本電信電話公社武蔵野電気通信研究所 (Musashino Electrical Communication Laboratory, Nippon Telegraph and Telephone Public Corporation, Musashino)

* 1978 年 4 月日本金属学会東京大会に発表および 10 月富山大会に一部発表