- (4) B.Cleaver and C.Herdlicka : J.Chem. Soc., Faraday Trans.I, **72**(1976), 1861.
- (5) S.Sternberg and C.Herdlicka : Rev. Roum. Chimie, **19**(1974), 763.
- (6) R.Lenke, W.Uebelhack and A.Klemm : Z. Naturforsch., **28 a**(1973), 881.
- (7) L.Pauling : *The Nature of Chemical Bond*, Cornel University Press, Ithaca, New York, (1960), 518.
- (8) M.Blander : *Molten Salt Chemistry*, John and Wiley, New York, (1964), 161.
- (9) D.A.MacInnes : *The Principles of Electrochemistry*, Dover, New York, (1961), 445.
- (10) 横尾俊信, 江島辰彦 : 投稿中.
- (11) W.Sutherland : Phil.Mag., S6, **9**(1905), 781.
- (12) J.Lumsden : Disc. Faraday Soc., **32**(1961), 138.
- (13) J.J.Van Loef : Physica, **75**(1974), 115.
- (14) P.Protopapas, H.C.Anderson and N.A.D.Parlee : J.Chem.Phys., **59**(1973), 15.
- (15) J.J.Van Loef : Z.Naturforsch., **31 a**(1976), 967.
- (16) J.H.Dymond : J.Chem.Phys., **60**(1974), 60.
- (17) R.Fürth : Proc.Cambridge Phil.Soc., **37**(1941), 252.
- (18) J.O'M.Bockris and G.W.Hooper : Disc.Faraday Soc., **32**(1962), 218.

高C・Cr鋼中 γ 粒界および炭化物/ γ 界面への P, CおよびCrの偏析*

吉 田 光 彦** 須 藤 一***

Mitsuhiko Yoshida and Hajime Suto : Segregation of P, C and Cr to the γ -Boundary and to the Carbide/ γ -Interface in High C-Cr Steels. In order to discuss problems on the various properties of tool steels, the knowledge on impurity segregation to γ -boundary and carbide/ γ -interface is often required, but the information has not been available. In this paper, we deal with the segregation of P, C and Cr to the γ -boundary and to the carbide/ γ -interface in high C-Cr steels. 1.0%C-7%Cr (M_7C_3 series) and 0.5%C-17%Cr ($M_{23}C_6$ series) steels containing various amounts of P were quenched from the temperature of the γ single phase region or of two-phase (γ and grain-boundary carbide) region. These specimens were fractured intergranularly in *vacuo*, and the fracture surfaces were analysed by AES. The results are as follows :

- (1) Cr, C and P segregated to γ -boundary and the segregation levels of Cr and C were not affected by P content in bulk.
- (2) The segregation of P to M_7C_3 (or $M_{23}C_6$)/ γ -interfaces was as expected but Cr and C "negatively" segregated from these interfaces.
- (3) The segregation level of P in γ -boundary decreased with increasing Cr content in bulk. The segregation level of P in M_3C (or Fe_3C)/ γ -interface was higher than those in M_7C_3 / γ - and $M_{23}C_6$ / γ -interfaces.

These results were discussed mainly from the viewpoints of chemical interaction between solutes and boundary and between solutes.

(Received October 12, 1978)

I. 緒 言

近年、オージェ電子分析法(AES)により、自由表面や粒界における偏析が研究され、鉄鋼材料学分野では機械構造用鋼の焼もどし脆性と粒界偏析の関連について著しい進展がみられた⁽¹⁾⁽²⁾。しかし、高炭素鋼について不純物の粒界偏析を AES で測定し、鋼の諸性質を論じた報告はほとんどない。この種の鋼でも焼入性、焼割れ、熱間加工性などと γ 粒界における不純物の偏析状況とは密接に関連

していると思われるし、未溶解炭化物の球状化には炭化物界面における不純物の偏析が関与するであろう。今回高 C-Cr 鋼を採り上げた理由はここにある。そして、この場合、炭化物/ γ 界面も問題になるが、そもそも異相界面の偏析を測定した例は大変少なく、Al-Cu 合金の θ' の界面偏析⁽³⁾、Cu-Zn 合金中の α/β 界面における偏析⁽⁴⁾、鋳鉄中黒鉛の界面偏析⁽⁵⁾⁽⁶⁾、あるいは Fe 中窒化物の析出に及ぼす不純物の偏析の効果⁽⁷⁾⁽⁸⁾などの研究が挙げられるけれども、高炭素鋼に関する研究は著者らの前報、すなわち

** 宮城工業高等専門学校(Miyagi Technical College, Natori)

*** 東北大学工学部金属材料工学科(Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai)

* 1978 年 4 月日本金属学会東京大会に発表

2%Cr-1%C 鋼中の P, Cr, C の偏析についての報告⁽⁹⁾以外は見当たらない。

今回はさらに Cr 量の高い高炭素鋼を採り上げたが、その理由は次のとおりである。第1は高C合金鋼におけるもっとも重要な合金元素が Cr であること。第2は、結晶粒界や界面への溶質原子の偏析には、溶媒原子と溶質原子の原子半径差効果が重要であることは明らかであるが、Fe と原子半径がほとんど変わらない Cr と P の偏析を調べることににより化学的因子も偏析にとって重要であることを確かめたいと思ったからである。

II. 試料および実験方法

Cr 鋼における重要な炭化物は M_3C , M_7C_3 および $M_{23}C_6$ である。このうち M_3C に関しては前報で取扱い済みであるので、今回は M_7C_3 および $M_{23}C_6$ に着目した。AES 装置内で、 M_7C_3/γ 界面あるいは $M_{23}C_6/\gamma$ 界面で剥離させるためには、これらのうちのそれぞれ1種の炭化物がきれいに γ 粒界に沿って析出し、粒内は析出物をもたない γ (焼入れによりマルテンサイトになる) とすればよい。従来の状態図⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾を参照して、 M_7C_3 シリーズとして 1.0%C-7%Cr 鋼を基とするもの、 $M_{23}C_6$ シリーズとしては 0.5%C-17%Cr 鋼を基とするものを選んだ。

各シリーズの鋼を Ar を吹きかけながら溶解し、Mn と Si で脱酸をしてから、数次にわたり Fe-P 合金を添加しては内径 8 mm の石英管で吸い上げて P 含量のみが変化する一連の鋼を得た。Table 1 にはその組成を示す。

Table 1 Chemical composition of steels used (at%).

Steel	C	Si	Mn	Cr	P
M_7C_3 00P	5.1 (1.01 wt%)	0.8	0.45	6.8	0.001
08P	—	—	—	—	0.078
15P	—	—	—	—	0.148
24P	—	—	—	—	0.240
$M_{23}C_6$ 00P	2.4 (0.54 wt%)	0.12	0.61	17.1	0.001
05P	—	—	—	—	0.045
10P	—	—	—	—	0.098
17P	—	—	—	—	0.170

これらの鋼を熱間圧延と冷間スケーリングにより $\phi 3.7$ mm の丸棒とし、これから長さが 37 mm の AES 試料を得た。この試料を石英管に真空封入し、1230°C で 2 h の焼なましの後、1150°C-1 h → 1050°C-1 h → 1000°C-1 h → 950°C-1 h → 850°C-1 h のごとく段階的に冷却しつつ、各段階から油焼入れまたは水焼入れをした。 M_7C_3 シリーズ鋼は 950°C 以下で、 $M_{23}C_6$ シリーズ鋼では 1000°C 以下でそれぞれ M_7C_3 , $M_{23}C_6$ が粒界に沿って析出する。そこで、950°C で種々保持時間をかえた試料を用意し、粒界炭化物の組成や形態の経時変化による破面組成の変化を追うこととした。

AES の測定条件はおよそ前報⁽⁹⁾のとおりである。破面から深さ方向の濃度プロファイルを求めるために、Ar スパッタリングを行いながら AES 測定を行ったが、見掛けの剥離速度はおよそ 1 nm(Fe)/min であった。測定したピークは C(272 eV), P(120 eV), Cr(629 eV), Fe(703 eV) である。i ピーク高さの Fe 703 eV ピーク高さに対する比を相対ピーク高さ(relative peak height, 以下 R_i と記す)と呼び、これで破面の偏析量を定量的に論ずることが多いが、今回の試料のように合金元素量が大い場合は Fe ピークを標準にとることは適当でない。i 原子からどれだけ感度よく AES 電子を計測できるかを相対的に示す相対感度因子の逆数 α_i を Fe-i 2 元系合金を用いてあらかじめ求めておき、次式により見掛けの表面濃度を求めた。

$$C_i (\text{at}\%) = \alpha_i \cdot R_i / (1 + \sum \alpha_i R_i) \times 100$$

ここで“見掛け”と称する理由は破面近傍に偏析がある場合はやや複雑な補正を行う必要がある⁽¹²⁾からである。

γ 単相域から焼入れた場合の粒界破面を AES で測定する場合と異なり、粒界に網目状に炭化物がある場合の粒界破面は Photo. 1 に示したように、剥離された相手が γ であった γ 粒界面、炭化物であった γ 側界面があり、また相手が γ であった炭化物側界面もある。この3種の界面

Photo.1 A SEM photograph showing a crack path along the grain boundary in a “ M_7C_3 24P” steel having boundary carbides.

の偏析を別々に計測することはマイクロ AES により可能ではあるが、今回は破面の平均見掛け組成を求め、以下の記述では(炭化物)/ γ -界面の見掛け組成と称した(尚この場合 γ 粒界面は全体の5%以下であったことからオージェビーム(径、約 $\phi 0.5$ mm)の1/2が剥離面の炭化物側、他の1/2が γ 側界面上に当たっているものと仮定した)。これに対して γ 単相域から焼入れたときの破面の場合は γ/γ -粒界の見掛け組成と称する。なおクラックが炭化物内を通過している例も見受けたが、この効果を一応無視して考察することとした。

III. 実験結果

ジョンソン-マッセイ純鉄を浸炭して得た C 量の異なる Fe-C 合金を焼入れ、これの劈開破面から求めた R_c と C 量の関係を Fig. 1 に示す。この直線の勾配が α_c であり、0.30 と得られた。本研究では別に $\alpha_{Cr}=0.64, \alpha_P=0.12$ が得られており、これらの α_i を用いて C_i を求めることにした。

Fig. 2 は種々の温度から焼入れられた M_7C_3 鋼の粒界破面の AES 分析結果より C_i ($i: Cr, C, P$) を求めた値を示す。850°C と 950°C のデータは M_7C_3/γ -界面のもので、

Fig. 1 Relation between relative peak height of C and C content in Fe-C binary alloys.

Fig. 2 Apparent boundary concentration of Cr, C and P as a function of quenching temperature for a " M_7C_3 24P" steel.

他は γ/γ -粒界の場合である。破面の状態が一様の範囲では焼入れ温度によって C_i はあまり変わらないが、 M_7C_3/γ -界面のほうが C_P, C_C は高く C_{Cr} は若干低くなる。そして 30 min のスパッタリングにより、ひげ付きの記号が示すように C_P, C_C は減少して粒界偏析があったことを示すが、Cr の場合はスパッタリングにより増加し、負の偏析があったことが示されている。 M_7C_3/γ -界面のほうが γ/γ -粒界よりも C_C が小さく、 C_P が大きいという結果は、2%Cr-1%C 鋼を用いて M_3C を粒界に析出させた場合⁽⁹⁾と定性的には一致している。

Fig. 3 は 1050°C から焼入れられた M_7C_3 シリーズの鋼の P 含有量と γ/γ -粒界における C_{Cr}, C_C および C_P の関係を示す。 C_i 軸が対数目盛で理解しがたいが、普通目盛に改めると (Fig. 11 に示すように) C_P は P 含有量にほとんど比例して増加する。一方、 C_C と C_{Cr} とは P 含有量にほとんど影響されない。この傾向も 2%Cr-1%C 鋼の場合⁽⁹⁾と一致した。

1050°C から焼入れられた M_7C_3 24P 鋼の γ/γ -粒界破面の Cr, C および P の見掛け濃度のスパッタリングに伴う変化を Fig. 4 に示す。P の粒界偏析が数原子層以下に限られていることはよく知られているが、Fig. 4 によると C も Cr も P と同程度にはなほ薄い偏析帯であることが判った。

Fig. 5 は M_7C_3/γ -界面における C_C, C_{Cr} および C_P が 950°C における保持時間とともに変化する様子を示す。10 min 保持のデータは粒界に沿う M_7C_3 網目が発達して

Fig. 3 Apparent γ/γ -boundary concentration as a function of P content in " M_7C_3 " series steels quenched from 1050°C after 1 h heating.

Fig. 4 Sputtering profiles of Cr, C and P from γ/γ -boundary fracture of " M_7C_3 24P" steel quenched from 1050°C after 1 h heating.

いない組織のもので他のデータと同一に論じ得ないものであるが、それ以上に保持時間が長くなるほど C_{Cr} は次第に増加し、Cr の負偏析が明らかにみられる。この間 C_C も僅かながら増加する傾向がみられるが、 C_P はほとんど変化しない。

保持時間が長くなるほど C_{Cr} が増加することは、 M_7C_3 中への Cr の濃縮⁽¹¹⁾⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾ということで一応説明をつけられるが、Cr の負偏析についてはどのように考えたらいであろうか。Fig. 6 は、950°C で 140 h 保持後焼入れた M_7C_3 24P 鋼破面の C_{Cr} , C_C , C_P の深さ方向の変化を示す。このデータでは P の偏析帯の幅に比較して Cr の負の偏析帯の幅はやや大きいようにみえるけれども、Fig. 4 を参照すると γ/γ' -粒界における偏析帯の幅と同等であり、いずれにしても負偏析の幅はたかだか 10 原子程度のものであろう。このことについては後で再び考察する。ここでは、C もまた負の偏析傾向を示したことを指摘しておく。

950°C で 140 h 加熱後焼入れした M_7C_3 シリーズの鋼の M_7C_3/γ -界面の C_{Cr} , C_C および C_P と P 含有量の関係を

Fig. 5 Apparent M_7C_3/γ -boundary concentration of Cr, C and P as a function of holding time at quenching temperature, 950°C, for a " M_7C_3 24P" steel.

Fig. 6 Sputtering profiles of Cr, C and P from M_7C_3/γ -boundary fracture of " M_7C_3 24P" steel quenched from 950°C after 1 h heating.

Fig. 7 に示す。P 含有量がますます C_P が増加することは当然として、 C_{Cr} が減少傾向を示すこと、スパッタ後の C_{Cr} は P 含有量の影響をあまり強く受けないことは注目に値する。

次に $M_{23}C_6$ シリーズの鋼の結果を示す。

1150°C から焼入れたこれらの鋼の γ/γ' -粒界破面の C_{Cr} , C_C および C_P と P 含有量の関係を Fig. 8 に示す。 C_P が P 量にほぼ比例して増加すること、 C_{Cr} と C_C は P 量にほとんど依存しないことなど、その傾向は Fig. 3 に示した M_7C_3 シリーズの鋼の場合と一致している。

Fig. 7 Apparent M_7C_3/γ -boundary concentration of Cr, C and P as a function of P content in " M_7C_3 " series steels quenched from 950°C after 140 h heating.

Fig. 8 Apparent γ/γ' -boundary concentration of Cr, C and P as a function of P content in " $M_{23}C_6$ " series steels quenched from 1150°C after 1 h heating.

$M_{23}C_6$ 10P 鋼を 1000°C から焼入れたときの $M_{23}C_6/\gamma$ -界面における C_{Cr} , C_C および C_P が 1000°C における保持時間とともに変化する様子を Fig. 9 に示す. この傾向は M_7C_3 シリーズの場合の Fig. 7 の結果とよく似ている. すなわち, C_P は正の偏析を示して保持時間に依存しないが, C_{Cr} は負偏析を示し, 時間とともに増加する. C は Cr の場合ほどはっきりしないが, 似た傾向がみられる.

$M_{23}C_6$ シリーズの鋼を 1000°C で 140 h 加熱の後焼入れた場合, $M_{23}C_6/\gamma$ -界面の C_{Cr} , C_C および C_P と P 含有量の関係を Fig. 10 に示す. これと M_7C_3 シリーズの結果である Fig. 7 とを比較してみると, P 含有量が多くなるほど C_{Cr} や C_C が若干減少する傾向が $M_{23}C_6$ シリーズ鋼でもみられることは興味深い.

Fig. 9 Apparent $M_{23}C_6/\gamma$ -boundary concentration of Cr, C and P as a function of holding time at quenching temperature, 1000°C , for a " $M_{23}C_6$ 10P" steel.

Fig. 10 Apparent $M_{23}C_6/\gamma$ -boundary concentration of Cr, C and P as a function of P content in " $M_{23}C_6$ " series steels quenched from 1000°C after 140 h heating.

前報⁽⁹⁾で示した 2.2%Cr-1%C 鋼についての結果も併せて, γ/γ -粒界における C_P と P 含有量および Cr 含有量の関係を表わしたのが Fig. 11 である. C_P が P 含有量にほぼ比例することは定性的には当然といえるが, Cr 量が増すほど C_P が低下することは興味深い. C 含有量が一定でなく, 焼入温度も異なるのであるが, 前報⁽⁹⁾で炭素量 0.4~1.4 wt% の間では, C_P に及ぼす C 含有量の影響が小さいことを示し, また, C_P の温度依存性が小さいことが Fig. 2 で明らかにされているので, Fig. 11 の考察に当って, この 2 つの影響は定性的には無視してよからう. (Fig. 11 中 $\text{Cr}=0.0\text{at}\%$ と記したデータは今回新たに追加した $\text{C}:0.98, \text{Mn}:0.32, \text{Si}:<0.05\text{wt}\%$ なる炭素鋼を用いての結果である).

Fig. 11 Effects of P and Cr contents on the γ/γ -boundary segregation of P.

Fig. 12 Effects of P content and form of carbides on the carbide/ γ -boundary segregation of P.

Fig. 12 は (炭化物)/ γ - 界面における C_P に及ぼす P 含有量と炭化物の形 (あるいは Cr 量) の影響を示したものである。これによると, M_7C_3/γ - 界面の C_P に比較して, M_7C_3/γ - 界面および $M_{23}C_6/\gamma$ - 界面における C_P は小さい。

IV. 考 察

Hondros⁽²⁾ は 1 次固溶体のある溶質の溶解度と粒界への偏析率とは逆比例の関係にあることを示した。金子ら⁽¹⁵⁾によれば, αFe 中の P の溶解度は Cr の添加により減少する。そして Marcus ら⁽¹⁶⁾は, 0.4% C-3.5% Ni 鋼の粒界への P の偏析量は 1.7% の Cr の添加により約 2 倍に増加することを報告している。さらに, Hondros と Seah⁽¹⁷⁾ および Guttman⁽¹⁸⁾ は, 溶媒を M, 不純物を I, 合金元素を A としたときに, M-I, M-A の 2 元系における偏析傾向が小さくとも, A-I の相互作用が大きいときには M-A-I 3 元系における偏析が大きくなることを説明している。

Fig. 11 によれば, 高 C・オーステナイトにおいては P の粒界偏析が Cr の添加によって疑いもなく抑制される。上述の一般的傾向からすれば, γ 中における Cr-P の相互作用が α 中の場合と異なり反発力であることになるが, これは考えがたいことである。したがってその他の元素の役割を考えなければならないだろう。

Fig. 2 に示したとおり C は γ/γ - 粒界に偏析し, C-Cr の化学的相互作用が大きいので, 著者の 1 人が提案した I-S 効果 (I: 侵入型原子, S: 置換型原子, I の弾力的作用の結果, 転位にまず I が偏析し, 次いで I-S 間の化学的相互作用のために S も転位の近傍に偏析する)⁽¹⁹⁾のために Fe 原子とはほとんど等しい大きさの Cr 原子も粒界に偏析することができる。

αFe 中に P を固溶させたときの格子定数の変化⁽²⁰⁾から, αFe 中の P 原子の実質的な大きさは Fe 原子の 0.964 倍と推定され, これが γFe 中の P 原子の大きさに等しいとすれば両原子の原子半径差は大体 Fe-Cu の原子半径差程度で小さいから, P が Fe 粒界に偏析する場合の駆動力は原子半径差効果よりも化学的なものであろう。

前報⁽⁹⁾で γ/γ - 粒界への P の偏析が C によって抑制されることを示した。P-C で安定な化合物ができないことから P-C 間の相互作用は小さいか, 反発力であろう。Fe₃P の包晶分解温度は 1166°C であり, Fe₃C の安定性と大差ないと考えてよからう。Fe 中において, C は侵入型原子で弾力的相互作用が重要であり, P は置換型原子で化学的相互作用が主に働く互いに異質な溶質であるから, 粒界のそれぞれ独自のサイトに吸着するのであろうが, P-C 間には若干の反発力が存在すると考えられる。

この粒界に偏析した P と C に対して, 自ら偏析する駆動力をもたない Cr がどのように作用するかを考えてみる。Cr₂₃C₆ は 1518°C で包晶分解するのに対して Cr₃P は 1510°C で包晶分解する。したがって Cr-P と Cr-C の化学的

相互作用はともに大きい, 両者の差は小さいと考えられる。

本実験に用いた試料は高 C 鋼であり, 粒界の C の見掛けの濃度は P のその 5~10 倍も高い。したがって, 粒界においては C-Cr 雰囲気は充分濃く形成されており, P が粒界に偏析すべき駆動力が低減させられる結果, Fig. 11 に示したように高 Cr 鋼では P の γ/γ - 粒界偏析量が低くなったものと考えた。Fig. 12 は P の偏析に及ぼす炭化物の影響という形で表わしてある。析出物は基質と整合性を保つように析出する傾向があり, 整合度の高い界面ほど偏析量が低くなるという効果は重要に違いないが, 現段階ではそこまで立ち入ることはできない。そこで, Fig. 11 の場合と同様に, 界面に C 原子が充分存在するが故に, Cr 濃度が高くなるほど P の界面偏析量が減ったものと一応理解しておく。

Fig. 2, Fig. 5, Fig. 7, Fig. 10 に示した (炭化物)/ γ - 界面における Cr の負の偏析について考える。

炭化物/ γ - 界面に P が正に偏析しているのであるから, 上述の考えに従う限り, その近傍に Cr が引き寄せられなければならない。したがって負偏析の説明としては非平衡偏析過程を考えなければならないだろう。堂山と日野出⁽²¹⁾は 500°C/s 程度の冷却速度でも 900°C 以上では数原子距離のオーダーの溶質原子の拡散を抑制することができないことを理論計算で示した。したがって, 焼入温度からの冷却過程に炭化物が数原子距離の厚さだけ成長する可能性がある。この成長層の Cr/Fe 濃度比は基地のそれに近いに違いない。そうであれば破面に Cr の負偏析が観測されるはずである。また, 界面近傍の C 原子が炭化物の成長のために消費されるから, Fig. 7 や Fig. 10 にみられるように C の負偏析が観測されたのであろう。

以上の考えを押し進めると, γ/γ - 粒界の場合も焼入れ過程に粒界に低 Cr 炭化物が析出して異常現象がみられなければならないが, Fig. 4 にも示されているとおり, Cr, C, P とも正の偏析である。この不一致の理由としては, γ/γ - 粒界の場合, 炭化物の核発生がまず必要であり, 焼入過程に AES で負偏析が観測されるほどの炭化物は形成しなかったものと思われる。

V. 結 言

高 C-Cr 鋼を用いて, γ/γ - 粒界および M_7C_3/γ - 界面, M_7C_3/γ - 界面における P, C, Cr の偏析状態を AES によって調べ, 前報⁽⁹⁾の結果と合せて検討を加えた。これを要約すれば次のとおりである。

(1) γ/γ - 粒界では P, C, Cr の正の偏析があり, P 含有量を変えても C, Cr の偏析はその影響をほとんど受けない。

(2) M_7C_3/γ - 界面および $M_{23}C_6/\gamma$ - 界面では P は正に偏析するが, Cr は負の偏析を示し, C もしばしば負の偏析を示した。

(3) γ/γ -粒界のPの偏析量はCr量の増加するほど小さくなった。(炭化物)/ γ -界面のPの偏析量は、 Fe_3C , M_3C の場合に較べて、 M_7C_3 , M_{23}C_6 の場合のほうが低かった。

(4) 以上の諸結果を、粒界・界面に対するC原子の弾性的相互作用，Cr原子の化学的相互作用，およびC-CrおよびP-Cr原子間の化学的相互作用の立場から，また，焼入れ過程の既存炭化物の成長を仮定して説明した。

本研究の遂行に当り，東北大学工学部助手 松山豊和工学修士，三浦勝望技官の助力と宮城高専学生 佐藤一幸(現在豊橋技科大学生)の協力があつたことを記し謝意を表します。

本研究は昭和52年度文部省科学研究費(奨励研究)の援助を得て行われたことを附記する。

文 献

- (1) M.P.Seah : Surface Sci., **53**(1975), 168.
- (2) E.D.Hondros and M.P.Seah : Int.Met.Rev., **22**(1977), 262.
- (3) R.Sankaran and C.Laird : Mat.Sci.Eng., **14**(1974), 271.
- (4) 高杉隆幸, 和泉 修 : 日本金属学会講演概要(1978・4月), 90.
- (5) W.C.Johnson and H.B.Smartt : Met.Trans., **8A**(1977), 553.
- (6) W.C.Johnson and B.V.Kovacs : Met.Trans., **9A**(1978), 219.
- (7) P.Hayes, W.Roberts and P.Grieveson : Acta Met., **23**(1975), 849.
- (8) P.Hayes and P.Grieveson : Acta Met., **23**(1975), 937.
- (9) 須藤 一, 吉田光彦 : 日本金属学会誌, **41**(1977), 1278.
- (10) K.Bungardt, E.Kunze and E.Horn : Arch. Eisenhüttw., **29**(1958), 193.
- (11) L.R.Woodyatt and G.Krauss : Met.Trans., **7A**(1976), 983.
- (12) T.Matsuyama and H.Suto : Trans. JIM, **20**(1979), 44.
- (13) 邦武立郎 : 日本金属学会誌, **30**(1966), 481.
- (14) 佐久間健人, 熊谷仁治, 西沢泰二 : 鉄と鋼, **60**(1974), 2153.
- (15) 金子秀夫, 西沢泰二, 玉置維昭, 谷藤暁男 : 日本金属学会誌, **29**(1965), 166.
- (16) H.L.Marcus *et al.* : see reference (2), 270.
- (17) E.D.Hondros and M.P.Seah : Met.Trans.A, **8A**(1977), 1363.
- (18) M.Guttman : Met.Trans.A, **8A**(1977), 1383.
- (19) 門間改三, 須藤 一 : 日本金属学会誌, **30**(1966), 558.
- (20) X.B.Pearson : *Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals-2*, Pergamon Press, Oxford, (1967), 923.
- (21) 堂山昌男, 日野出憲治 : 鉄鋼基礎共同研究会, 微量元素の偏析部会昭和52年度研究報告書, (1978), 5.

溶融錫，鉛，亜鉛の超音波伝播速度

津 安 英* 白 石 裕*
高 野 勝 利* 渡 辺 俊 六*

Yasuhide Tsu, Yutaka Shiraishi, Katsutoshi Takano and Shunroku Watanabe :

The Velocity of Ultrasonic Wave in Liquid Tin, Lead and Zinc.

The velocity of ultrasonic waves in liquid tin, lead and zinc has been measured in the temperature range from the melting points to the temperatures about 300 K higher than the melting points by using the double transducer pulse method at 2MHz. The relation between the velocity of ultrasonic waves and the experimental temperature could be represented by a straight line having a negative temperature coefficient over the entire range of experimental temperatures for these liquid metals. The adiabatic and isothermal compressibilities were calculated at their melting points from the obtained results and other thermodynamic data.

In comparison of the isothermal compressibility calculated by simple models with the experimental one, it was shown that the result by Ascarelli's model was in good agreement with the experimental value but a hard sphere model did not yield any satisfactory result for these liquid metals.

From these results, it was concluded that the contribution of free electron gas to the compressibility of these liquid metals cannot be neglected.

(Received October 17, 1978)

* 東北大学選鉱製錬研究所 (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University, Sendai)