(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.Grieverson : Acta Met., **23**(1975), 849.
- (8) P.Hayes and P.Grieverson : 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)

I. 緒 言

金属製錬の諸反応を微視的立場から理解するためには溶融金属の物性はもちろんのこと、その構造を知ることは極めて有用である。近年、この方面の研究が活発に行われ、特に溶融金属の密度、粘性、電気伝導度、X線および中性子線回折について相当量の研究報告がなされている⁽¹⁾⁽²⁾。また、溶融金属の構造は学問的にも非常に興味ある問題である。液体論では構成分子が球対称で、しかも分子間の相互作用が中心力であるとみなされるような液体に対して厳密な理論が表式化されている。実在の液体でこれらの条件にあてはまるものは不活性ガスと溶融金属であり、液体論の妥当性を調べるのに適している。液体論によれば液体の平衡状態における全ての性質は動径分布関数が分れば決定することができる。そのためあって、近年X線および中性子線回折による研究が数多く発表されている。また、超音波の速度および吸収などの音響学的データからも液体の構造について有用な情報が得られる。たとえば、液体の構造変化は圧縮率の変化を生じ音速の変化を引き起す。また、音波の吸収に関するデータは緩和過程を研究するのに利用することができる。さらに、理論計算などにおいて定積比熱 C_v を知る必要がしばしば生じるが、直接 C_v を測定するのは著しく困難である。しかし、音速の測定より非常に簡単に、しかも正確に定圧比熱と定積比熱の比 γ が求まり、それより C_v を求めることができる。

われわれは溶鉄、溶滓の超音波速度および吸収係数を測定し、それより圧縮率や体積粘性を求めて融体構造に関する情報を得ることを目的としている。その第一歩として、本報では試作した測定装置と、それを用いて行なった溶融錫、鉛および亜鉛の音速の測定結果、およびそれより求めた圧縮率について報告する。

II. 測 定 原 理

速度ポテンシャルを φ 、音速を c とすると、一般に波動方程式は次式で表わされる。

$$\nabla^2 \varphi = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} \quad (1)$$

送受信子間の音場を x 軸方向の平行平面波と仮定し、 φ の時間的変化を正弦的であるとすれば、式(1)は

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\omega^2}{c^2} \varphi = 0 \quad (2)$$

となり、式(2)の解は

$$\varphi = A e^{i(\omega t - (\omega/c)x)} + B e^{i(\omega t + (\omega/c)x)} \quad (3)$$

となる。ここで、 A, B は定数、 $\omega (=2\pi f)$ は角振動数である。式(3)の進行波のみを考え、 $\omega/c = k - i\alpha$ で定義される複素伝搬定数を用いて書き換えると

$$\varphi = A e^{i(\omega t - kx)} e^{-\alpha x} \quad (4)$$

が得られる。ここで、 $c = \omega/k$ は進行波の位相速度、 k は波数、 α は進行波の吸収係数を表わす。複素弾性率を

$$M = M' + iM'' = K + \left(-\frac{4}{3}\right)G \quad (5)$$

と定義すると、式(4)より、 M の実数部 M' および虚数部 M'' はそれぞれ式(6)、(7)で表わされる。

$$M' = \rho c^2 \left\{ 1 - \left(\frac{\alpha c}{\omega} \right)^2 \right\} / \left\{ 1 + \left(\frac{\alpha c}{\omega} \right)^2 \right\}^2 \quad (6)$$

$$M'' = \rho c^2 \left\{ 2 \left(\frac{\alpha c}{\omega} \right) \right\} / \left\{ 1 + \left(\frac{\alpha c}{\omega} \right)^2 \right\}^2 \quad (7)$$

ここで、 ρ は密度、 K は体積弾性率、 G はずれ弾性率である。通常、 $(\alpha c/\omega)^2$ の値は1に比して小さく、

$$M' \approx \rho c^2 \quad (8)$$

$$M'' \approx 2\rho c^3 \alpha / \omega \quad (9)$$

となる。補注に示した体積弾性率の表式(A-9) およびずれ弾性率の表式(A-16)と式(5)、(8)、(9)から一波長についての吸収係数 α_l を表わす次式が得られる。

$$\alpha_l = \alpha \lambda = \pi \left[\frac{\frac{K_r \omega \tau_v}{1 + \omega^2 \tau_v^2} + \frac{\frac{4}{3} G_\infty \omega \tau_s}{1 + \omega^2 \tau_s^2}}{K_0 + \frac{K_r \omega^2 \tau_v^2}{1 + \omega^2 \tau_v^2} + \frac{\frac{4}{3} G_\infty \omega^2 \tau_s^2}{1 + \omega^2 \tau_s^2}} \right] \quad (10)$$

また、音速は次式で表示される。

$$c^2 = \frac{1}{\rho} \left[K_0 + \frac{K_r \omega^2 \tau_v^2}{1 + \omega^2 \tau_v^2} + \frac{\frac{4}{3} G_\infty \omega^2 \tau_s^2}{1 + \omega^2 \tau_s^2} \right] \quad (11)$$

ここで、 K_0 はゆっくりした応力変化に対する体積弾性率、 K_r は緩和体積弾性率、 G_∞ は瞬間的ずれ弾性率、 τ_v と τ_s はそれぞれ体積およびずれの緩和時間である。

低周波領域、すなわちゆっくりした応力変化が加えられる場合には式(11)は

$$c_0^2 = \frac{K_0}{\rho} \quad (12)$$

となり、高周波領域では

$$c_\infty^2 = \frac{1}{\rho} \left(K_0 + K_r + \frac{4}{3} G_\infty \right) \quad (13)$$

で与えられる。また、 α_l は低周波領域では次式で表わすことができる。

$$\alpha_l = \frac{\pi \omega}{K_0} \left(K_r \tau_v + \frac{4}{3} G_\infty \tau_s \right) \quad (14)$$

式(A-14)および式(A-17)を用いて書き改めると

$$\alpha_l = \alpha \cdot \lambda = \frac{\pi \omega}{K_0} \left(\eta_v + \frac{4}{3} \eta_s \right) \quad (15)$$

ここで、 η_v は体積粘性、 η_s はずれ粘性を表わす。

一方、Stokes の古典吸収係数は次式で与えられているので、

$$\alpha_{\text{class}} = \frac{2}{3} \frac{G_\infty \omega^2 \tau_s}{\rho c_0^3} = \frac{2}{3} \frac{\omega^2 \eta_s}{\rho c_0^3} \quad (16)$$

式(16)で式(15)を割ると、低周波領域で次式を得る。

$$\left(\frac{\alpha}{\alpha_{\text{class}}} \right) = 1 + \frac{3}{4} \frac{K_r \tau_v}{G_\infty \tau_s} = 1 + \frac{3}{4} \frac{\eta_v}{\eta_s} \quad (17)$$

したがって、 c_0 の測定より体積弾性率 K_0 が求まり、 α

を測定することによりずれ粘性係数 η_s の既知の液体に対して体積粘性係数 η_v を求めることができる。

III. 測定方法

液体中の超音波速度を測定するためには幾つかの方法があるが、将来、吸収、分散の測定を行うことを考慮して江島ら⁽³⁾の用いた方法を採用した。すなわち、複変換パルス法により超音波 (2 MHz) の位相遅れを検出し伝播速度を求める方法である。測定回路のブロック・ダイアグラムを Fig.1 に、装置の概略図を Fig.2 に示す。発振回路で発

Fig.1 Circuit diagram used for the measurement of ultrasonic velocity in the liquid metals.

Fig.2 Schematic diagram of the apparatus used for the measurement of ultrasonic velocity.

1. Digital microgauge, 2. Stepping moter, 3. Thermocouple, 4, 10. Piezoelectric quartz crystal, 5, 9. Fused silica conduction rod, 6. Siliconit heater, 7. Fused silica crucible, 8. Molten metal, 11. Cylinder, 12. Piston.

生した電気パルスは下部水晶振動子によって機械的振動すなわち音波に変換され、下部石英伝導子によって炉内の熔融試料中に伝導される。試料中を通過した音波は上部石英伝導子を介して水晶振動子によって再び電気パルスに変換されて検出される。試料中の音波の伝播距離を上部伝導子の昇降によって変化させ、それに対応する遅延時間を測定して音速を求めた。上部伝導子には直径 10 mm、長さ 350 mm の透明石英丸棒を用い、下部伝導子は直径 18 mm、長さ 350 mm の透明石英丸棒で、外径 46 mm、内径 36 mm の透明石英製のつぼがすり合せ接合されている。送信および受信の水晶振動子には 2 MHz の基準振動数を有する X カット水晶を用い、水冷をほどこした伝導子にカナダバールサムを介して圧着した。上部伝導子は垂直に保持したシリンダー内のピストンに固定し、ステッピング・モータ (1.8~5400 °/s) によって昇降し、試料中の音波の伝播距離を変えるようにした。上部伝導子の移動距離はソニーマグネットスケール社製のデジタルゲージ (G-50 S) を用い、2/1000 mm の精度で測定した。加熱炉は常用 1800 K を目標にして、発熱体に複合管シリコニットを用い、電磁誘導の影響を低減するようにした。測定はピストン部を通してつぼ中に挿入した Pt/Pt-13%Rh 熱電対によって行った。

試料には高純度 Sn, Pb, Zn をあらかじめ真空溶解して用いた。各金属試料の分析値を Table 1 に示す。

Table 1 Chemical composition of sample metals.

	Zn (wt%)	Sn (wt%)	Pb (wt%)
Mg	0.00001		
Al	0.00001		
Si	0.00002		
Ca	0.00001		
Fe	0.00001	<0.005	
Cu	<0.00001	<0.005	0.00002
Zn	99.9999		
As		<0.001	
Ag			0.00001~2
Cd	0.00001		
Sn		99.95	
Sb		<0.01	
Pb	0.00001	<0.01	99.9999
Bi		<0.003	<0.00005

熔融金属試料と石英伝導子の濡れ性は必ずしも良好でなく、超音波が試料に伝達されない場合がしばしば観察された。そこで、熔融金属試料と石英伝導子間の濡れ性を改善して acoustic coupling を増し、測定に必要な強度の受信波を得るために、あらかじめパラフィンや各種の塩化物などの flux の使用を検討した。その結果、パラフィンや塩化物は共に acoustic coupling を改善することが認められたが、パラフィンは沸点が低く測定温度範囲を広くとることができないので使用しなかった。また、一般に塩化物などのハロゲン化合物ではその陽イオンと試料金属イオンとが交換反応をなし、その結果試料金属中に不純物の増

加する可能性があるため、試料金属と同種の塩化物を用いることとした。

測定手順はつぎの通りである。金属試料と塩化物を入れたるつばを炉の下部から挿入してセットし、反応管内部を完全に精製アルゴンで置換した後昇温して試料および塩化物を溶融する。つぎに上部伝導子を数回昇降して溶融金属を攪拌して塩化物を完全に浮上させた後、所定温度に達するのを待って測定を開始する。その際、単に溶融金属中に石英伝導子を浸漬しても十分な強度を有する受信波が得られなかった。そこで一旦上部伝導子を溶融塩層まで引き上げてその端面に溶融塩を附着させ、再び降下して溶融金属中に浸漬してある下部石英伝導子と完全に接触させ、下部伝導子の端面に薄い溶融塩層を附着させた。このようにして十分な強度の受信波を得た後、攪拌が起らないように上部伝導子をゆっくり上昇し、約 2 mm 移動するごとに遅延時間を測定した。上部伝導子の全移動距離は 15~20 mm であり、この一連の測定に要する時間は約 25~30 分であった。

IV. 測定結果

本研究では常温部で発生した超音波を炉内の高温部に設置した試料中へ伝達するために長い伝導子を用いているので、伝導子自身による超音波の減衰や干渉、あるいは試料との界面での音波の反射などに起因する誤差が入る可能性がある。そこで、これらの点を調べるために本装置を用いてメチルアルコールおよび水銀中の伝播速度を常温において測定し、従来の研究者達^{(4)~(6)}が振動子を直接試料中に挿入して測定した報告値と比較した。その結果を Table 2 に示す。これから少くとも室温においては充分満足すべき精度で測定できることが分る。温度による影響としては試料金属中の温度が均一でないことや、それにともなう対流によるもの、さらに、温度分布のある炉中で上部石英伝導子の昇降によって生じる伝導子自体の膨張あるいは収縮による超音波の伝播距離の変化、すなわち、室温で測定しているマグネット・スケールの読みと炉中の高温部にある石英伝導子の先端の移動距離が必ずしも同一でないことによる誤差が考えられる。温度の不均一や対流による影響は炉の均熱帯の長さをできるだけ長くすることによって避けることができるが、石英伝導子自身の膨張収縮による影響は避

Table 2 Comparisons of the velocities of ultrasound in Hg and CH₃OH with available data.

Hg, c(m·s ⁻¹)	
Hubbard ⁽⁴⁾	1451.0(293 K)
Golik ⁽⁵⁾	1452 (293 K)
Yoshioka ⁽⁶⁾	1450.36±0.14(293 K)
This work	1450.1±1.4(298.7 K)
CH ₃ OH, c(m·s ⁻¹)	
Hubbard ⁽⁴⁾	1121(293 K)
This work	1121.8±1.3(293.1 K)

けられないものであり、つぎにその大きさを簡単に検討する。

使用した炉の温度分布の一例を Fig.3 に示す。964±0 K で約 30 mm, 964±1.0 K で約 50 mm の均熱帯があり、炉の上端の温度は 531 K であった。Fig.3 で縦軸は 964 K の均熱帯の最下限を原点として距離 l が目盛っている。い

Fig.3 The temperature distribution of the furnace.

ま、この均熱帯の最下限の位置に上部石英伝導子の下端が設置されている状態から均熱帯の上端まで 30 mm 引き上げた場合を想定する。この時伝導子の最下端より 30 mm 上の点の温度は炉の温度分布より 964 K から 955 K に降り、さらに 30 mm 上の点の温度は 955 K から 938 K に下る。以下同様に、逐次温度は降下し、それにともなう伝導子の収縮が起るものと考えれば、全長 320 mm (水冷のところまで) の伝導子について 30 mm 毎の収縮は近似的につぎのように計算することができる。

$$\Delta l_1 = \beta \times 30 \times (964 - 955)$$

$$\Delta l_2 = \beta \times 30 \times (955 - 938)$$

$$\vdots$$

$$\Delta l_9 = \beta \times 30 \times (583 - 503)$$

ここで、 β は石英ガラスの線熱膨張率である。したがって、全体の収縮はこれらの和で与えられるものとすれば次式で表わされる。

$$\Delta l = \sum_i \Delta l_i = \beta \times 30 \times (964 - 503)$$

β に文献値⁽⁷⁾ 0.35×10^{-6} を採用すれば、 $\Delta l = 4.84 \times 10^{-3}$ mm となる。この値はマグネットスケールの精度 (= 2/1000) の 2 倍強で、この場合には超音波の伝播距離を補正する必要がある。しかし、伝導子の移動距離が 15 mm 程度であるとすれば、 Δl の値は測定誤差と同程度になることが予想される。

本研究では上部伝導子を垂直に昇降して試料中の超音波の伝播距離を変化し、その変化量 ΔL に対応する音波の遅延時間 Δt を求め、次式によって伝播速度 c を算出している。

$$c = \Delta L / \Delta t \quad (18)$$

ちなみに、式(18)の関係が成立するかどうか調べた結果の一例を Fig. 4 に示す。上述の石英伝導子の膨張・収縮の考察から $\Delta L \approx 15$ mm 以上では式(18)の直線関係が満足されないことが予想される。しかるに Fig. 4 に見られるように $\Delta L \approx 15$ mm 以上でも直線関係が成立している。これは Δt の測定誤差 ($\approx 0.02 \mu\text{s}$) が大きく、その範囲内に含まれてしまうことによるものと思われる。そこで、これらの全測定点を用い、最小 2 乗法によって原点を通る直線式を求め、その勾配から伝播速度 c を決定した。また、その標準偏差 σ を測定値の誤差として Fig. 5, 6, 7 中棒線で示した。

Fig. 4 Relation between the distance of propagation of ultrasonics and the traveling time.
○ Zn (801 K), × Sn (973 K), ○ Pb (839 K)

1. 溶融 Sn の音速

flux として特級試薬の SnCl_2 を使用して行なった測定結果を Fig. 5 に示す。比較のために他の研究者による測定結果も併せて図示した。これらの測定値のうち最も初期に行なわれた Kleppa⁽⁸⁾の測定値を除くと、われわれの測定

Fig. 5 The temperature dependence of ultrasonic velocity in liquid tin.

1. Gitis *et al.*, 2. Plass, 3. Gordon, 4. Yoshioka *et al.*, 5. Khodov, 6. Filippov *et al.*, 7. Kleppa, 8. This work.

結果は他の研究者達^{(9)~(14)}の測定結果と比較的によく一致している。しかし、図では高温部分を省略したが Filippov⁽¹³⁾の測定は融点直上から 1273 K にわたる最も測定温度範囲の広いものであるが、本研究結果と比較すると音速の温度係数および融点へ外挿した値が共に幾分異っている。

2. 溶融 Pb の音速

試薬特級 PbCl_2 を flux として用いて測定した音速と温度の関係および他の研究者達^{(8)~(14)}の測定結果を Fig. 6 に示す。図に見られるように、全ての研究者の測定結果は比較的よく一致している。とりわけ、本研究結果は音速の絶対値および温度係数とも Gitis⁽⁹⁾の値と非常によく一致している。しかし、Filippov⁽¹³⁾の測定結果(測定温度範囲は融点直上から 1273 K)と比較すると本研究の温度係数は幾分小さい。

Fig. 6 The temperature dependence of ultrasonic velocity in liquid lead.

1. Kleppa, 2. Gitis *et al.*, 3. Filippov *et al.*, 4. Khodov, 5. Gordon, 6. Plass, 7. Yoshioka *et al.*, 8. This work.

3. 溶融 Zn の音速

本系では flux として ZnCl_2 を用いて音速の測定を行なった。その結果を Fig. 7 に示す。また、比較のために他の研究者^{(8)~(10)(13)(15)}の測定結果も合せて図示した。融点近傍における本測定結果は Gitis⁽⁹⁾, Webber⁽¹⁵⁾, 特に

Fig. 7 The temperature dependence of ultrasonic velocity in liquid zinc.

1. Gitis *et al.*, 2. Filippov *et al.*, 3. Webber, 4. Kleppa, 5. Plass, 6. This work.

Filippov⁽¹³⁾らの値によく一致しており、温度係数は Gitis らの値に近い値を示している。本系では測定中に受信波の消滅することがしばしば生じ、測定が非常に難しく、そのため Sn, Pb に比して誤差も幾分大きく、約 1.5~2% となっている。なお、測定中に受信波の消滅することは Sn, Pb では観察されなかった。

以上の熔融 Sn, Pb, Zn の測定結果から各金属の融点における音速の値を外挿によって求めた結果を Table 3 に示す。熱力学によれば断熱圧縮率 β_a および等温圧縮率 β_T はそれぞれ式(19), (20)で表わされる。

Table 3 Ultrasonic velocities and adiabatic compressibilities at the melting points.

	$T_m(K)$	$C(m \cdot s^{-1})$	$\beta_a(m^2N^{-1} \times 10^{-11})$	
			Present work	Filippov
Sn	504.9	2466±10	2.35	2.45
Pb	600.3	1826±12	2.83	2.86
Zn	692.5	2836±26	1.87	1.90

$$\beta_a = \frac{1}{c^2 \rho} \quad (19)$$

$$\beta_T = \beta_a + \frac{VT\alpha^2}{IC_p} \quad (20)$$

ここで、 ρ は融体の密度、 c は音速、 V はモル体積、 T は温度、 α は熱膨張係数、 C_p は定圧比熱、 I は熱の仕事当量である。

式(19)を用いて計算した断熱圧縮率、および比較のため Filippov の音速の測定結果から算出した断熱圧縮率の値も合せて Table 3 に示した。両者の間には良い一致が認められる。

V. 考 察

密度の揺ぎに関する統計理論から圧縮率 β は次式で表わされる⁽¹⁶⁾。

$$\rho_0 k T \beta = 1 + \rho_0 \int_0^\infty [g(r) - 1] 4\pi r^2 dr \quad (21)$$

ここで、 ρ_0 は原子数密度、 k はボルツマン定数、 $g(r)$ は分布関数である。したがって、 $g(r)$ が分れば圧縮率を計算することができる。一方、X線あるいは中性子線の回折実験から得られる原子相関関数 $a(K)$ は次式で与えられる。

$$a(K) = 1 + 4\pi \rho_0 \int_0^\infty r^2 [g(r) - 1] \frac{\sin Kr}{Kr} dr \quad (22)$$

ここで、 $K = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2)$ であり、 λ は波長、 θ は散乱角である。したがって、 $a(K)$ の測定から $g(r)$ が求まり、この $g(r)$ を用いて式(21)より圧縮率 β を算出することができる。しかし、この方法で β を計算するのはやっかいである。

いま、式(22)において、 $K \rightarrow 0$ の極限を考えると式(22)は式(23)となる。

$$a(a) = 1 + 4\pi \rho_0 \int_0^\infty r^2 [g(r) - 1] dr \quad (23)$$

この式の右辺は式(21)により密度の揺ぎを与えるものであり、

$$a(0) = \rho_0 k T \beta \quad (24)$$

なる関係が得られる。したがって、実験によって $a(0)$ の値が求まれば直ちに β を算出することが可能である。しかし、 $K \approx 0$ 近くでは $a(K)$ の値は非常に小さくなり、 $a(0)$ の値を正確に知るには $K < 0.1(nm)^{-1}$ の範囲、すなわち小角度散乱に関する測定精度が充分高くなければならない。一般にこれを精度よく測定することは難しく、現在のところ試みられた例はほとんどないようである。したがって、 $a(0)$ の値を求めるには $a(K)$ の値を図上より $K=0$ に外挿する以外にはなく、これによって得られる $a(0)$ の値には大きな誤差を含むものと考えられる。そこで、つぎの方法を採用する。

上述のごとく、 $a(0)$ を計算するには $g(r)$ が分ればよい。 $g(r)$ を理論的に求めるにはポテンシャル $\varphi(r)$ が r の関数として与えられなければならないが、現在のところ金属に関しては $\varphi(r)$ の正しい関数形は知られていない。しかし、液体の最も簡単な構造モデルである剛体球モデルを用いて計算した $a(K)$ の値が実験的に求められた $a(K)$ の値とほぼ一致することが最近よく報告されている⁽¹⁾⁽²⁾⁽¹⁶⁾。そこで剛体球モデルを用いて Percus Yevick の式から $a(0)$ を厳密に計算すると次式が得られる。

$$a(0) = \frac{(1-\eta)^4}{(1+2\eta)^2} \quad (25)$$

ここで、 η は充填度で剛体球の直径を σ とすると

$$\eta = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{\sigma}{2} \right)^3 N \frac{1}{V} = \frac{\pi}{6} \rho_0 \sigma^3 \quad (26)$$

で表わされる。早稲田⁽¹⁷⁾によれば実験的に求められた $a(K)$ を最も良く再現する η の値は Sn, Pb, Zn に対しそれぞれ 0.43, 0.46, 0.46 である。これらの値を式(25)に代入して $a(0)$ を求め、式(24)によって算出した圧縮率の値を Table 4 の β_{PY} に示す。これから分るように、この方法で求めた等温圧縮率は測定値 $\beta_T(\text{exp})$ に比して約 2~4 倍大きい値となっている。これは η の選び方にも起因しているが、主として剛体球モデルを採用したことの原因があると思われる。すなわち、剛体球モデルではイオン-イオン間の斥力を重視し、自由電子とイオン間の相互作用から生ずる引力および自由電子の運動エネルギーの影響を無視していることに最大の原因があるものと考えられる。

Table 4 Comparison of model compressibility calculations with experiment at the melting points.

	Compressibilities ($m^2N^{-1} \times 10^{-11}$)		
	$\beta_T(\text{exp})$	β_{PY}	β_A
Sn	2.71×10^{-11}	1.23×10^{-10}	2.80×10^{-11}
Pb	3.29×10^{-11}	9.04×10^{-11}	3.11×10^{-11}
Zn	2.09×10^{-11}	3.93×10^{-11}	2.39×10^{-11}

Ascarelli⁽¹⁸⁾は現象論的議論より剛体球モデルに自由電子モデルを加味して融点 T_m における圧縮率に対して次式を得ている。

$$\beta_A = \left[\rho_0 k T_m \left\{ \frac{(1+2\eta)^2}{(1-\eta)^4} - \frac{4}{3} \frac{1+\eta+\eta^2}{(1-\eta)^3} + \frac{2}{15} \frac{z E_F}{k T_m} \right\} \right]^{-1} \quad (27)$$

ここで, z は価電子数, E_F は Fermi エネルギーである。式(27)を用いて計算した圧縮率 β_A の値を Table 4 に示す。表に見られるように, β_{PY} に比べて β_A は驚くほど実測値とよく一致している。したがって, 溶融 Sn, Pb, Zn では自由電子ガスの存在は圧縮率に対して少なからぬ影響を与えていると考えられる。

VI. 結 論

試作した超音波速度測定装置を用いて, 溶融 Sn, Pb, Zn 中の伝播速度を測定し, 圧縮率を求めた。得られた結果を要約すれば以下のとおりである。

(1) 溶融 Sn, Pb, Zn 中の超音波の伝播速度は負の温度係数を有する直線で示され, 温度係数はいずれも従来の測定者達の値とほぼ一致している。

(2) また, 溶融 Sn, Pb では, 融点に外挿した音速の値は文献値と非常によく一致しているが, 溶融 Zn では幾分低値を示した。

(3) 各金属の融点直上における音速から算出した等温圧縮率は Percus-Yevick 式をもとにした剛体球モデルによる計算値および Ascarelli のモデルを用いた計算値と比較した結果, Ascarelli のモデルによる等温圧縮率の計算値が測定値に非常によく一致することが分った。

(4) したがって, これらの金属では自由電子ガスの存在が圧縮率に対して少なからぬ影響を有しているものと思われる。

最後に, 本研究を遂行するにあたって, 御指導をいただきました東北大学工学部教授 江島辰彦博士ならびに当研究所助教授 梅津良昭博士に感謝申し上げます。また, 実験の一部に協力してくれた東北大学大学院生 永末博義君にお礼申し上げます。

文 献

- (1) S. Takeuchi : *The properties of liquid metals*, Taylor and Francis Ltd., (1972).
- (2) S. Z. Beer : *Liquid Metals*, Marcel Dekker, Inc., New York, (1972).
- (3) 江島辰彦, 三橋俊夫 : 日本金属学会誌, **39** (1975), 687.
- (4) J. C. Hubbard and A. L. Loomis : *Phil. Mag.*, **5** (1928), 1177.
- (5) A. Z. Golik, I. F. Kassen and G. M. Kuchak : *Soviet Phys.—Acoustics*, **7** (1962), 202.
- (6) 吉岡達雄, 鈴木弘志, 竹内 栄 : 私信.
- (7) 飯田修一, 大野和郎, 神前 薫, 熊谷寛夫, 沢田正三 : 物理定数表, 朝倉書店, (1969), 93.
- (8) O. J. Kleppa : *J. Chem. Phys.*, **18** (1950), 1331.
- (9) M. B. Gitis and I. G. Mikhailov : *Soviet Phys.—Acoustics*, **12** (1966), 14.
- (10) K. G. Plass : *Akust. Beiheft*, **13** (1963), 240.
- (11) R. B. Gordon : *Acta Met.*, **7** (1959), 1.
- (12) Z. L. Khodov : *Fiz. Met. i Metallov.*, **10** (1960), 772.
- (13) L. A. Pronin and S. I. Filippov : *Izv. vuzov Chem.*, **5** (1963), 10.
- (14) 吉田達雄, 鈴木弘志 : 液体金属の構造と物性の問題点研究会報告, (1970), 199.
- (15) G. M. B. Webber : *Fifth Int. Cong. on Acoustics*, Liege, (1965),
- (16) 竹内 栄 : 液体金属の構造と物性, 日本金属学会, (1971), 17.
- (17) Y. Waseda : *Int. Conf. of liq. Met.*, Bristol, July (1976).
- (18) P. Ascarelli : *Phys. Rev.*, **173** (1968), 271.

補 注

超音波の速度および吸収を弾性率, 緩和時間および粘性に関係づける式を導出する。

粘弾性液体中では応力の圧縮性成分 P と歪み S は体積弾性率 K によって関係づけられ, ずれ応力 T_{ij} はずれ弾性率 G によってずれ歪み S_{ij} に関係づけられる。すなわち,

$$P = -KS \quad (A-1)$$

$$T_{ij} = GS_{ij}, \quad i \neq j \quad (A-2)$$

しかし, 応力が時間と共に変化する場合には, つぎの応力および歪みの時間微分を含む関係式を用いる必要がある。

$$p + a \frac{\partial P}{\partial t} = - \left(bS + c \frac{\partial S}{\partial t} \right) \quad (A-3)$$

低周波領域, すなわち, ゆっくりした変化では $\partial/\partial t$ の項は無視してよいから, この式は式(A-1)と同等で, $b=K=K_0$ となる。ここで, K_0 はゆっくりした変化に対する体積弾性率を表す。高周波領域では, すなわち, 急激な変化に対しては $\partial/\partial t$ の項だけをとると

$$\left(\frac{\partial P}{\partial t} \right)_\infty / \left(\frac{\partial S}{\partial t} \right)_\infty = \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right) = \frac{-c}{a} = K_\infty \quad (A-4)$$

ここで, K_∞ は瞬間的な変化に対する体積弾性率を表す。

流体の体積がある一定容積から他の値に不連続的に変化したとすれば, 圧力に対する式(A-3)の解は次式で与えられる。

$$p - p_0 = (p_1 - p_0) + (p_i - p_1) e^{-t/a} \quad (A-5)$$

ここで, p は時間 t における圧力, p_0 は初めの圧力, p_1 は最終の圧力, p_i は体積変化直後に生じる瞬間の圧力, a ($=\tau_v$) は体積が一定になるまでの時間, すなわち緩和時間である。逆に, 圧力 ΔP を加えると, 体積は一定圧力において変化し, 式(A-3)の解は次式の形となる。

$$S = S_1 - (S_1 - S_i) e^{-t/(c/b)} \quad (A-6)$$

ここで, S_1 ($=\Delta P/K_0$) は $t=\infty$ における最終の体積変化であり, S_i ($=\Delta P/K_\infty$) は圧力を加えた直後の瞬間的体積変化である。 c/b ($=\tau_p$) は定圧における緩和時間であり, τ_v とつぎの関係を有している。

$$\tau_p = (K_\infty/K_0)\tau_v \quad (\text{A-7})$$

したがって、式(A-3)は次式となる。

$$p + \tau_v \frac{\partial P}{\partial t} = -K_0 \left(S + \tau_p \frac{\partial S}{\partial t} \right) \quad (\text{A-8})$$

流体に周期的に変化する凹状の圧力が加えられた場合、弾性率は式(A-8)を用い、 $\partial/\partial t \rightarrow i\omega$ のおきかえをすると次式のように複素数で表わすことができる。

$$K = \frac{P}{-S} = K_0 + \frac{K_r \omega^2 \tau_v^2}{1 + \omega^2 \tau_v^2} + i \frac{K_r \omega \tau_v}{1 + \omega^2 \tau_v^2} \quad (\text{A-9})$$

ここで、 $K_r = K_\infty - K_0$ は緩和弾性率を表わす。

液体の圧縮率 β_0 は格子間隔の変化に依存するもの β_∞ と構造の変化によるもの β_r の和で表わされる。すなわち、

$$\beta_0 = \beta_\infty + \beta_r \quad (\text{A-10})$$

また、圧縮率は弾性率とつぎの関係を有するので、圧縮率

$$\beta_0 = 1/K_0, \quad \beta_\infty = 1/K_\infty, \quad \beta_r = \frac{K_\infty - K_0}{K_\infty K_0} \quad (\text{A-11})$$

は式(A-9)と同様に次式のように複素表示することができる。

$$\beta = \beta_0 - \beta_r \frac{\omega^2 \tau_p^2}{1 + \omega^2 \tau_p^2} - i \beta_r \frac{\omega \tau_p}{1 + \omega^2 \tau_p^2} \quad (\text{A-12})$$

式(A-9)を書き改めると、

$$p = [R_e K + i\omega \eta_v](-S) \quad (\text{A-13})$$

ここで、 $\eta_v = K_r \tau_v / (1 + \omega^2 \tau_v^2)$ 、 $R_e K$ は弾性率 K の実数部を表わす。 η_v は液体の凹状応力の1周期の間に損失するエネルギーに比例し、体積粘性と呼ばれている。低周波領域では式(A-9)より

$$\eta_v = K_r \tau_v = \frac{\beta_r}{\beta_0^2} \tau_p \quad (\text{A-14})$$

となる。

ずれ応力に対しては式(A-8)と類似の次式を得る。

$$T_{ij} + \tau_s \frac{\partial T_{ij}}{\partial t} = G_\infty \tau_s \frac{\partial S_{ij}}{\partial t} \quad (\text{A-15})$$

ここで、 τ_s はずれの緩和時間、 G_∞ は瞬間的ずれ弾性率を表す。また、静的ずれ弾性率は存在しないと仮定した。周期的凹状応力を考えると、複素ずれ弾性率は次式となる。

$$G = T_{ij}/S_{ij} = \frac{G_\infty \omega^2 \tau_s^2}{1 + \omega^2 \tau_s^2} + i\omega \frac{G_\infty \tau_s}{1 + \omega^2 \tau_s^2} = R_e G + i\omega \eta_s \quad (\text{A-16})$$

ここで、 $R_e G$ はずれ弾性率の実数部を表し、 $\eta_s = G_\infty \tau_s / (1 + \omega^2 \tau_s^2)$ は周波数に依存するずれ粘性で、低周波領域では

$$\eta_s = G_\infty \tau_s \quad (\text{A-17})$$

となる。

Nb-Ti-Zr超電導合金の臨界電流密度に及ぼす時効の影響

石 田 文 彦* 土 井 俊 雄*

Fumihiko Ishida and Toshio Doi : The Effect of Aging on the Critical Current Density in Superconducting Nb-Ti-Zr Alloys.

The effect of aging temperature, cold-reduction prior to aging, O₂ content and composition on the variation in the critical current density, J_c , by isothermal aging was investigated in heavily cold-worked Nb-Ti-Zr alloys on the Nb-Ti side. The results are summarized as follows:

(1) When these alloys are aged isothermally at temperatures from 350 to 500°C, J_c increases initially, reaches a maximum value and then decreases. Increase in J_c of three orders of magnitude is possible as a result of aging.

(2) The maximum value of J_c on the isothermal aging curve becomes higher at a lower aging temperature, at a less cold-reduction prior to aging or with a higher O₂ content.

(3) The J_c of aged alloy becomes a maximum in composition containing 35 at%Nb, 60 to 65 at%Ti and less than 5 at%Zr.

(4) The maximum value of J_c was obtained for Nb-60.0 at%Ti-5.0 at%Zr alloy containing 1200 wt ppm O₂, aged at 350°C for 330 h after 98.44% cold-reduction. The values of J_c at 4.2 K were 2.4×10^9 A/m² at 5.0 T, 1.1×10^9 A/m² at 7.0 T and 3.0×10^8 A/m² at 9.0 T, respectively. The upper critical field of this specimen was 11.3 T at 4.2 K and its critical temperature was 8.6 K.

(Received November 9, 1978)

* 株式会社日立製作所中央研究所 (Central Research Laboratory, Hitachi Ltd., Kokubunji)