Geiger-Müller 計數管による金屬及び合金の 諸性質の研究 (第2報)* 金屬中への Th の擴散

森 永 卓 一** 塩 田 信 雄***

Takuichi Morinaga and Nobuo Shiota: Study on the Various Properties of Metals and Alloys by the Geiger-Müller Counter (2nd Report) Diffusion of Th on Al and Fe. The authors studied the diffusion of Th on Al (in solid and molten state) and Fe (in solid state) by means of the counter. To obtain the pure Th free from disintegrating substances, carbon electrodes which were filled with ThO₂ were heated up to 2000°C for a few minutes.

In the preliminary experiments, the authors noticed that the emissibility of Th reached at a constant value after several days. Then the determination was carried out with respect to the above tendency. When the pure Th was dissolved in conc. HNO₃, it was changed into Th (NO₃)₄. The specimen was suffused with it, Al was not attacked due to its high corrosion-resisting properties against conc. HNO₃. On the contrary, the measurement of the diffusion layer of Th on Fe was followed with difficulty, because Fe was slightly attacked by conc. HNO₃.

With Th (NO₃)₄, the diffusion of Th on Al and Fe at suitable temperatures and times was investigated. The diffusion coefficients were calculated by the following equation:

$$\frac{C_x}{C_0} = 1 - \phi \frac{x}{2\sqrt{Dt}}.$$

From the authors' experiments, it was found that the concentration is nearly proportional to the counting numbers, and it may safely be asserted that the counting numbers are substituted for C_0 and C_x .

The diffusion coefficients of Th on solid and molten state of Al were not markedly changed and its diffusion velocity was not very speedy. The diffusion of Th on Fe was as good as the diffusion of other metals, but it easily formed Fe₃Th reaching the diffusion of Th on Fe in some degree. In a word, it is possible to determine the diffusion coefficients of Th on some metals by the authors' method.

(Received June 5, 1950)

** 富山大学工学部; *** 茨城大学工学部

* 昭和25年4月本会東京大会に発表.

I. 緒 言

放射性原子を利用して自己拡散の実験で、Pb 中の Th の拡散を測定する試みは、既に W. Seith⁽¹⁾によつて行われている。著者等は既に第 1 報⁽²⁾で報告したような装置を使用して、固体及び熔融金属中への Th の相互拡散を Al 及び Fe について実験し、それぞれの拡散恒数を求めて見た。

II. 実験方法と材料

Th は一般に ThO_2 の形で存在しているが、自然放射性元素崩壊系列から見ると、 MsTh_2 は元素の状態にある筈である。 ThO_2 から Th が崩壊して MsTh_1 になるときに α 粒子を放出するが、そのときの反動で MsTh_1 は O との結合をふり切つて α 粒子と反対の方向に飛び出すことになるから、 MsTh_1 の β 崩壊から出来る MsTh_2 も元素の状態にある筈である。純粋な Th の拡散を測定するために、 ThO_2 を炭素電極に充填して直流電弧で 2000° 以上の高温に数分保持し、種々の崩壊生成物を蒸発除去した。かくして得た Th を約 1 週間放置し、その間の放射性強度を測定して見ると Fig. 1 に示すようになる。最初は強度を減少し約 5 hrs 後に最小値に達し、その後は時間の経過とともに強度は急激に増加し、本測定範囲では強度は増加の傾向を示し一定値に達していない。

而して前述の強度曲線の最小値の認められる時間は、崩壊

Fig. 1 The Characteristic Curve of the Emissibility of Th.

生成物の蒸発除去処理における処理温度及び時間に影響されることが別の実験から明かにされている。然しながら最小値出現時間の変移は、著者等の実験目的とは直接関係がないから本論文においては省略する。

この強度変化の傾向から、拡散直後に直ちに強度の測定を行うのは面白くない。少くとも 1 週間位の時間を経過した後には測定を始めた方が、測定強度を大きくする点からも、又測定誤差を少なくする点からも好都合である。拡散を妨げると想われる諸因子の除去には従来行われた方法をとつた⁽³⁾。Th の方は conc. HNO_3 に溶解して $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ として被拡散試料面に塗布する。この場合に Al は HNO_3 に侵されな

いが、Fe は多少侵されて測定誤差がかなり入つて来るように想われる。固体 Al の場合には $2.5 \times 50 \text{ mm}^2$ 、熔融状態のときは $1.5 \times 40 \text{ mm}^2$ の各試料を耐熱煉瓦製のボート中の Th 粉末上におく。何れの場合も試料の厚さは 1.3 mm であつた。Fe の場合は径 40 mm の丸棒を Al の場合と全く同一条件のもとで取扱つたが、酸化を防止するために水素気流中で実験を試みた。次に拡散温度の決定であるが、従来の研究⁽⁴⁾では Al-Th 合金は 636° 以上の温度では固液兩相が共存する範囲がある。従つて本実験では $500 \sim 600^\circ$ の範囲を選び、熔融状態では $750 \sim 800^\circ$ の範囲を選び、Fe では $700 \sim 910^\circ$ の範囲にわたつて測定した。拡散恒数は次式で示され、式中の C_0 は Th との接触面における濃度、 C_x は試料の接触面から x の距離における濃度である。

$$\frac{C_x}{C_0} = 1 - \phi \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$$

濃度と Th の計数値の間には明かに比例的な関係が成立するから、上式の C_0 及び C_x にそのときの記録値を記入しても差支えない。

III. 実験結果

Fig. 2 に固体及び熔融 Al 中への Th の拡散を拡散距離と録数値との関係で示す。固体 Al 試料はすべて焼鈍済みのものであつて拡散所要時間は 6~17 hrs、熔融 Al の場合は 2~2.5 hrs にとつた。明かに Th の濃度に比例して計数値が変化している。即ち接触面から遠ざかるにしたがつて計

Fig. 2 Relation between the Counting Numbers and the Penetrating Depth (Aluminium).

数値は減少し、その減少の程度は処理温度及び時間で変化する関係は、他の方法で拡散距離を求めた結果と良く一致する。Fig. 3 は加工組織の Al と単結晶 Al への Th の拡散の相違を検討したものである。蓋し Th の Al への拡散が粒界拡散、粒内拡散及び格子内拡散の何れかに属する可能性が多いかを知りたいためである。(a) は加工度 80% のもの、(b) は完全焼鈍を行つたもの、(c) は単結晶である。明かに相違が認められ、拡散速度は (a), (b), (c) の順になつてゐる。特に (c) の単結晶においては著しく緩慢であつて、焼鈍した試料にも及ばない結果が得られ、これ等の点についての考察

(1) W. Seith, Diffusion in Metallen, Berlin (1939).

(2) 本誌, B-14 (1950), No. 6, P. 42.

(3) 例えば酸洗, アルカリ洗等.

(4) A. D. Lebel, Z. anorg. Chem., 166 (1927), 16.

Fig. 3 The Effect of the Front Career of Al on the Diffusion of Th on Al.

Fig. 4. Relation between the Counting Numbers and the Penetrating Depth (Iron).

類似し、拡散時間よりも拡散温度が高いほど拡散速度が増大している。各温度における拡散時間を2 hrsに換算した場合の剝離の厚さと温度との関係を示すと、同図の右端に示したようになる。この曲線は900°前後より急激に上昇し、 A_2 変態との関聯を良く現わしている。Fig. 3及びFig. 4に示した関係を定石通りの絶対温度の逆数と拡散恒数の対数との関係として示すとFig. 5のようになり、殊にFeにThの拡散では、 A_2 変態で拡散恒数の変化が認められ、Fig. 4の右端に示した結果を再現している。このことは他の実験⁽⁶⁾からも同様な結果が得られ、その結果と良く一致している。

(5) 加瀬, 金属の研究, 12 (1935), 49.

Fig. 5 The Diffusion Coefficients of Th on Al and Fe.

IV. 考 察

固、溶融状態のAl中への拡散恒数はこの温度範囲では余り著しい相違は認められないが、概して拡散速度は緩慢である。固体状態の同一温度において単結晶の拡散が著しく緩慢であるのは、ThのAl中への拡散が、主として粒界拡散による場合が多いことを示している。80%加工度のAlへの拡散速度の比較的迅速であることは、再結晶によつて多数の新しい結晶が生まれ、拡散温度が普通の場合の焼鈍温度よりはるかに高いから結晶粒の成長も旺んである。

然しながらこれを(b)及び(c)の試料に較べれば、結晶粒の数は多いからThの拡散は活発に行われて良いわけである。Fe中へのThの拡散は他の金属の拡散の場合⁽⁶⁾と全く同様であるが、常に脆弱な剝離し易い相を生成して、これが拡散恒数と比例的な関係をもっている。Thがある量までFe中に拡散すると Fe_3Th のような化合物を生成し、このものがFe面より剝離し、しかも拡散温度に対して比例的な変化を伴うことが判る。

V. 總 括

以上要するに拡散現象を従来のように分析、検鏡及びX線分析によらずに、拡散金属元素の放射能を利用して調べて見た。少くとも本実験では計数管によつて拡散現象の測定が可能であることを示した。それから判ることは固体Alに対するThの拡散は主として粒界拡散であり、一方融体Alに対するThの拡散は非常に迅速に行われ、例えば700°で1hr保持すると数mmから数十mmの拡散移動がX線film上に認められる。FeへのThの拡散は相当迅速に行われ、殊に脆弱な剝離相の厚さが拡散恒数と比例的関係にある結果が得られた。

終りに装置の整備に種々の御配慮を賜つた東京芝浦電機マツダ研究所の野中 到博士及び平沢進八氏に厚くお礼申し上げます。

(6) 従来文献による分子式。