

# アイソトープと冶金学

Isotope in Metallurgy

加藤 正夫\*

Masao KATO

アイソトープ・放射線の材料科学への応用は、はかり知れない大きさと拡がりがある。このことは過去における顕著な成果によって既に実証されている。冶金学を専門とする著者が、30年にわたり研究室と生産現場の両面で行ってきた研究を中心に、内外の進歩発展を解説したものである。

## 1. 緒 言

アイソトープ<sup>※</sup>の歴史は1896年にH. Becquerel がウラン塩が放射線を出す性質のあること発見したときから始まったといえる。今世紀の初頭は核物理学と核化学とが新しく開花した時期であった。数多くの新しい発見や全く新しい理論の組立のなかであって、G. Hevesy は天然のアイソトープTh B ( $^{232}\text{Pb}$ ) や Ra D ( $^{210}\text{Pb}$ ) などを含む Pb を用いて固体鉛中のそして溶解鉛中の Pb 原子の自己拡散恒数を測定するという、それまでは全く不可能であった、輝かしい成果を1913年に発表した。この仕事はアイソトープを追跡子(トレーサー)として使用する最初の実験としても有名なものであるが、アイソトープと冶金学との結びつきは実にこの Hevesy の仕事から始まったのである。

時が下り1932年にはJ. D. Cockcroft と E. T. Walton によって加速器が作られ、これにより種々の人工アイソトープが作られるようになり、G. Seitz らは金属・合金の拡散研究を盛んにやり出している。さらに10年後1942年にE. Fermi によって原子炉が作られるに至って、多種類の人工ラジオ・アイソトープが多量に製造できるようになり、アイソトープの拡大された利用研究活動が科学技術の各分野で始まるのである。この研究活動は原子力開発の研究活動と車の両輪をなして今日に至っている。

アイソトープや放射線が金属の研究にそして製造の現場に利用される仕方は非常に多様である。前述の拡散研究もその1例であるが、放射能で標識された放射性原子をトレーサーとして利用する方法で非常に広く使われている。微量成分元素の挙動や影響を調べるのに効果がある。各種の放射線による放射化反応を利用することにより高感度の元素分析が可能となるが、これが放射化分析である。アイソトープ・トレーサー法と写真乳剤に対する感光性とを組み合わせるとラジオグラフィの技術と

なるが、金属組織・拡散・腐食・表面処理などの研究にはきわめて有効な手法である。アイソトープが放射するガンマ線や中性子線を用いるラジオグラフィは金属部品や組み立てた機械の欠陥検査に近年盛んに用いられている。ラジオグラフィは放射線の物質を透過する性質と写真乳剤に対する感光性とを組合せた方法であるが、透過の過程では放射線のエネルギーと物質固有の吸収係数の関数として一定の割合で吸収が起こる。この性質を利用すると物質の厚さ、密度、空隙率、水分率などを測定することができる。このようなゲージングとしての利用は今日製錬や加工の現場にそれぞれ何百台と使われて品質管理、省力、省資源のためのエンジニアリングに役立っている。また別の範疇では、放射線の物質に対する作用としての電離作用、二次放射線の励起作用を有効に利用することができる。各種半導体に対する作用、蛍光X線の励起、Mössbauer 効果などはいずれも金属の研究と生産技術に非常に有効に利用されてきている。

以下にこれらについて、私のやってきた各種の仕事を中心にして述べてみよう。

## 2. トレーサーとしての応用

放射性アイソトープは放射能によって着目する原子を標識し、かつこれを他の原子と識別することができる特質をもっている。放射性アイソトープは自然に存在する同一種類の元素と化学的に全く同じ挙動をとるにもかかわらず、その放射能によって放射線を測定するだけで定量分析もできる。この放射能はいかなる物理的・化学的処理を受けても変化することはない。これが放射性トレーサー(または追跡子)法の原理であって、現在ではすべての分野の自然科学的研究に効果的に使われている。

### 2・1 概 説

今日放射性アイソトープは各元素について作られており、物理トレーサーとしてはもとより化学トレーサーとしてもあらゆる場合に利用可能である。表2・1には10種類のアイソトープについてそれらをトレーサーとした場合の検出限度を示した。アイソトープの比放射能  $S$  Ci/g, 計数収率  $Y\%$ , 検出に必要な最低の計数率  $n$  cpm とすれば、その元素の検出限度  $xg$  は次の式から

\* 東京大学名誉教授

※ 放射性同位元素 (radio-isotope) および安定同位元素 (stable isotope) の両方またはいずれか一方を指すものとする。

表2・1 アイソトープ・トレーサー法による元素の検出感度

アイソトープの種類	比放射能 <sup>a)</sup> mCi/g	RIの原子数 安定同位体の原子数	検出限度 <sup>b)</sup>	CFRI <sup>c)</sup> による 検出限度:g
<sup>14</sup> C	1,000	$2.24 \times 10^{-2}$	$9.0 \times 10^{-12}$	$2.0 \times 10^{-13}$
<sup>24</sup> Na	1,000	$1.13 \times 10^{-7}$	$9.0 \times 10^{-12}$	$1.0 \times 10^{-18}$
<sup>32</sup> P	40,000	$1.40 \times 10^{-4}$	$2.2 \times 10^{-13}$	$3.0 \times 10^{-17}$
<sup>35</sup> S	10,000	$2.34 \times 10^{-4}$	$9.0 \times 10^{-13}$	$2.1 \times 10^{-16}$
<sup>45</sup> Ca	1,000	$4.92 \times 10^{-5}$	$9.0 \times 10^{-12}$	$4.4 \times 10^{-16}$
<sup>59</sup> Fe	500	$9.74 \times 10^{-6}$	$1.8 \times 10^{-11}$	$1.8 \times 10^{-15}$
<sup>60</sup> Co	10,000	$5.90 \times 10^{-3}$	$9.0 \times 10^{-13}$	$5.3 \times 10^{-15}$
<sup>65</sup> Zn	450	$5.60 \times 10^{-5}$	$2.0 \times 10^{-11}$	$1.1 \times 10^{-15}$
<sup>110m</sup> Ag	300	$6.83 \times 10^{-5}$	$3.0 \times 10^{-11}$	$2.1 \times 10^{-15}$
<sup>198</sup> Au	10,000	$6.10 \times 10^{-5}$	$6.0 \times 10^{-13}$	$3.7 \times 10^{-17}$

注 a) 現用アイソトープの標準的比放射能  
 b) Y = 10%, n = 2cpm, 自然計数 20cpm  
 c) 無担体アイソトープ

計算できる。

$$x = n / [2.2 \times 10^9 \times (Y/100) \times S] \quad \dots (2.1)$$

このようにアイソトープによる検出感度はきわめて高く、一般には実験の過程において $10^6$ 倍の稀釈が行われてもなおppm程度の微量分析が可能であり、半減期の比較的短い無担体のアイソトープ、たとえば<sup>24</sup>Na(半減期15hr)を用いれば $10^{-18}$ gの検出も可能である。

### 2・2 拡散の研究

金属における拡散の研究は最も基本的なものであり、この方法により転位ならびに拡散理論の進歩を促した。すなわち、アイソトープをトレーサーに用いると従来法に比して感度、精度、迅速度ともに格段に勝っているからである。

拡散方程式は一般に次のように与えられる：

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad \dots (2.2)$$

ここに、 $x$  : 最初の放射性原子層からの拡散距離, cm  
 $c$  : 距離 $x$ における拡散原子の濃度,  $g\text{cm}^{-3}$   
 $t$  : 拡散処理温度に保持した時間, sec  
 $D$  : 拡散恒数,  $\text{cm}^2\text{sec}^{-1}$

また実験方法としては、数種の方法があるが最も精度がよく最も広く行われている方法はLathe sectioning法である。すなわち円筒形試料の一方の端面に放射性金属を蒸着またはメッキで無限厚さに密着させた後、一定温度で $t$ 時間拡散処理し、レースで微分厚さを削り取り、一定の測定条件でその放射能強さを計測する。この場合、表面拡散と粒界拡散とを除く体積拡散だけについて、その理論式がJ.C. Fisher<sup>1)</sup>によって与えられている：

$$\ln c = -x^2 / 4Dt + \text{const.} \quad \dots (2.3)$$

ここに、 $c$ の濃度は放射能の強さで代表させることができる。したがって、実験を非常に迅速に進めることができる。

このような方法でM.C. Inman<sup>2)</sup>らによって得られた

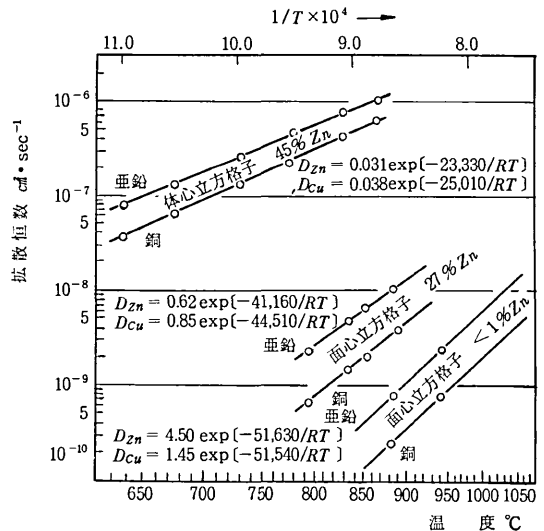


図2・1 銅-亜鉛2元素系における拡散恒数の測定結果

・Cu-Zn2元素系の3固溶体合金における拡散恒数<sup>a)</sup>の測定結果を図2・1に示す。

オートラジオグラフィーの方法を用いて著者らが行った拡散の研究については後節に述べる。

### 2・3 蒸気圧の測定

冶金学における化学熱力学の重要性はいままでもないが、高温における化学熱力学方程式を取り扱うには反応系に与する諸元素の蒸気圧を知ることが重要である。前述したようにアイソトープの驚くべき高い検知感度を利用して、図2・2に示す装置によって溶融した金属や合金の成分の蒸気圧を測定できる。着目する合金中の元素をアイソトープで標識し、図2・2に示す誘導加熱炉のつば中で溶融し、一定温度で一定時間加熱後、シリカチューブに凝結した放射能の強さを測定し、着目する元素の蒸気分圧を算出する。放射能の強さを蒸気に換算するには銀を標準物質としてこの装置についての換算常数を予め決めておく。この方法で多くの系について温度

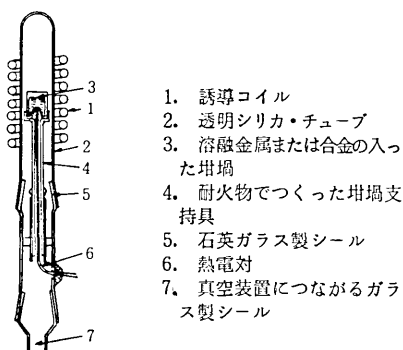


図2・2 溶融合金成分の蒸気分圧測定装置

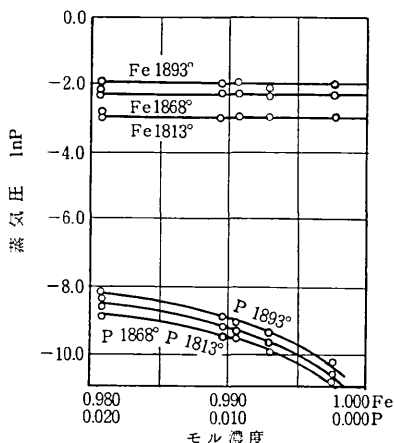


図2・3 鉄-磷溶融二元合金の1813°K, 1868°K, 1893°Kの温度における組成と蒸気圧との関係

または組成をパラメーターとする成分元素の分圧が測定されている。図2・3に溶融鉄中のPの蒸気圧を測定した例を示す。<sup>3)</sup>

### 2・4 金属製錬における応用

微量の不純物や添加元素の挙動の追跡にトレーサー法はとくに有効で、とくに超高純度を要求される半導体合金中の微量添加元素の濃度の均一性をしらべたり、不純物混入経路をしらべたものなどが多い。溶湯とスラッグとの平衡や製鋼反応における反応速度などの研究も数多くみられる。

銅の電解精錬に関して、著者ら<sup>4)</sup>が陽極銅に含まれている銀の挙動を<sup>110m</sup>Agを用いて追跡した例について述べておく。この電解過程では陽極銅(すなわち粗銅)の銅分を抽出して高純度の電気銅を陰極に収穫すると同時に陽極銅中に含まれている銀・金をはじめ他の貴金属類をスライム中にできるだけ多く沈殿させて捕収するようにする。これらは貴重な副産物であるからである。とくに銀については粗銅中の含有量が300ppm以上にもなるので、その収率の研究は非常に重要であった。しかし電解質中の銀の濃度はきわめて稀薄であるために従来は定量のための分析方法がなかった。著者は陽極銅中の銀を

<sup>110m</sup>Agで標識し、電解を繰り返して陽極銅の銀濃度を減らしてゆき、同時に電解液中の銀濃度も低くしてゆき、電解液中のCuイオンとAgイオンとの電位平衡濃度を見出すことを試みた。<sup>4)</sup> その実験データは表2・2に示すとおりであり、これは第2期実験の結果であるが第1期実験のそれとよく一致した。電解液中の銀濃度が10<sup>-9</sup>g/ccに低下する至ってスライム中のAg濃度が激減している。すなわちこのAg濃度が電位平衡点と考えられるのである。

表2・2 繰返し電解実験による銀の分散挙動

実験回数	陰極 (Ag g/Cu t)	スライム (Ag g/lime g)	電解液 (Ag g/cc)
1	10.07	1.006 × 10 <sup>-3</sup>	8.6 × 10 <sup>-8</sup>
2	3.57	2.512 × 10 <sup>-3</sup>	3.9 × 10 <sup>-8</sup>
3	1.84	5.871 × 10 <sup>-5</sup>	7.2 × 10 <sup>-9</sup>
4	0.16	2.821 × 10 <sup>-5</sup>	1.5 × 10 <sup>-9</sup>

この結果を以下に理論的に考察してみることにする。電解液中の銅陽極の電位はつぎのNernstの式によって示される。

$$+E_{Cu} = +E^{\circ}_{Cu^{++}} + \frac{0.0001984}{2} T \log \alpha_{Cu^{++}} + \pi_{Cu} \dots \dots (2.4)$$

ここに

$$+E^{\circ}_{Cu^{++}} = +0.3448V, T = 323^{\circ}K, \pi_{Cu} = 20mV$$

$$\alpha_{Cu^{++}} = \gamma_{Cu^{++}} \cdot m = 0.032 \times 0.062 = 0.021$$

ゆえに

$$+E_{Cu} = 0.3448 + \frac{0.0001984}{2} \times 323 \log 0.021 + 0.020 \dots \dots (2.5)$$

一方銀に関しては

$$+E_{Ag} = +E^{\circ}_{Ag^{+}} + 0.0001984 T \log \alpha_{Ag^{+}} \dots (2.6)$$

ここに

$$+E^{\circ}_{Ag} = +0.7995V, T = 323^{\circ}K$$

Ag<sup>+</sup>については、この場合  $\pi_{Ag}$  は0とみなしうるほど小さいと考えてよい。ゆえに

$$+E_{Ag} = 0.7995 + 0.0001984 \times 323 \log \alpha_{Ag^{+}} (2.7)$$

陽極中に含まれる銀は、この実験に用いた銅地金の純度が非常に高いことと銀含有量がきわめて微量であることと理由によって、全部が固溶体として存在するとみなされる。したがって電解によって銀は銅とともに溶出して anode film 中およびそれから拡散して液中に存在する。ここに論ずる活量は anode film 中のそれであるが、多少の違いはあるが電解液中のイオンの活量に等しいと仮定して計算を進める。Cu<sup>++</sup>とAg<sup>+</sup>が平衡にあるとすれば、 $+E_{Cu} = +E_{Ag}$  でなければならない。

ゆえに(2.6)と(2.7)の式から

$$\log \frac{\alpha^2_{Ag}}{0.021} = - \frac{0.4347}{0.03024} = -13.567$$

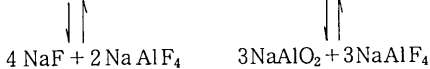
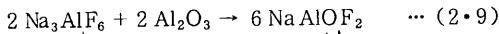
$$\alpha^2_{Ag} = 20.07 \times 10^{-15} \times 0.021$$

ゆえに  $\alpha_{Ag} = 2.38_4 \times 10^{-8} \text{ mol/l}$

$$=2.57_1 \times 10^{-9} \text{ g/cc} \quad (2 \cdot 8)$$

すなわち電解液中の銀の濃度がこの値まで低くなれば  $\text{Cu}^{++}$  と  $\text{Ag}^+$  の電位が平衡し、この濃度以下では銀の陽極面への析出はみられなくなり、したがってスライムに銀はいかなくなる。実験結果と計算がよく一致することが認められる。

アルミニウムという金属は1886年にフランスのエールとアメリカのホールが時を同じくして酸化アルミニウムを熔融水晶石の塩浴にかして電解する方法を發明し、直ちに工業化されて今日に及んでいる。世界の生産は年1,000万トン(共産圏をも含む推定)にまで至っているが、また電解時の消費電力は初期のその半分に低減しているが、その電解方式は發明時と基本的には余り変っていない。まして1950年代の後半にALCOAの研究陣がアイソトープ・トレーサー法を用いてその電解機構を完全に解明するまでは、70年もの間不詳の部分が多く残されてきた。<sup>5)</sup> ALCOAでは $^{26}\text{Al}$ を用いて、さらに $^{24}\text{Na}$ と $^{18}\text{F}$ とを併用して、機構の解明に成功した。すなわち、大部分の電解電流は $\text{Na}^{1+}$ によって運ばれ、約1%が $\text{AlOF}_2^-$ (わずかの $\text{AlO}_2\text{F}_2^{2-}$ を伴う)によって運ばれる。この反応を化学式で表すと：



であって、イオン直径とイオン電荷とから考察すると、水晶石-アルミナ熔融塩中には $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{2+}$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{F}^{1-}$ などのイオンは本質的に存在し得ないことがわかったのである。

次に、著者らが行った<sup>6)</sup>、ニッケル電解精錬における化学工学的研究への応用例について述べる。最初に行われた現場実験はこの工場内の諸装置を環流している大量の電解液の環流時間を放射性トレーサー法で測定することであった。全工程は大別して電解工程と電解液の浄化と成分の調整の工程とに分けられる。工場の生産量は年産3,000t(1963年)、電解槽の数は180槽、浄化槽12基、フィルタープレス2台である。放射性トレーサーとしては $^{24}\text{Na}$ を $^*\text{NaCO}_3$ の形で主トレーサーに用い、 $^{82}\text{Br}$ を $\text{NH}_4^*\text{Br}$ の形で補助的に用いることとした。用いた放射能強度は毎回2ないし2.5mCiで500ccの電解液にとかし、この放射性溶液を浄化工程の入口で瞬間的に流れの中に注入した。放射能計測は浄化工程の終点と電解工程の終点でレートメータを用いて自動記録により時間-放射線インテンシティのフローカーブを得(図2・4)、このカーブから浄化工程3時間50分、電解工程3時間10分が得られた。2回行った実験の結果よく一致した。一循環7時間と結論された。これは従来計算上約10時間と推定していた時間よりかなり短いものであった。一方電解工程入口のある区間において放射性

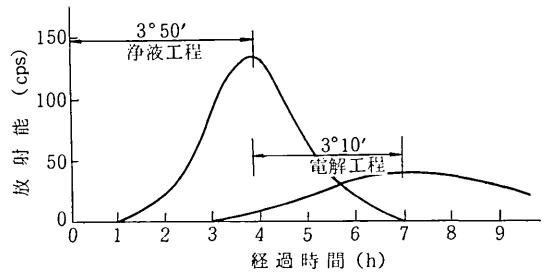


図2・4 電解液の循環時間の測定結果

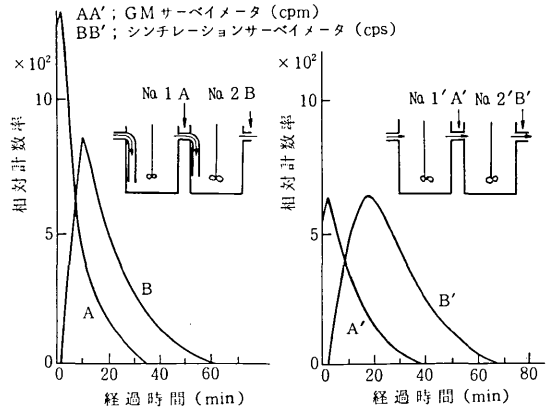


図2・5 構造の異なる液槽の平均滞留時間の測定

トレーサー法による流量測定実験を数回繰り返して行い平均流速を得た。これらのデータから電解液総量は約500 $\text{m}^3$ であることがわかった。この数値も従来計算によった700 $\text{m}^3$ よりかなり少ないものであった。

次に浄化槽中の電解質の平均滞留時間の測定を行った。浄化槽における平均滞留時間を求めるには、図2・5のピーク間の時間差から求める方法のほか図積分(面積中心)から求める方法、濃度残余曲線(A, A' 曲線右側の減衰部分)から求める方法などがあるが、これらの方法のうちもっとも理論的で一般的な方法が濃度残余曲線を解析する方法であると考えられる。この点から、単一攪拌槽を考え、時間 $t=0$ のとき給液濃度を $C_0$ から0まで落したのちの排出液の濃度の時間変化を求めるとこの溶質の減少速度はつぎの式で表される。

$$-V \cdot \frac{\partial c}{\partial t} = fC \quad (2 \cdot 10)$$

ここで V; 槽内液量 f; 容積速度

$$\text{ゆえに } C = C_0 e^{-t/fV} \quad (2 \cdot 11)$$

また平均滞留時間を $\theta$ とすると(2・11)式から

$$C = C_0 e^{-t/\theta} \quad \dots (2 \cdot 12) \text{ がえられる。}$$

これらの関係から、いま放射性トレーサを槽内にポイント注入し、ごく短時間の間にはほとんど均一に混合されたと仮定すれば $t$ と $R(\phi) (=C/C_0)$ の関係を濃度残余曲線としてプロットすることができる。この場合 $C_0$ はフロー曲線のピーク値で $R(\phi) = 1.0$ とする。つぎ

に、片対数方眼紙を用いて図2・5のA、A'曲線から上記の関係をプロットしたが、この結果がほとんど直線に近い結果を与えたので、これらの槽は完全混合に近いものと推定することができた。つぎに排出液中の放射能がピーク値の1/10になる時間を $t_0$ とすれば、(2・12)式からつぎの関係がえられる。

$$1/10 = e^{-t_0/\theta}$$

$$\therefore \theta = t_0/2.303 \quad \dots\dots (2\cdot13)$$

したがって平均滞留時間を求めるには(2・13)式により、図2・5におけるNa1およびNa1'槽の平均滞留時間はそれぞれ約9分、14分であった。また図形中心より求めたNa2、Na2'槽の滞留時間はそれぞれ約9.5分、13分と大差なく、いずれの場合も流入液の入口が上と下と異なるだけでこのように滞留時間に差があることは2種類の槽の間の混合、攪拌効果に著しい相異があることを示している。なおいずれの槽が適当であるかは、槽内における化学反応作用によって選択すべきであることなどがこの実験の結果わかった。

### 3. 放射化分析・放射化法の応用

この方法の原理は、試料中の着目する元素を熱中性子で衝撃して放射化しその放射能を測定することによってその存在量を測定することである。

いま  $t$  秒の衝撃時間によって生じた試料中の放射性核種の数  $n$  はつぎの式で計算できる。

$$n = f\sigma N(1 - e^{-\lambda t})/\lambda \quad \dots\dots (3\cdot1)$$

ここに、 $N$ ：衝撃を与える試料中のその核種の数

$f$ ：熱中性子束 ( $\text{cm}^{-2}\text{sec}^{-1}$ )

$\sigma$ ：その核種の熱中性子放射化断面積 ( $\text{cm}^2$ )

$\lambda$ ：その放射性核種の壊変定数 ( $\text{sec}^{-1}$ )

この式から直ちにその放射能強度  $At$  を求めることができる。

$$At = \lambda n = f\sigma N(1 - e^{-\lambda t}) \quad \dots\dots (3\cdot2)$$

衝撃を停止するとその放射能は、その放射性核種に固有の半減期  $T$  をもって減衰するから、その補正項を加えた  $d$  秒後の放射能強度  $A$  はつぎの式で求められる。

$$A = 6.02 \times 10^{23} f\sigma W(1 - e^{-0.693t/T}) \times (e^{-0.693d/T})/M \quad \dots\dots (3\cdot3)$$

ここに、 $W$ ：衝撃試料中のその元素の重量(g)

$M$ ：その元素の原子量(g)

$\theta$ ：頻出度(%/100)

以上は最も普通に用いられる熱中性子放射化分析であるが、72種類の元素について与えられた条件下での検出限界を計算した結果を表3・1に示す。非常に高感度の分析法であることが容易に理解できよう。

この方法で高純度アルミニウム地金、9種類について分析した結果を表3・2<sup>7)</sup>に示す。通常比較的多く含まれる不純物はCu、Fe、Mn、Znであるが、これらのほか

表3・1 中性子放射化分析による微量分析の可能な元素

元 素	検出限度 <sup>※</sup> (g)
Bi, Ca, Fe, Kr, Mg, Ni, Nb, S, Si, Ti, Xe	$10^{-6}$
A, Ce, Cr, Hg, Mo, Nd, Pt, Ru, Ag, Sr, Te	
Tl, Sn, Zr	$10^{-7}$
Al, Ba, Cd, Cs, Cl, Co, Er, Gd, Ge, Hf, Os	
P, K, Rb, Se, Th, Y, Zn	$10^{-8}$
Sb, As, Br, Cu, Ga, Au, I, La, Pd, Rh, Sc	
Na, Pr, Ta, Tb, Tm, W, Yb, U, V	$10^{-9}$
Ho, In, Ir, Lu, Mn, Re, Sm	$10^{-10}$
Eu, Dy	$10^{-11}$

※ dps 40, 中性子束  $5 \times 10^{11} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ , 衝撃時間は約4週間を標準とし放射性核種の半減期によって異なることはいうまでもない。

表3・2 高純度アルミニウム中に含まれる不純物の熱中性子放射化分析による結果(単位ppm)

	A 1	A 2	A 3	A 4	A 5	A 6	B 6	C 1	C 6
Cu	2.5	2.6	3.6	3.3	2.5	2.5	1.4	10	7.9
Ga	0.15	0.10	—	—	—	0.13	0.05	—	0.17
Mn	1.5	1.2	1.1	1.2	2.4	1.9	3.1	1.3	5.3
Cd	<1					<1	<1	<1	<1
Ni	<1					<1	<1	<1	<1
Sb	0.23	0.22		0.24		0.23	0.28	0.06	0.05
Dy	—	—	0.80	0.72	0.60	0.73	1.0	3.1	1.2
La	0.3	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	—	—	0.06
Sm	0.1	0.07	0.05	0.04	0.02	0.04	—	—	0.03
Sc	0.1	0.08	0.08	0.08	0.09	0.08	—	—	0.04
Fe	—	(20)	—	(20)	—	(20)	8		
Co	—	0.09	—	0.09	—	0.09	0.02		
Zn	—	0.4	—	0.7	0.8	0.7	0.4		
Cr							0.07		

に、ppmより一つ低いレベルであるが、Ga、Sc、La、Sm、Dyなどの一般的でない元素が含まれていることに気づくことであろう。

このような放射化分析を行うに当ってはNaIやLiFシンチレーターを備えた波高分析器(PHA)が用いられていたが、近年Solid State Detector(SSD)が開発され、光電ピークの半値幅も非常に狭くなり、高エネルギー領域で約5keV、低エネルギー領域で0.5keVのように、解像力が著しく高まったのでPHAのチャンネル数も1024とか4096とかの多チャンネルのものが使われるようになり、多元素同時分析が容易になっている。

速中性子を用いた放射化分析も、低原子番号の元素に対しては有利なので、だいに使われるようになった。この例として金属・合金中の酸素の分析を挙げておく。一般に金属中には無視し得ないほどの量の酸素が主として酸化物の形で含有されている。普通鋼や銅の中には一般に100ppm以上、アルミニウム中には10ないし30ppm程度含まれる。特殊な場合を除いてはこれが少ないほど金属としての性質が良くなることはいうまでもない。酸素は速中性子と反応( $^{16}\text{O}(n, p)^{16}\text{N}$ )して放射性的

$^{16}\text{N}$ が生ずる。これは2本の高エネルギーのガンマ線(6.3および7.12 MeV)を放射しているの、その短い半減期(7 sec)にもかかわらず比較的精度の高い分析ができる。とくに鉄とアルミニウムの場合には放射能のバックグラウンドが余り高くないので都合がよい。

そこで、製鋼工程にこの方法を導入してLD転炉の反応の終点を決めるのに用いた。試料を炉から採取して分析結果が出るまでに3.5分かかからないことも特長の一つである。

また、アルミニウム工業ではアルミニウム地金中の酸素と水素との共存状態を数千にのぼる試料についてしらべた結果図3・1<sup>8)</sup>に示すような結果が得られた。すなわち酸素含有量と水素ガス含有量とは比例関係にあり、酸素を減らすことにより水素も減らすことができるという示唆を与えている。

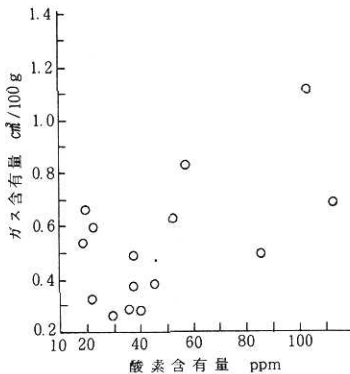


図3・1 アルミニウム合金中のガスと酸素含有量との相関

放射化法を用いてトレーサー実験試料を調製するという実験方法もしばしば用いられる。たとえば、磨耗実験の試料を作る場合にこの方法が好都合である。もしアイソトープの $^{59}\text{Fe}$ を用いて標識したピストンリングを作るとすれば、アイソトープのロスはいくら出るし大量の放射能を扱うことにもなり非常に困難な作業となる。所定の寸法に仕上がったリングを原子炉中で中性子照射をするだけで放射性試料ができて上るのならば大変便利なことである。著者<sup>9)</sup>らの実験によれば放射能の均一性は非常によく(図3・2)、磨粉の質量と放射能強度が1:1に対応することが必要なこの種の実験には好都合であるが、一方十分な測定感度を得るためには試料の比放射能が3 mCi/gを必要とするのでリング全体の放射能強度は300 mCi以上になるという難点が残る。自動車に装着して実車試験をするにはこれでは放射能強度が大き過ぎるのであり、しかも実際に必要なのはリングのシリンダ壁に接する面のたかだか数十 $\mu\text{m}$ の厚さの表面層だけである。そこで著者らはサイクロトロンを用いて重陽子放射化を試みた。15 MeVに加速した場合の放射化層は約280  $\mu\text{m}$ の深さでありこれは純鉄中の理論計算値316

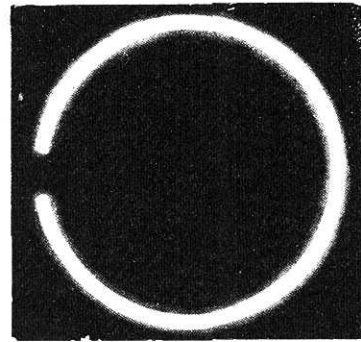


図3・2 JRR-1で放射化したピストンリングのオートラジオグラフ

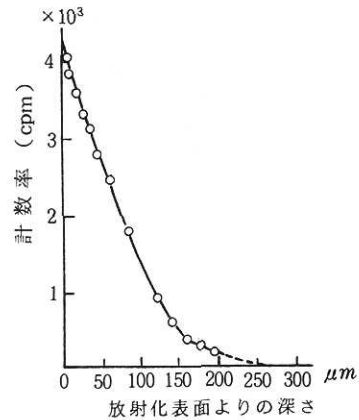


図3・3 重陽子によるピストンリングの放射化層の厚さ $\mu\text{m}$ と比較的によく一致する。比放射能強度が表面から120  $\mu\text{m}$ の深さまでは直線的に約1/10の比放射能強度に急激に減少していることが実験的に確認することができた(図3・3)、著者<sup>10)</sup>らの研究はここで終ることになる。

余りに放射能勾配が激しいので感度は上げることができても精度を高めることはあまり期待できないと考えたからである。しかし中性子放射化法に較べると放射能の強さはリング全体で数 mCiですむという利点がある。放射能勾配の大きい難点については同じリングを同時に同じ条件で照射して磨耗量-放射能の検量曲線を作っておくことによってかなりの程度解決できる。結論としてこの方法でも高い精度は得られないにしても、実用は可能といえよう、と私の論文には述べておいた。それから10数年経った今日、諸外国では重陽子・加速器照射法がピストンリング磨耗実験の常法となってしまった。当時この方法に対する補正法の研究をもっと詳細しておくべきであったと反省している。

切削工具や加工用ダイスの磨耗については、多くの場合タングステン・カーバイドおよび金属Wを多量に含む合金鋼が使われているので熱中性子照射法が大変便利に使えるのである。つまりWは放射化断面積が非常に大きく主な生成アイソトープは $^{187}\text{W}$ であり半減期も23.9hと割合に短いので他のアイソトープは僅かしか生成しないとい

う特徴もある。工具類の摩耗の研究には重要な研究手段となっている。

#### 4. オートラジオグラフィーの応用

##### 4・1 概 説

この方法は試料（または標本）中のアイソトープの分布を写真乳剤膜に黒化分布として記録する方法である。その特徴は試料中のアイソトープで標識した元素の微視的な分布を高い精度で写し取ることができ、その検出能はきわめて高く、他の方法では測定不可能な微弱な放射能も写真乳剤中に記録することができる。

オートラジオグラフィーの技法と目的によって分類すると次の3種類になる。(1) マクロオートラジオグラフィー——比較的大きな試料中の放射性元素の巨視的(肉眼的)分布を調べる技法で、簡単なコンタクト法で行う。ガンマ線または高エネルギーのベータ線を用い、ハロゲン銀粒子の比較的大きな高感度X線用フィルムを使用する。(2) ミクロオートラジオグラフィー——特定の放射性元素の微視的分布を調べる方法で、コンタクト法、ストリッピング法、コウティング法、ディップ法などで行う。この目的に用いる乳剤はハロゲン銀粒子の微細な、比較的大きな原子核乳剤を用いる。(3) トラック・オートラジオグラフィー—— $\alpha$ 線 $\beta$ 線の乳剤膜中の飛跡を利用する方法である。

##### 4・2 $\beta$ 線オートラジオグラフィー

冶金学の分野では、一般にストリッピング法を用いた $\beta$ 線オートラジオグラフィーが最も普通に使われてきた。 $\beta$ 線のエネルギーはMeV ないしもう一桁低いものが大部分で、Featherの式で示されるように金属試料ならびに原子核乳剤中の飛程は十分に短くはない。したがって、試料を薄片に仕上げるとか乳剤の厚さも薄くするとか乳剤中のハライド銀の密度を大きくするなどの工夫をしなければならぬ。その解像力は最高5 $\mu$ mで、一般には10ないし20 $\mu$ mと考えておけばよい。ただし、この場合の解像力を、顕微鏡下で明らかに二つの黒化点と見分けられる最短距離と定義する。 $\beta$ 線のエネルギーが大き

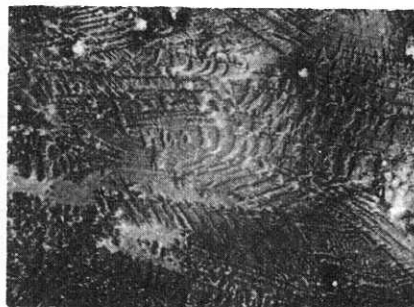
くなると乳剤膜中の飛程が長くなることはもちろん試料中でもより深い層から放射された $\beta$ 粒子が乳剤の黒化に参加することになり、オートラジオグラフの解像力を低下させることになる。したがってエネルギーの低い電子放射線——電子はハロゲン銀に対する電離能が大きしかしながら黒化能が大きい——を用いることにより解像力のよいオートグラフが得られる。通常、ハロゲン銀の密度85%以上、厚さ15 $\mu$ mの乳剤膜が用いられる。

さて、 $\beta$ 線オートラジオグラフィーの手法は今日まで非常に多くの研究に応用されてきている。すなわち、金属・合金中の特定元素の分布を知るための金相学的研究、濃度勾配を黒化度で測定する拡散研究、非金属介在物の分布・形状・大きさの調査、塑性変形加工におけるメタル・フローの研究、腐食・防食研究への応用などおよそあらゆる面に涉っている。以下に二、三の例を挙げておく。A. B. Michael<sup>11)</sup>らは改良処理を行ったAl-Si合金中のNa分布の研究を<sup>24</sup>Na(1.39MeV,  $\beta^-$ , 99%および $\gamma$ , 半減期15hr)を用いて行い、Naは初晶と共晶に対してほぼ等量に分布していることを明らかにし、Al-Si共晶にNaが加わった3元共晶反応による共晶組織の微細化機構を否定した。

著者ら<sup>12)</sup>は<sup>59</sup>Fe + <sup>55</sup>Fe混合アイソトープを用いて、高純度アルミニウム中の不純物としてのFeの挙動を鑄造・圧延・熱処理の過程を通して観察した。このときの比放射能は、<sup>59</sup>Fe(0.27 MeV,  $\beta^-$ , 48%および0.48 MeV,  $\beta^-$ , 51%および $\gamma$ , 半減期45.6 d) 0.12 mCi / g Fe, <sup>55</sup>Fe(EC, 100%—5.9 keV MnKX線, 約30%および5.2 keV, 51.5%+5.8 keV, 12.2% Auger 電子) 9.48 mCi / g Feであった。また放射性トレーサー分析を行って実験試料のFe含有量は0.064%と決定した。図4・1(a)は鑄造のままの組織で樹枝状晶の模様がきれいに写しとられている。放射性的FeはAlとAl<sub>3</sub>Feの2元化合物とSiも加えて3元化合物として晶出して樹枝の間に凝結することによって乳剤膜に細かな模様の黒化を作り出す。図4・1(b)は先の試料を20%圧延して、600°C、4hrの溶体化処理を行ったもので、部分的に樹枝状晶が



(a) 鑄造のまま,  $\times 10$

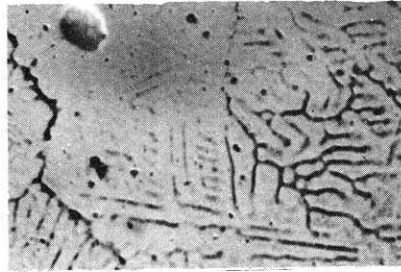
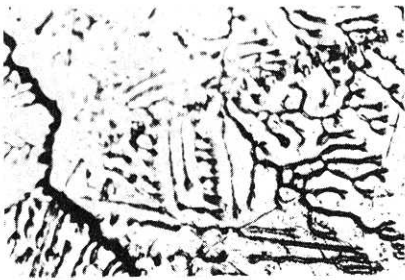


(b) 20%圧延後, 600°C 4 hr の溶体化処理,  $\times 10$

図4・1 Al-0.064% Fe (<sup>59</sup>Fe)合金の $\beta$ 線オートラジオグラフ(ストリッピング法)

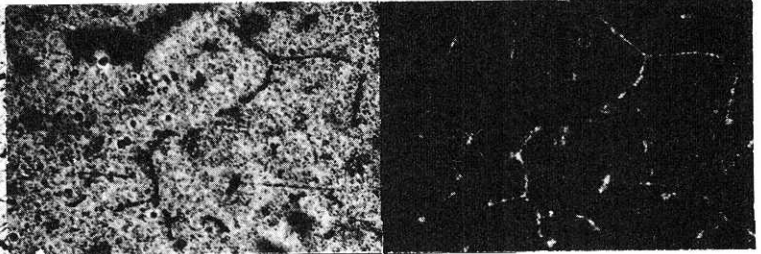
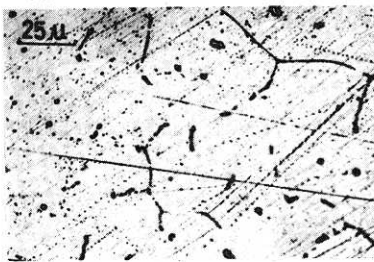
比放射能  
<sup>59</sup>Fe; 0.12 mCi / g Fe  
<sup>55</sup>Fe; 9.48 mCi / g Fe  
 試料厚さ; 50 $\mu$   
 露出; 15日





比放射能  
 $^{55}\text{Fe}$ ;  $10 \mu\text{Ci/g}$  合金  
 試料の大きさ (円筒状);  
 $10 \text{ mm}\phi \times 15 \text{ mm H}$   
 露出; 14 日

顕微鏡組織  
 オートラジオグラフ  
 (a) Al-0.08% Fe ( $^{55}\text{Fe}$ ) 合金鑄造試料のオージェ電子オートラジオグラフ,  $\times 200$



顕微鏡組織  
 オートラジオグラフ (透過法) (反射法)

(b) Al-0.4% Fe ( $^{55}\text{Fe}$ )-0.2% Si 合金鑄造試料のオージェ電子オートラジオグラフ,  $\times 400$

図4・2 Al合金鑄造試料の検鏡組織とオートラジオグラフ

表4・1 内部転換電子およびオージェ電子オートラジオグラフィーに適するアイソトープの一例

核種	半減期	内部転換電子		オージェ電子		壊変形式
		エネルギー (keV)	放射割合 (%)	エネルギー (keV)	放射割合 (%)	
$^{51}\text{Cr}$	27.7d			4.4 4.9	56.1 12.4	EC
$^{54}\text{Mn}$	312d			4.8 5.3	53.9 12.4	EC
$^{55}\text{Fe}$	2.7y			5.2 5.8	51.5 12.2	EC
$^{57}\text{Co}$	270d	7.2 ~14.0 114.9 129.3	69.8 8.7 1.7 1.4	5.6 6.3	89.5 21.9	EC
$^{64}\text{Cu}$	12.8h			6.5 7.3	18.3 4.7	EC 41.1% $\beta^-$ 573 keV 39.6% $\beta^+$ 655 keV 19.3%
$^{65}\text{Zn}$	243d			7.0 7.9	41.1 10.9	EC 98.5% $\beta^+$ 325 keV 1.5%
$^{71}\text{Ge}$	11.4d			8.0 9.1 10.1	36.5 10.2 0.6	EC
$^{73}\text{As}$	80.3d	11.9 13.1 42.3 52.1 53.3	48.7 16.2 72.8 9.8 3.3	8.5 9.7 10.8	74.0 21.2 1.4	EC
$^{119\text{m}}\text{Sn}$	250d	19.6 36.1 60.9 64.0	84.0 29.6 58.0 12.4	24.3 26.0	3.2 1.1	IT
$^{109}\text{Cd}$ $^{109\text{m}}\text{Ag}$	453d 40s	62.4 84.4 87.4	42.5 44.8 9.0	18.3 21.4	14.2 5.6	EC IT
$^{195}\text{Au}$	183d	17.9 20.4 28.2 85.9 96.2	21.8 8.7 7.3 1.5 85.9	7.6 52.5	72.2 1.3	EC



消えておりました拡散・再結晶により Fe およびその化合物がマトリックスに溶入しつつあることが観察できる。

K. Löfberg<sup>13)</sup> は、アルミニウムを含む亜鉛合金にみられる著しい腐食が不純物としての Pb による——0.00 x 劣 Pb の低濃度でも起る——ことを  $^{212}\text{Pb}$  (0.36 MeV,  $\beta^-$ , および  $\gamma$ , 半減期 10.6 hr) を用いたオートラジオグラフィによって証明した。まず、 $^{212}\text{Pb}$  (Th B) を添加した合金のオートラジオグラフを撮っておき、次にこの試料を水蒸気試験にかけて腐食させると、表面の腐食模様は Pb の濃度の高い部分と正確に一致することを示した。

#### 4・3 内部転換電子およびオージェ電子マイクロ・オートラジオグラフィ

アイソトープの種類によっては  $\beta$  線に比して比較的エネルギーの低い電子線を放射するものがある。これらの電子線は一つは内部転換電子であり他はオージェ電子である。前者の場合、 $\gamma$  線の放射過程において励起状態の原子核と軌道の内殻電子とが直接に相互作用を行ってその電子が放射されたものであり、後者の場合については、内部転換の結果または原子核の電子捕獲過程において特性 X 線と軌道電子とを競合して放射する（その割合はアイソトープによって異なる）。これらの電子線の諸特性を表 4・1 に示すが、いずれもエネルギーは線スペクトルである。また大部分の有用な金属のアイソトープがこれらの電子線を放射することに注目する必要がある。

このように、たとえばオージェ電子のエネルギーが数 keV ないし 10 数 keV のとき、(表 4・1) 原子核乳剤（比重 3.4）中での飛程は 0.3 ないし 1.5  $\mu\text{m}$  の程度であり、試料に接したハロゲン銀粒子の 2～4 層が現像可能になるだけである。したがって現像した乳剤膜のほとんど膜面に顕微鏡の焦点を合わせれば、これらの電子による黒化模様を観察することができる。そしてその解像力は  $\beta$  線オートラジオグラフィと較べて数十倍に改善されたことになる。

次に応用例について述べておく。

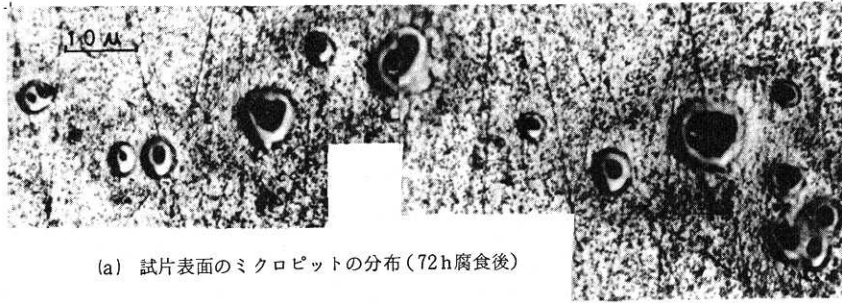
図 4・2 (a) および (b) は、Fe や Si の不純物を少量含むアルミニウムの铸造組織であるが、この不純物の鉄を  $^{55}\text{Fe}$  で 10  $\mu\text{Ci/g}$  合金の程度に標識することによって得られたオージェ電子オートラジオグラフである。いずれも顕微鏡写真との対応はきわめて正確であり、また解像力も高いので、(a) は 200 倍に、(b) は 400 倍に拡大したオートラジオグラフである。

ここで、図 4・1 を見直してみると、その倍率はわずか 10 倍であるが、一般の  $\beta$  線オートラジオグラフィと比較すると非常に肌目の細かい黒化画像が写し取られているのである。実はこの仕事は 1954 年頃の仕事であってその頃は鉄の放射性アイソトープは  $^{59}\text{Fe}$  と  $^{55}\text{Fe}$  の混合物しか入手することができない時代であり、 $^{59}\text{Fe}$  による  $\beta$  線オートラジオグラフィの積りが共存していた  $^{55}\text{Fe}$  による

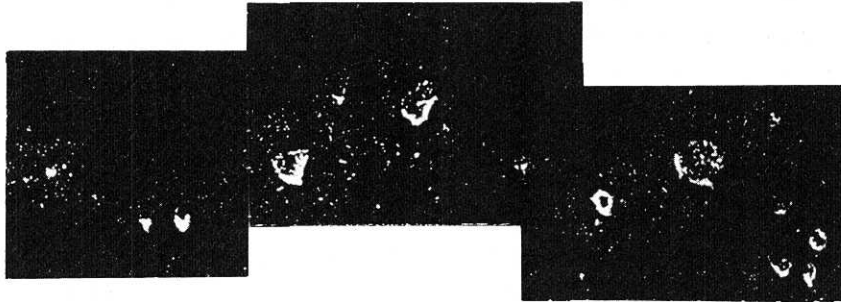
オージェ電子による肌目の細かい黒化も同時に受けていたことを後になって気付いたことをここに告白しておかなければならない。比放射能強度が  $^{55}\text{Fe}$  は  $^{59}\text{Fe}$  の約 80 倍あったことから  $^{55}\text{Fe}$  の影響が強く出て当然といえよう。

次にアルミニウムの孔食腐食 (pitting corrosion) に関する広汎な研究が当時わが研究室で行なわれていた。この型の腐食の原因が環境側と金属材料側との両方にあることは論を待たない。環境水中の遊離塩素、塩素イオン、硫酸イオン、磷酸イオンなどの影響を調べる際にも、 $^{35}\text{S}$  や  $^{32}\text{P}$  などのアイソトープをトレーサーとして用い、アルミニウム試料の表面の化学反応を起こす位置をさがした。その方法としてオートラジオグラフィの手法を用いた。<sup>14, 15, 16)</sup> そして孔食部分とオートラジオグラフの黒化部分とが完全に一致していることがわかった。これらの結果から、環境溶液中の磷酸イオンおよび硫酸イオンなどは、アルミニウムの孔食発生時にすみやかにその部分に移行し、孔食周囲の腐食生成物に吸着または共沈することがわかった。一方、材料側について孔食生成の起点となる最も有力な因子は主たる不純物である Fe と Si と考えられる。アルミニウム材料の純度が高くなると孔食の数は減少する。しかし生長速度は純度にほとんど関係ないことが観察されていた。Fe, Si は Al と金属間化合物、 $\text{FeAl}_3$ ,  $\text{FeSi}_2\text{Al}_4$  および  $\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{Al}_9$  を作って、たとえ純度が 99.8% 以上でも、アルミニウムのマトリックス中に微細析出物として分散する。著者ら<sup>17, 14)</sup> はこれらの金属間化合物と孔食生成との関係を明らかにするために、 $^{55}\text{Fe}$  を Fe に標識し、オージェ電子オートラジオグラフィによって Fe ないし Fe を含む金属間化合物の微視的な挙動を調べた。結果は図 4・3 の対応性の非常によい顕微鏡写真とオートラジオグラフとが示すように、試片表面に発生したマイクロピットはすべて金属間化合物を中心に生成していることが明らかである。また数多くのオートラジオグラフから、マイクロピットが成長してくると、その中心部の  $\text{FeAl}_3$  などの金属間化合物が次第に溶け出し、遊離した Fe イオンは孔食位置周囲の局部カソード部分で還元され Fe として析出する様子——1  $\mu\text{m}$  以下の微小な多くの黒化点が孔食周辺に衛星状に存在する——が明瞭に示された。さらにマイクロピットのほとんどが Fe を含む金属間化合物 (数  $\mu\text{m}$  以下) の位置に発生してゆくことが明らかになった。

次にこの方法を粒界拡散に応用した例を述べておく。著者<sup>18)</sup> らは、アルミニウム中の Zn の粒界拡散の研究に際してこの手法を用いた。オージェ電子放射核種の  $^{65}\text{Zn}$  によって Zn を標識した。 $^{65}\text{Zn}$  はその 1.5% が  $\beta^+$  壊変を行い、98.5% が電子捕獲壊変を行って 7.0 keV (41.1%) および 7.9 keV (10.9%) のオージェ電子を放射する。この放射性 Zn (比放射能、約 60  $\mu\text{Ci/mg Zn}$ ) を高純度アルミニウム (99.999%) 板の表面に化学メッ



(a) 試片表面のマイクロピットの分布(72h腐食後)



(b) オートラジオグラフ(露出時間42日)

図4・3 Al-0.08%Fe合金試片表面に発生したマイクロピットと同一位置のオートラジオグラフ

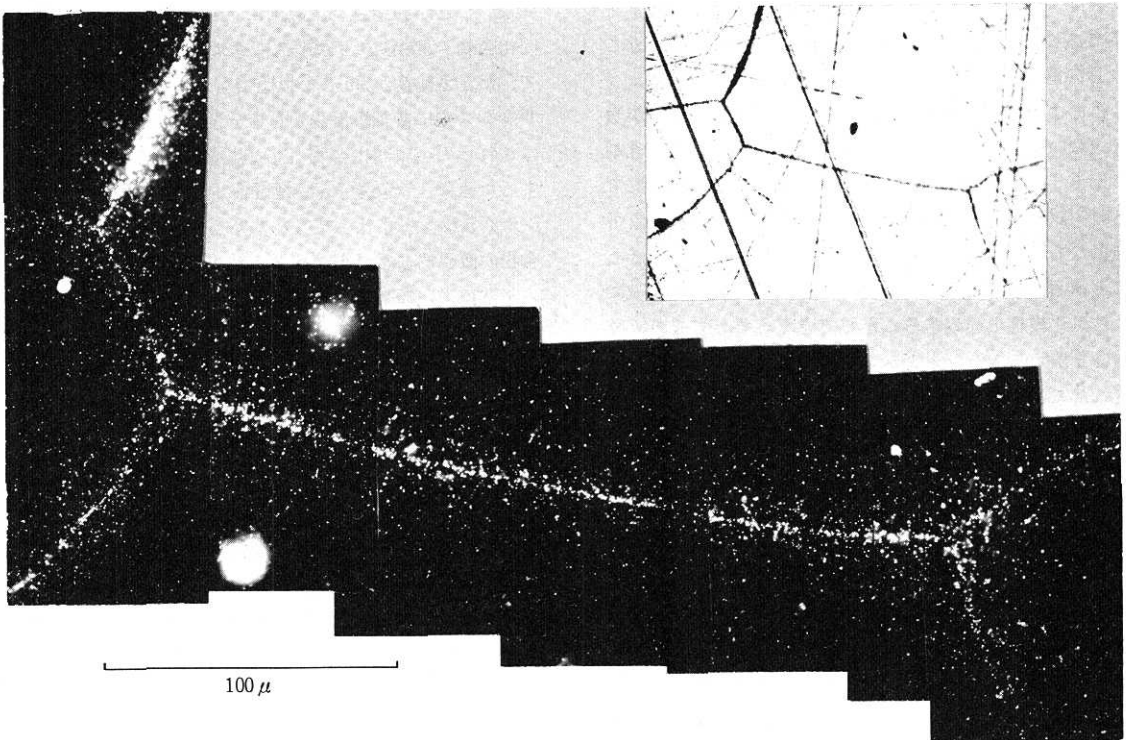


図4・4 高純度アルミニウム板にZnをメッキした後、拡散処理を施し、メッキ面に平行な面で撮った顕微鏡写真(右上)およびオージェ電子オートラジオグラフ。アイソトープは<sup>65</sup>Znを用いた。

キした後に、100℃で8日間拡散焼鈍を行った。図4・4に示すオートラジオグラフは試料表面から約20μm内部のメッキ面と平行な面で撮ったものである。100℃の

温度を選んだのは粒界拡散は起こるが体拡散はほとんど起きないようにするためであった。またオージェ電子オートラジオグラフィーでは粒界拡散の挙動を鮮明に写し撮

ることができ、粒界拡散の難易と粒界における結晶方位関係(電子チャネリングパターン解析で精度よくしらべることができる)との相関をしらべるのに好都合であった。

### 5. 金属物性研究における核物理的手法の応用

金属物性の研究に核物理的手法——中性子回折, メスバウアー効果, 陽電子消滅, ガンマ線角相関などの諸現象を研究手段に利用する——を導入することが近年盛んになっている。今日では工学的実用の段階にまできているといえよう。ここにはメスバウアー効果の応用について少し述べておく。

Mössbauer効果は、1958年に西独のR.I. Mössbauerによって初めて観察されたので、その名前で呼ばれるようになった。いま $^{57}\text{Co}$ を例にとりて説明してみよう。

このアイソトープは270日の半減期で電子捕獲壊変を行って励起状態の $^{57}\text{Fe}$ になるが、直ちに14keVのガンマ線を放射して安定な $^{57}\text{Fe}$ になる。Mössbauerはこのガンマ線エネルギーが励起状態の $^{57}\text{Fe}$ のエネルギーと本質的に等しいということとこのガンマ線が共鳴効果により $^{57}\text{Fe}$ に強く吸収されることを示した。原子核はガンマ線の運動モーメントにより反跳するのが普通であるが、エネルギーの小さい場合にはある確率で反跳が起こらない。このような原子核が反跳を受けることなくガンマ線の放出または吸収を行う現象をMössbauer効果と呼ぶ。また、放射線のエネルギーの極めて微小な変化(ガンマ線放射核種の数 $\text{cm}^2/\text{sec}$ の吸収体との相対速度の変化)でも共鳴吸収は起こらなくなる。このような鋭い感度をもったMössbauer効果を利用して結晶中の原子核の微小な状態変化を検出することができる。鉄の場合には、 $^{57}\text{Fe}$ の存在比は2.17%であるから、その分だけ $^{57}\text{Co}$ の放射するガンマ線に対して反応する。また $^{57}\text{Co}$ を試験体の外部においてDoppler効果によりエネルギーを微小変化させながら照射し、あるいは試験体に合金させて、PHAによりMössbauerスペクトルを測る。それによって得られる情報は、アイソマーシフト、2次ドップラーシフト、電氣的4重極分裂、共鳴吸収断面積の変化などである。1965年、アメリカにおいてこの手法を用いて各種の鋼における残留オーステナイトの定量測定に成功したというニュースは大きな驚きであった。私達も早速この研究を追試したことを想起する。

私達の研究グループは、研究速報に逐一報告してきているように、主として格子欠陥と結晶粒界の研究に応用してきている。それらの詳細な記述は、紙面も尽きたので、既発表の論文に譲って割愛する。

### 6. 結 言

広い意味の冶金学の研究ならびに工業におけるアイソトープ・放射線利用の発展ということを考えてみると、私が

表5・1 我が国の鉄鋼工業で使用されているアイソトープ応用計測器の台数

計測器の種類	使用許可事業所数	保有台数
非破壊検査装置	40	91
厚さ計	43	430
レベル計	35	283
密度計	11	40
インターロック装置	6	37
水分計	26	226
ガスクロマトグラフィ装置	12	16
イオウ分析計	12	20
その他	19	73
合計	204	1,216

昭和51年3月末現在

初めて戦後間もない頃からこの全く新しい仕事を始めて30年になるが、日本はいまやこの面でも——冶金に限定せずに工業一般としてみても——世界の一流国の仲間入りをしたといえることができる。誠に感慨無量なものがある。

表5・1にわが国鉄鋼工業で現在使用されているアイソトープ応用計測器の種類と台数を示した。そしてこれらは工程管理、品質管理、省力、省資源、省エネルギーの面で非常に威力を発揮していることを伝えておきたい。

もちろん鉄鋼のみならず非鉄ならびに軽金属の分野でもまた鋳業の分野でもその利用はかなりの量に昇っており、多様な意味で大きな効果を挙げていることを申し述べておきたい。

また、前節に述べたように、Mössbauer効果の応用については10年余り以前から当研究所に研究グループを発足させ、活発に仕事をしてきたが、かなりの成果を挙げてきたように思う。

最後に付言致しておきたいことは、本論文ではアイソトープ、放射線の冶金学的応用に限定して述べたが、昭和20年代の半ばの頃、生産技術研究所が発足すると間もなく工業利用委員会を設置していただき、当研究所の専門の異なる多くの先生方と多くの共同研究を、そしてまた工業界の方々とも多くの実用研究を工業の全体に亘ってやらせていただき、このように多くのよい仕事に恵まれたことを心からありがたく思っている次第である。

(1978年1月5日受理)

### 参 考 文 献

- 1) Fisher, J. C.; J. Appl. Phys., 22, p.74 (1951)
- 2) Inman, M. C., Johnston, D., Mercer, W. L. and Shuttleworth, R.; Proc. Radioisotope Conf. A. E. R. E., Vol. II, p.85 (1954)
- 3) Samarin, A. M.; Proc. of 1st Geneva Conf., 15, p.151 (1955)
- 4) 加藤正夫, 武谷清昭, 佐々木吉夫; 電気化学, 24, (4),

- p. 156 (1956)
- 5) Frank, W. B. and Foster, L. M.; J. Phys. Chem., **61**, p. 1531 (1957)
  - 6) Kato, M., Sato, O. and Inoue, T.; Proc. of IAEA Symp. on Radioisotope Tracers in Industry and Geophysics, Prague, p. 503 (1967)
  - 7) 小林昌敏; 生研報告No 120, **19**, (1968)
  - 8) Mukai, K., Takano, K. and Takada, K.; Proc. of IAEA Symp. on the Use of Nuclear Techniques in Basic Metal Industries, Helsinki, p. 63 (1972)
  - 9) 加藤正夫; 第3回日本アイソトープ会議・論文集, T-11, p. 9 (1959)
  - 10) 加藤正夫; 第2回日本アイソトープ会議・論文集, p. 88 (1958)
  - 11) Michael, A. B. and Bever, M. B; J. of Metals, May, (1953)
  - 12) 加藤正夫, 小林昌敏; 日本金属学会誌 **19**, (10), p. 616 (1955)
  - 13) Löhberg, K.; Metallforschung, **2** p. 230 (1947)
  - 14) 加藤正夫, 井上 健; 軽金属, **23** (2) p. 78 (1973)
  - 15) 加藤正夫, 井上 健; Extended Abstracts of 5th Intern. Congr. on Metallic Corrosion, B-47, p. 119 (1972)
  - 16) Kato, M. and Inoue, T.; Aluminium (German) **46**, p. 12 (1970)
  - 17) Kato, M. and Inoue, T; Proc. of IAEA Symp. on the Use of Nuclear Techniques in Basic Metal Industries, Helsinki, p. 541 (1972)
  - 18) 元重正洋, 井上 健, 石田洋一, 加藤正夫; 生産研究 (速報), **27**, (11), p. 446 (1975)

