

金属鉛中への銀の不純物拡散実験

Impurity Diffusion of Silver in Lead

斉藤 秀雄*・楠 克之*・西川 精一*

Hideo SAITO, Katsuyuki KUSUNOKI and Seiichi NISHIKAWA

金属中への溶質原子の拡散挙動を調べる目的で放射性トレーサー法による鉛中への銀の体拡散係数を求めてみた。拡散係数を求める場合、いろいろな測定方法が用いられているが、その一つとしてマイクロトームを使った試料の切削法がある。この方法はマイクロトームの刃が小さい場合、切削片の厚さや大きさのばらつきが大きく正確な拡散係数が得られにくい。そこで筆者らは試料表面から拡散する方向に湿式法によって研削し、残留試料内部からのガンマ(γ)線を測定する方式、およびベータ(β)電子黒化によるマイクロオトラジオグラフィの兩者について検討してみた。その結果兩者ともかなり近い拡散係数が得られ、特に精密を必要とする拡散実験の場合は別として、いずれの方式も、有効であることがわかった。

1. 試料作成と実験方法

純度 99.9999% の Pb の丸棒 (8 ϕ ×6mm と 20 ϕ ×6mm の 2 種類) を オートラジオグラフィ用および残留法の測定に使用した。試料の表裏ともエメリー紙上に流動パラフィンを通して研削し、バフで鏡面にした。この試料を 250℃×110hrs で前焼鈍(結晶粒径は約 4~5 μ m)し、除冷後、酢酸と過酸化水素(7/3)、水30%の割合でつくった研磨液を脱脂綿に含ませて試料表面を蒸留水とともに数回繰り返して洗浄し、鏡面になったところで空气中にさらさないで、直ちにエチルアルコールで洗浄し、 $^{110m}\text{AgNO}_3$ 、0.5N、 HNO_3 溶液を約 2~4 $\mu\text{Ci}/0.02\text{ml}$ をつけて赤外線ランプで乾燥した。乾燥後ただちにパイレックス管に入れて真空封入($\sim 10^{-5}$ Torr)し、175.4℃×20hrs 拡散焼鈍した。焼鈍後、オートラジオグラフィ用の試料は樹脂に埋め込み、充分固まったところで、 $^{110m}\text{AgNO}_3$ 溶液をつけた表面から垂直に切断して、その切口を出して、さらに樹脂に埋め込み、これを 400, 600, 800, 1200バフの順で鏡面にした。その後、試料全体に分離膜(厚さ約 0.1 μm)をつけ、乾燥後、原子核乾板富士の ET-2 F ストリップタイプを用いて露出した。露出後、規定の現象、定着、水洗(3, 10, 60分)し、乾燥後、試料に密着した面を上葉にし、乳剤膜の表面を光学顕微鏡

(反射法)でとり、 β 電子の黒化銀粒子数をかぞえて拡散係数を求めた。

一方残留法による測定試料は試料側面を RI 専用小型旋盤で、表面拡散を除く目的で約 0.8mm を削った後、エメリー紙 600番(片面接着 50×200mm)をガラスの表面上に数枚並べて試料とエメリー紙との密着性をよくするため流動パラフィンを滴下し、約 30~60 μm ずつ手動で研磨した。研磨後、ベンジンを入れたピーカー(4個)中で、つきつきと洗浄し、充分乾燥後重量測定し、重量減少から研磨量の厚さを求めた。この試料を小さなポリエチレン袋に入れて 2" ϕ × 2" NaI(Tl) シチレーターヘッドに厚さ 0.5mm の薄紙を箱状に作って密着し、この中に入れて測定した。測定に際し、試料を入れるポリエチレン袋は測定するごとに交替した。このときの測定配

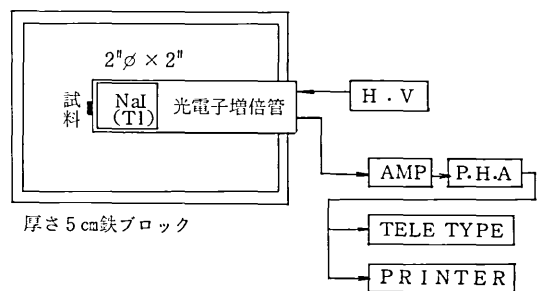


図1 湿式法による測定配置図

置図は図1に示す。このときの ^{110m}Ag のエネルギースペクトルは図2に示す。測定資料は数10回繰り返して、自然計数率の2~3倍になるまで測定した。また検出器全体を自然計数率なるべく少なくするため、厚さ5cmの鉄ブロックでしゃへいした。

2. ^{110m}Ag の核特性

^{110m}Ag の半減期は255日でこの線源から β , γ 線を放出して最終的には ^{110m}Cd の安定状態になる。この壊変図を図3に示す。この図から100keV以上の放出ガンマ線エネルギーは数種類もあり、主に658keV(94%), 885keV(69%), 1380keV(26%)が中心である。 β 電子は

* 東京大学生産技術研究所 第4部

研究速報

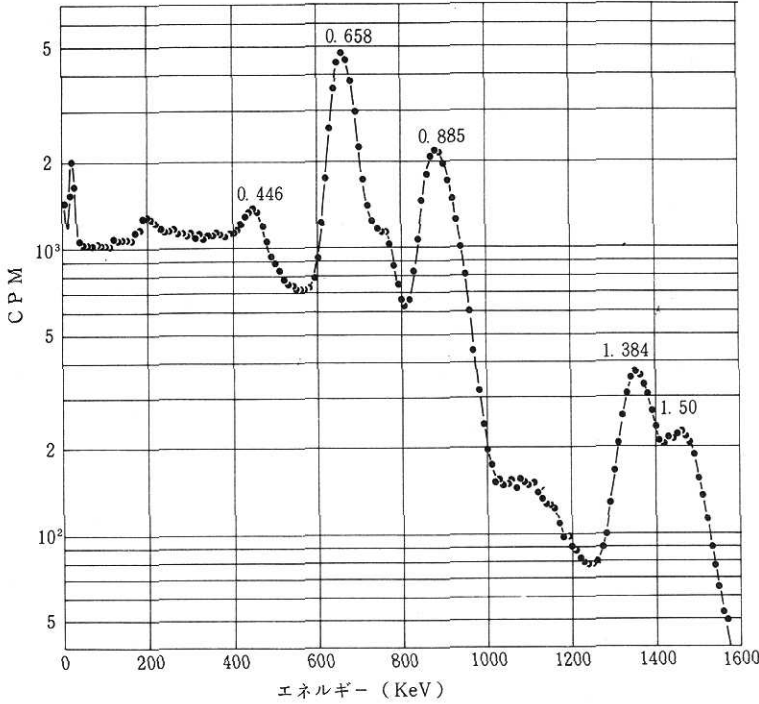


図2 ^{110m}Ag のエネルギースペクトル

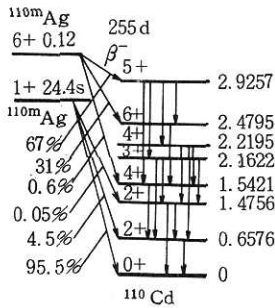


図3 ^{110m}Ag の変遷図

は 87 keV, 530 keV の 2 種で, この β 電子の最大エネルギーは 29 keV, 176 keV である. このときの代表的なエネルギー特性は表 1 に示す.

3. 実験結果

(1) β 電子のオートラジオグラフィ

Photo 1 は冷暗所 (温度 4°C, 湿度 70%) で 96 時間露出した β 電子黒化によるオートラジオグラフを示したものである. 左端は試料表面を示し, 右側の方に約 600 μm 以上体拡散している. このオートラジオグラフを 10 倍に拡大し, 試料表面から黒化銀粒子数が数えられる試料表面約 400 μm の距離から 1000 μ^2 の面積を 2 列 \times 18 行を作り, 一行ごとの積分をし, β 電子の黒化銀粒子密度 (ρ) で表し, これを縦軸に, 横軸には拡散距離の 2 乗 (μ^2) で表したグラフを図 4 に示す. このグラフから拡散係数を求めた.

すなわち金属鉛上表面に ^{110m}Ag をつけた全放射能強度 Q (μCi), ある温度で t 秒間拡散焼鈍したと

表 1 ^{110m}Ag から放出する, β , γ 線エネルギー特性

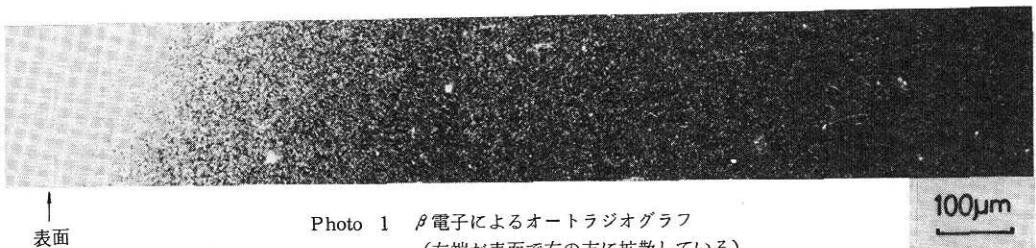
β 電子			γ 線	
最大エネルギー (keV)	乳剤中平均飛程 (μm)	Pb中飛程 (μm)	γ エネルギー (keV)	Pbの半価層 (μm)
29	4.60	0.80	658	424
			885	680
176	1250	275	1380	1022

きの拡散深さ (x_n) とすると, Fick の方程式から次のような一般式が得られる.

$$C(x_n, t) = \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x_n^2}{4Dt}\right)$$

$$\ln C(x_n) = \ln \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}} - \frac{x_n^2}{4Dt}$$

x_n^2 で微分すると拡散係数 D_1 は



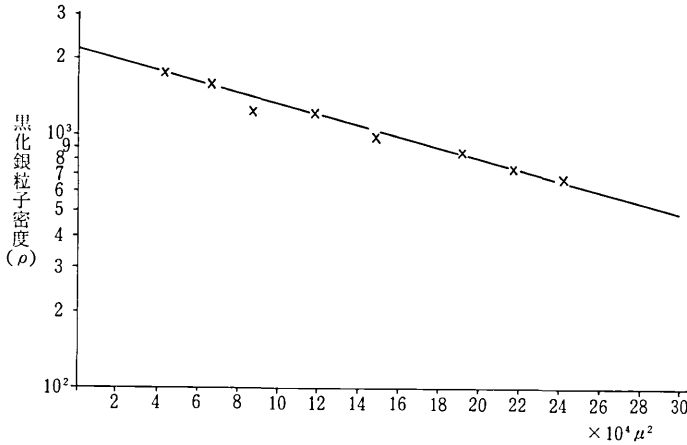


図4 オートラジオグラフィによる拡散係数曲線

$$D_1 = -\frac{0.43429}{4t} \left\{ \frac{\partial \log [C(x_n)]}{\partial x_n^2} \right\}^{-1}$$

ここで $t = 20 \text{ hrs}$ であるから図4より

$$D_1 = 3.02 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

(ロ) 残留法による γ 線測定

オートラジオグラフィの場合と同様に ^{110m}Ag 溶液の放射能を約 $2\mu\text{Ci}/0.02 \text{ ml}$ をつけたのち拡散焼鈍した。図2の ^{110m}Ag のエネルギースペクトルから885 keVに着目してガンマ線の光電ピークの積分値を求め、オートラジオグラフィの場合と同様にして描いたグラフを図5に示す。残留法による拡散係数は試料の厚さ(x_n)から無限厚(∞)までの値を求めると次のようになる。

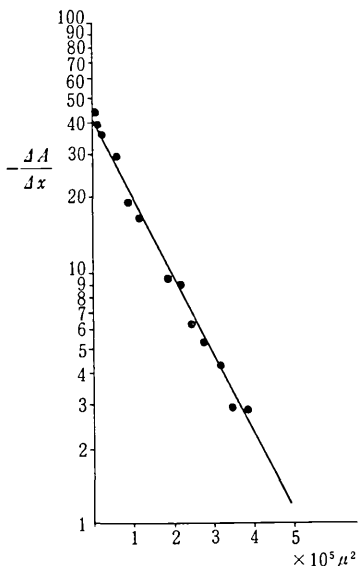


図5 残留法による拡散係数曲線

$$A_n = \int_{x_n}^{\infty} \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \exp[-\mu(x-x_n)] dx$$

ここで A_n は放射能強度, μ は Pb の吸収係数 (885 keV に対して $\mu = 0.0801 \text{ cm}^{-1}$),

x_n で微分すると

$$\mu A_n - \frac{\partial A_n}{\partial x_n} = \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x_n^2}{4Dt}\right)$$

拡散係数 D_2 は

$$D_2 = -\frac{0.43429}{4t} \left[\frac{\partial x_n^2}{\log\left(\frac{\partial A_n}{\partial x_n}\right)} \right]$$

$$D_2 = 4.76 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

となる。

4. 考 察

筆者らの得た鉛中の銀の拡散係数はオートラジオグラフィの場合, $3.02 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sec}$, また残留法による値は $4.76 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sec}$ になり, 拡散係数は同じオーダーで得られた。(Resing と Nachtreib* によると 175.4°C における鉛の自己拡散係数は $2.97 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{sec}$ である。従来より鉛中の銀の拡散は非常に迅速で格子間拡散するものと考えられている)。

このようにオートラジオグラフィ, および残留法による拡散係数は両者ともかなり近い値が得られた。この拡散係数を求める場合, 両方とも, 微量の ^{110m}Ag の放射能を用い, しかも, オートラジオグラフィは残留法より人体に対する被曝線量が少なく済み, 操作が簡単で, コストが安く, 定量的にもかなりよい結果が得られる。したがって, この方式を用い, さらに精度を上げることが目標にしたい。

(1977年12月12日受理)

* J. phy. Chem. Solids 21 40 (1961)