

吸収電子測定法によるジルコニウム中への 酸素侵入曲線の観察

An Observation of the Oxygen-Penetration Curves in Zirconium Metal
by the Absorbed Electron Method

本間 禎一

Teiichi HOMMA

周期表のIV a族に属するチタン、ジルコニウム、ハフニウムは酸素および窒素を多量に固溶するが、とくにチタンとジルコニウムは溶解した酸素が規則配列をすることで知られている¹⁻³⁾。

これらの金属中へのガスの溶解は実用的見地から重要な問題であるので多くの研究がなされてきた。

ところで、これらの金属中への酸素もしくは窒素の拡散挙動を観察するためにX線マイクロアナライザーを応用する試みは、酸素や窒素の特性X線にたいする検出感度が低いために、現在までのところ満足できる結果は得られていない。

著者はX線マイクロアナライザーを使用して、吸収電子測定法によりジルコニウム中の酸素の拡散侵入曲線(簡単のため、この後、侵入曲線と呼ぶ。)を測定することを最近試みたので、その結果を報告する。

測定原理と測定方法

物質に外から入射した電子は、一部は物質内へ吸収されるが、他は後方へ散乱して試料の外へ出る。後方へ散乱する割合は物質の原子番号に依存している。たとえばジルコニウムの後方散乱率(back-scattering ratio)は酸素の約4倍大きい。

ジルコニウムのように、酸素を約30 at%も固溶するとその平均原子番号が約15%も小さくなるので、実効的な後方散乱率がおよそ10%低くなる。そして、この差から酸素の検出が可能となるのである。すなわち、散乱率の低下は吸収電流の増加として測定される。

著者は、測定装置としてX線マイクロアナライザー(日立製XMA-M1型)を用い、加速電圧20 kV、電子ビーム径約7 $\mu\phi$ 、ビーム電流約0.35 μA 、試料吸収電流0.21~0.25 μA で測定を行なった。

測定に用いた試料は原子炉用ジルコニウムで、次の2種類の酸素溶解試料について測定した。

A. 0.5×20×20 mm³の試片を真空中(〜10⁻⁵Torr)で加熱して、所定の温度(約700°C)に達した後に乾燥した酸素(99.95%, 1 atm)を導入して酸素の溶解拡散および表面酸化反応を進行させたもの。

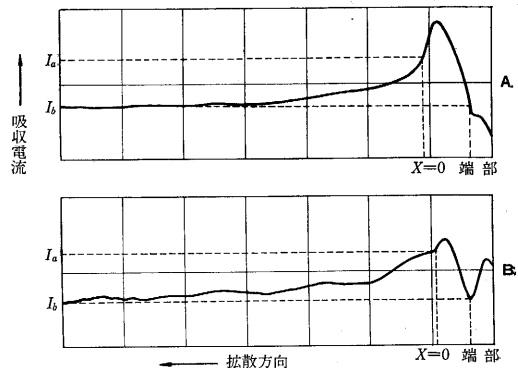
B. Aの試料をさらに真空中(〜10⁻⁵Torr)で加熱(約

700°C)して、表面に形成した酸化層を試料内に溶解拡散させたもの。

吸収電流の測定は、これら試片の厚さ方向の断面について行なった。

測定結果と考察

測定した吸収電流曲線を図1に示した。同図のA, B



A: 700°Cで5hr、酸素を溶解拡散させた資料。
B: Aの資料をさらに700°Cの真空中で5hr加熱して、表面酸化層を溶解拡散させたもの。

図1 ジルコニウムの吸収電流曲線

は前述の2種類の試料に、それぞれ対応している。

図の横軸は試料面に垂直方向(厚さ方向)で、拡散方向(X)を表わし、等間隔の目盛は1目盛が18 μ である。

縦軸は吸収電流(I)を表わしている。X=0の位置は形成酸化層と金属の境界であり、その右側は端部までが酸化層の部分である。X=0の左側は金属の部分であり曲線は金属内へ溶解した酸素の侵入曲線に相当する。

縦軸に示したI_aは酸化層と金属の境界における吸収電流値(固溶限界まで酸素を溶解した組成での値)であり、I_bは酸素を溶解していない金属の吸収電流値である。

試料Aでは酸素が金属内に約50 μ まで侵入しているが、試料Bでは約100 μ に達している。

吸収電流値が、そのまま酸素の濃度に比例するものとして、測定した曲線を酸素の侵入曲線であると仮定する。

この場合の拡散は、酸素を供給する境界(X=0)での濃度が常に一定値(すなわち固溶限の濃度で、吸収電流(p.7へつづく))

換していないので群 G はもはや群とは考えない。

このように群 G の上で定められるオートマトンの遷移行列は部分群 (あるいはその共役部分群) により一意的に定められる。このことを考えに入れると "自由半群 J^* の上で定められる (有限) オートマトンが quasi-perfect であるための条件がその特性行列の対角要素の構造のみによって与えられる ((定理 3))" ということは, "自由半群 J^* の上で定められるオートマトンのうち各入力状態を置換している場合は同値関係 ξ ((3)式) によって J^* を類別すると群をなす" ということを考えれば明らかになる。さらに一般的に入力が状態を置換している場合に特性行列の構造がその対角要素のみによって表現しうる ((補題 5)) というのも群 G の上でのオートマトンと関係づけると容易に理解することができる。しかしながら (5) 式で示すような構造を持つオートマトンが群構造を持つということは自己同型写像という数学的道具を用いたからこそ容易に示すことができたと考えられる。

(1967 年 5 月 31 日受理)

参 考 文 献

- 1) 高橋秀俊: オートマトンとは, 信学誌 (1963.11).
- 2) 池野信一: 有限オートマトンの理論, 信学誌 (同上).
- 3) J. A. Brzozowski: Survey of Regular Expressions

- and their Applications, IRE Trans. on EC, Vol. EC-9 (June 1963).
- 4) J. A. Brzozowski: Derivatives of Regular Expressions, J. ACM Vol.-11 No. 4 (1964).
- 5) 高浪五男, 本多波男: 有限オートマトンの遷移行列の性質, 信学会 オートマトン研究会資料 (1966. 11).
- 6) A. C. Fleck: Isomorphism Group of Automata, J. ACM Vol.-9 (Oct. 1962).
- 7) R. H. Oehmke: On the Structure of an Automaton and its Input Semigroup, J. ACM Vol.-10 (Oct. 1963).
- 8) G. P. Weeg: The Group and Semigroup associated with Automata, Proc. of Symp. on Mathematical Theory of Automata Microwave Research Institute Symposia Series Vol. 12. Polytechnic Press Brooklyn (1963).
- 9) J. Meize: Structure of Monoids with Application to Automata, ibid.
- 10) C. A. Trauth: Group Type Automata, J. ACM Vol.-13 (Jan. 1966).
- 11) M. O. Rabin D. Scott: Finite Automata and Their Decision Problems, IBM Journal. (April 1959).
- 12) 森脇義雄 河田汎: 有限オートマトンの構造について, 生研 3 部談話会報告 Vol.-17 No. 27 (1967).
- 13) 野崎昭弘: 有限オートマトンの遷移行列の代表的考察, 信学誌, Vol. 50 No. 2 (1967).
- 14) J. A. Brzozowski, E. J. McClusky: Signal Flow Graph Techniques for Sequential Circuit State Diagrams, IEEE Trans. on EC Vol. EC-12 (April 1963).

(p. 25 よりつづく)

流の I_a に相当) に保たれる準無限長試料中の拡散であるので, その濃度分布は次式で与えられる。

$$\frac{I-I_b}{I_a-I_b} = 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{X}{2\sqrt{Dt}} \right)$$

この式の左辺が 1/2 になる条件から $X^2 \sim Dt$ が導かれる。これに $(I_a - I_b)/2$ での X の値と $t = 1.8 \times 10^4$ sec の値を代入して $D \approx 5.6 \times 10^{-11}$ cm², sec⁻¹ が求められる。この値は Debuigen ら⁴⁾ が報告した

$$D = 224 \exp(-59700/RT)$$

を用いて計算した値, 2.49×10^{-11} cm²·sec⁻¹ より大きい。

しかし, 実際には吸収電流と濃度とは簡単な比例関係が成立しないこと, および溶解拡散と同時に酸化層の形成が進行しているために酸化層と金属の境界位置がじょじょに移動することを考えると, 前述の程度の一一致は, むしろ偶然と言える。

さらに信頼できる結果を求めるためには次のような考慮が必要である。

吸収電流値から正しい濃度を求めるためには, あらかじめ組成既知の試料について測定して検量曲線を作っておくか, または, 平均原子番号 Z_{AB} と組成 C に関する式

$$Z_{AB} = C_A Z_A + C_B Z_B$$

を用いて, 計算によって平均原子番号を求め, 次に実験的に求められている後方散乱率の原子番号依存性⁵⁾ から吸収電流の変化を求める。

境界位置の移動については, 移動による影響を考慮して拡散方程式を解かなければならない。もし拡散率が濃度に依存しない場合には, これを解くことは一般に可能である⁶⁾。

ところで, 吸収電子測定法は原子番号が互いに接近した元素が共存して溶解している場合に, それぞれを分離して測定することはできない。この点は, 重要な欠点である。

最近, 渡辺と棟方⁷⁾ は電子ビームによる抵抗測定法に関して報告している。その方法は, 金属中に溶解したガスの分布を抵抗変化から観察することを, 原理的には可能ならしめるものであり, あわせて, 規則配列に伴う抵抗変化をミクロ的に観察するのに応用できるかも知れない点で興味もたれるものである。

(1967 年 6 月 13 日受理)

文 献

- 1) B. Holmberg and T. Dagerhamn: Acta Chem. Scand. 15, 919 (1961).
- 2) B. Holmberg: Acta Chem. Scand. 16, 1245 (1962).
- 3) S. Yamaguchi, M. Koiwa and M. Hirabayashi: J. Phys. Soc. Japan 21, 2096 (1966).
- 4) J. Debuigne and P. Lehr: IAEA Conference on the Corrosion of Reactor Materials, Salzburg, June (1962).
- 5) E. J. Sternglass: Phys. Rev. 95, 355 (1954).
- 6) J. Crank: The Mathematics of Diffusion, Ch VII, 99 (1964).
- 7) H. Watanabe and C. Munakata: Japan. J. appl. Phys. 4, 250 (1965).