

研 技 社

1964

科学技術庁

NO. 10

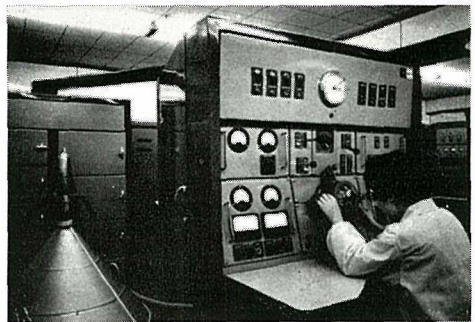
ニ ュ ー ス

金属材料技術研究所

スパーク型質量分析器 (AEI, MS-7)

最近エレクトロニクスや原子力工業の発展にともない半導体などの新しい電気材料や原子炉材料の研究がさかんになり極微量元素の不純物の存在が問題になってきて、ppm (10^{-6} , $10^{-4}\%$) から ppb (10^{-9} , $10^{-7}\%$) の定量が要求されて来ている。しかし、従来の分析法による場合は種々の困難がともない第一大量の試料を必要とし、例えばゾーンリファイニングで高純度金属の精製を行いその行程中の不純物の定量は従来の方法ではほとんど不可能に近い。発光分光分析を用いるにしても最大の欠点は標準試料が得がたくその作成が非常に困難である。このような分野に最も適した分析法としてスパーク型質量分析器が、近年クローズアップされ当研究所に AEI (Associated Electrical Industries Ltd) の MS-7 が設置された

本分析器は Mattauch 形で、イオン源は高周波スパーク形を用いている。その概略は分析試料は 2本の電極をつくりこの間に高周波、高電圧をかけてスパークさせこれによってイオン化させる。この方法によるとイオン化効率がほぼ均一であるため理想的に近い分析がおこなえる。イオン源で生成されたイオンは加速されてエネルギー選択器に入りほぼそろったエネルギーのイオン流となり、これが磁場に入り運動量による分散をうけ、方向および速度の二重収束の装置により、質量スペクトルを写真乾板の一直線上に結ぶようにする。このスペクトルの位置と黒化度からイオンの



存在量を知る。

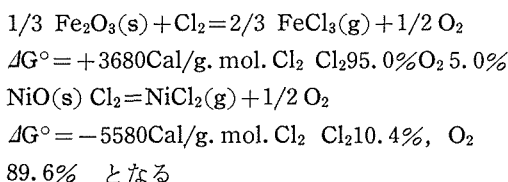
測定質量範囲は最大 7~240, 最少 1~36 可変で検出限界は一般に 0.003ppm 一部の元素は 0.0003ppm である。放電パルス巾は 25~200 μ /sec, パルス周波数は 10~30,000c/sec の範囲で変えることができる。

イオン加速電圧は 10~20KV で 2KV 毎にかえることが出来安定度は $\pm 0.005\%$, 静電場電圧は $\pm 500\sim 1,000V$ で安定度は $\pm 0.005\%$, 磁場は 2,000~16,000 ガウスで 10段階に変えることが出来安定度 $\pm 0.0025\%$ である。本装置は固体試料の外粉末試料も測定することができる。また非導電性の材料も黒鉛末と混合して整形するか、補助電極を使用することにより分析が可能である。イオン検出に用いる乾板は Ilford Q₂ を使用し大きさは 50mm \times 250mm で 1枚につき 15回の露出が出来 1回の露出で記録される範囲は、36:1 である。

含 Cr, Ni 鉄鉱石の撰択塩化ばい焼について

少量の Cr および Ni を含む、いわゆるラテライト鉱を利用しようとする試みは従来数多く行なわれているが、製鋼研究室でもこの鉱石より Ni を除去する目的で撰択塩化ばい焼について2, 3の実験を行ったのでその結果の概略を述べる。

この方法は Fe および Ni の塩素に対する親和力の差と夫々の塩化物の蒸気圧の差を利用して Ni のみを分離するものである。NiCl₂の昇華温度は 973°C とされているので 1,000°C での Fe および Ni の各酸化物から塩化物生成の自由エネルギー (ΔG°) と Cl₂ および O₂ の平衡組成を求めると



すなわち、Cl₂ 約10%の混合ガスを送り、1000°C でばい焼すればラテライト鉱中の Ni は気化分離し、Fe はそのまま酸化物で残ることになる。

2, 3 の鉱石についてポット実験による塩化焙焼の結果の一部を示すと図1の如くである。ニッ

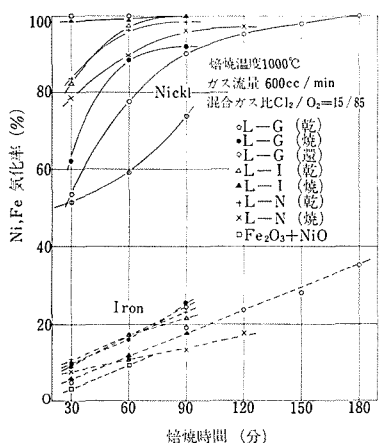


図1 ばい焼時間と Ni および Fe の気化率との関係

ケル揮発率については一般に Ni 含有量の少ない鉱石ほど脱ニッケル速度が大きく、又各鉱石とも塩化前の熱処理によって可成り異なるようである。これは脱ニッケル速度の律速因子が塩化の起る反応界面への Ni の移動速度と考えられる。一

方 Fe の塩化は時間に比例して起っており Fe の塩化揮発を促進させる因子としては鉱石とガス相の親和力の差、又はガス速度であると思われる。又 Fe の塩化は熱力学的には起らない筈であるが、実際には相当起っているのでこの点に関して更に検討する意味で試薬の Fe₂O₃ と、Fe₂O₃ を CO—CO₂ 混合ガスで還元して作った FeO, Fe₃O₄等を塩化焙焼した結果が図2である。それぞれ

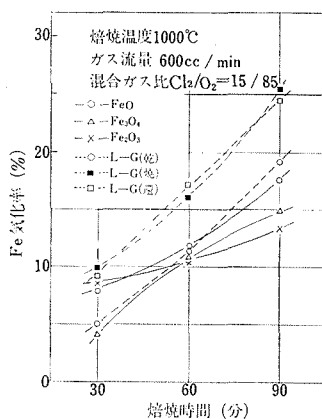


図2 ばい焼時間と Fe 気化率との関係

塩化の傾向は相当異っているが、何れにしても Fe 酸化物が塩化されるということは、何らかの理由で Fe⁺⁺⁺ から Fe⁺⁺ になるような反応が起りこの Fe⁺⁺ が塩化物になるものと考えられる。

以上結論として、O₂+Cl₂ 混合ガスによるラテライト鉱の塩化焙焼によって90%以上の脱ニッケル率を得ることは容易であるが、同時に Fe の塩化揮発も5~15%起ることになる。又、塩化揮発速度を主に支配するのは Ni では鉱石中の Ni の移動速度であり、Fe の場合はガスの親和力およびガス速度であると考えられる。又鉱石により、酸化焙焼の予備処理によって Ni の塩化揮発を促進させると同時にの塩化を或程度抑制することが出来る。この他、固体塩化物によるばい焼も2, 3検討してみたが Fe の塩化は起らないが50%以上の脱ニッケルは困難であった。

現在は、更に Fe の塩化揮発を出来る限り抑えることを考慮し、流動ばい焼炉 (2kg/hr) による塩化ばい焼を行いつつある。

減圧下における溶融鉄合金の蒸発速度と

るつぼ材との反応の解明

鋼材の材質を向上するためにその精錬に際し、真空溶解法又は真空鋳造法の利用が非常に盛んになって来た。しかしその基礎反応の解明が必ずしも十分でなく、精錬法の改良のためには多くの知識が必要とされている。

製錬研究部製鋼研究室では誘導真空溶解法におけるその基礎反応を解明しているが、減圧下における溶融 Fe-Ni, Fe-Co, Fe-Cr, Fe-W, Fe-Mo について次のような結果を得た。2種の Al_2O_3 と MgO るつぼを用い Fe-Ni(20%), Fe-Co(20%), Fe-Cr(20%), Fe-W(10%), Fe-Mo(10%) の各々を約600g溶解し、 H_2 中脱酸した後、 $1600^\circ C$ で $1 \times 10^{-3} mmHg \sim 5 \times 10^{-5} mmHg$ の真空中で8時間溶解した。

単位面積当りの溶融二元鉄合金の蒸発速度 $-dm/dt$ は Langmuir の式から次のように導かれる。

$$-\frac{dm}{dt} = f\sqrt{\frac{M_{Fe}}{2\pi RT}} P_{Fe}^{\circ} \gamma_{Fe} N_{Fe} + f\sqrt{\frac{M_{Me}}{2\pi RT}} P_{Me}^{\circ} \gamma_{Me} N_{Me} \quad \dots\dots(1)$$

ここで M , P° , γ , N は鉄および溶質原子 (Me) の原子量、純物質の蒸気圧、ラウール基準活量係数、モル分率を表す。一方るつぼ中の溶融合金の容積を V , 蒸発面積を S , 合金の密度を ρ とすると単位面積当りの合金中に含まれる鉄および Me の g 数 m は

$$m_{Fe} = \frac{V}{S} \rho N_{Fe} \quad m_{Me} = \frac{V}{S} \rho N_{Me} \quad \dots\dots(2)$$

γ は狭い濃度範囲では一定としてよいし、又 t 時

間後の重量 (W) が初期重量 (W_0) と $W = W_0 - \beta t$ なる関係にあると仮定すると、(1), (2)から

$$\log \frac{N_{Me}}{N_{Me}^{\circ}} = C \log \frac{W}{W_0} \quad \dots\dots(3)$$

が得られる。図1(a)は実験結果の1例を示すが(3)の関係のはほぼ満足されていることを示している。

次に $\sqrt{M_{Fe}} \gamma_{Me} P_{Me}^{\circ} / \sqrt{M_{Me}} \gamma_{Fe} P_{Fe}^{\circ} = \alpha$ =一定と仮定すると $a(g)$, $b(g)$ の鉄および Me が、 t 時間後にそれぞれ $x(g)$, $y(g)$ 蒸発した時に次の関係が満足される。

$$\frac{y}{b} = 1 - (1 - \frac{x}{a})^{\alpha} \quad \dots\dots(4)$$

図1(b)は各合金についての関係を示し、(4)の関係を満足されていることを示す。又 α の値を理論的に計算しても実験で求めた α に近いことが解った。

図2は MgO るつぼを用いたときの各合金の酸素増加速度と時間の関係を示したものである。酸素増加速度が純鉄よりも大きいのは Ni

だけであり、Co, Mo, W は常に増加速度が純鉄より小さかった。即ち Ni は純鉄よりもるつぼの分解を促進し、Co, W, Mo はるつぼの分解を阻害する元素であることを示しているが、これは鉄合金とるつぼの“ヌレ”の大小、およびるつぼと溶融鉄合金の接触面に生成する化合物が起因すると考えられる。Cr合金は H_2 による還元が十分出来なかつたので合金中の酸素は常に減少したが、その酸素量は $aCr_2O_3 < 1$ の領域で合金中の Cr 量と平衡する値を示した。

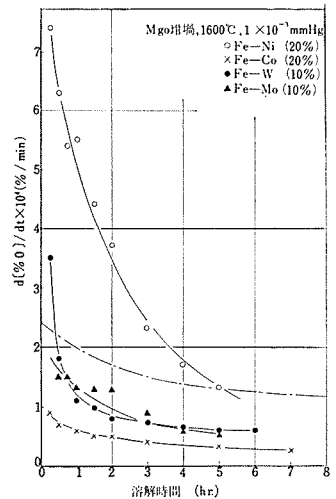
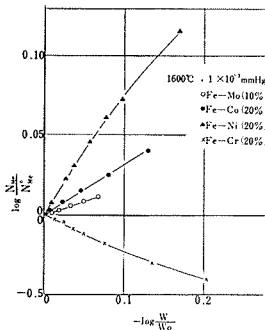
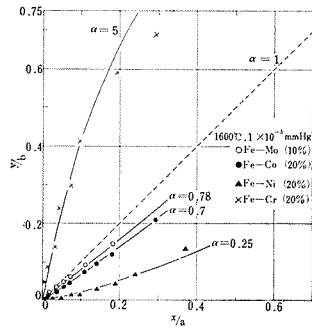


図2 酸素増加速度と時間の関係



(a)



(b)

図1 $\log N_{Me}/N_{Me}^{\circ}$ と $\log W/W_0$ の関係および蒸発係数: α

研究のあり方を求めて

欧州の旅から (2)

研究と技術の動向

所長 理博 橋本 宇一

23日に Bremen を出発して Amsterdam-London を経て Shakespear の生誕400年を祝っている Stratford-upon-Avon に1泊し、40年近く前、訪ねた時の印象を新たにした。マロニエの花盛りで白や赤い花が相当に多く印象的であった。24日には Manchester に出て、25日に同大学と AEI とを訪問した。同大学では高温、高压下の研究を視察する予定であったが、金属材料を対称としていないため、地下水槽中で火薬を使用した板金の爆発成型を主として見学した。板金に方眼罫線してその際の板金の变形機構の解明を行っていた。併せて三点法的方法で变形を測定する深絞り性の測定、電気的な方法による急速塑性変形の研究等、同大学の研究体勢は興味深いものがある。AEI では X-ray Microanalyser と質量分析装置を見た。前者は分解能、感度等はそれ程よいとはいえないが、電子銃が上方に向き一度に相当多くの試料がセットされるために標準試料との比較に便利なこと等の特徴とし価値である。また本装置には相当長い経験をもっている。質量分析装置に就ては例えば MS5 型のポンプ等排気機器の優秀なこと、またその摺り合せ部分等機械的仕上の優秀さも感心させられた。

5月26日から第6回国際金属表面処理会議が開催された。発表は英、仏、独の同時放送であり、富士製鉄から発表されたクロマイジングによるキャンスーパー等に興味をもたれ、活発な討論の応酬があった。ただし、日本人学者、技術者も少し外国語会話をマスターして会議に出て欲しいと思った。四年後には西独で開かれることに決定した。同時に開催された見本市は表面処理に関するものとして最も大きく、且つ内容も豊富である、特筆されることは塗料と塗装方法が著しく進歩しつつあることで、わが国の進むべき表面処理の路に一つの指針を示唆する処も多く、電気泳動による塗装等もその一つである。

IRSID では久しぶりに P. Kozakevitch の研究室で溶湯とスラッグとの反応機構、脱酸機構に関する研究等、表面張力等を考慮したソ連式とでもいう Körber, Chipman 等とは異った研究成果を同氏から聞き、当研に於ける研究状態と比較して感銘深かった。又 Cameca の X-ray Microanalyser が全く面目を一新して改善されているのに感心した。Mésiére の同所支所での中間工業化研究も大分軌道に乗り、約5年前には全くの実験室的なものであったペレタイジングに対するもの等も工業化試験の段階に入り、特に前記研究室のリッツ博士等の group もここに移り、基礎から応用への一貫研究体制が整いつつある感があった。フランスからルクサンブルクを経て Liège に入り、同地では Cockerill Ougrée 社の Arcos 溶接棒、溶接機に依る原子炉関係の圧力容

器、熱交換器又は球形压力容器の内部に対する厚さ約 8mm の不銹鋼の内張作業の優秀性等に感心させられた。特に自動溶接またはエレクトロスラッグ溶接等が誠に巧みに応用されていることは一見の価値があろう。Vielle Montagne 社ではヘゼレット連銲機を見学した。これは厚さ約 25mm、巾 1m の重鉛連銲帯を銲造するものであって銲型になる鋼帯にコロイド状黒鉛を溶媒と共にスプレーしている処を見学した。ベルギーに次いで Eindhoven でフィリップス社の研究所を訪ねたが基礎から応用に至る研究機構と研究所がよく整備され、数年前に訪ねた時と全く面目を一新していた。ここは電子、電気関係の会社であるだけに自動制御的な部門の発展の著しいものがあり、従って研究者の研究を遂行する上からの便宜の多いことがしのばれた。当地で最も強い印象を受けたことは立派な工科大学が建設されていたことであって、オランダの工業立国に対するなみなみならない努力の跡がしのばれた。Rotterdam を背景にしたデルフト大学 Philips 社を大きい対象にもつ当大学に就ては新たに感銘を受けた。

ドイツの金属材料関係に就ては度々述べているので此処では単に Krupp 社の Planetary Mill と Darmstadt 工科大学附設材料試験所に就てのみ述べる。私が強熱間圧延に対して兼ねてから興味をもっていた関係でセンジミヤ遊星ロールに就ては前報告に於ても述べたが、クルップ社のものは図3に示すように固定した二つのバックロールの周囲を二列の遊星ロールが廻るものであって、図2のようなセンジミヤ又は大同製鋼の場合とは趣を全く異にしている。すなわち無理なくしかも比較的小さい

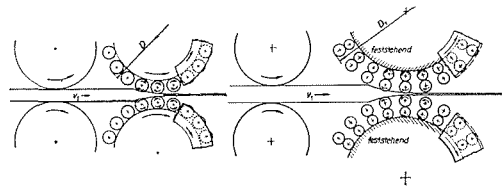


図 2

図 3

力で熱間で素材を押し込み得、出来上った材料は全く平滑であって平滑にするロールを必要としない。二列である為に広巾の材料の圧延に対しては問題を残しており、又ロールの寿命に就ても問題なしとはしないが、熱延方法としては考慮すべきものと思われる。Darmstadt の材料試験所では主として Prof. Thun, Winter の Creep Test の場を見学した。稍粗雑ではあるが Multiple 型のクリープ試験をむしろ量産的なクリープ試験に用いており、単一型と合すると 400 以上の試験片を同時に取り扱っていた。眼立ったことは定歪の実験、リラクゼーション試験機を相当数もって、何れも稼動状態にあったこと、その他超音波を用いたキャビテーションの実験又腐蝕液の条件を変えて腐蝕疲労の実験等を相当徹底して行っていたことであった。この他にもスイスの材料試験所 (EMPA) 及び Fischer 社の研究所での研究、Lichtenstein 公国の Balzer の研究と技術等参考になる処が誠に多かったが紙面の関係で報告をこの程度で擱筆することとする。

(通巻第70号)

編集兼発行人 吉村 浩
 印刷 奥村印刷株式会社
 東京都千代田区西神田1の10

発行所

科学技術庁金属材料技術研究所

東京都目黒区中目黒2丁目300番地

電話 目黒(712)3181(代表)