

研技新

1966

科学技術庁 金属材料技術研究所

NO.8

ニュース

超高圧電子顕微鏡による金属の動的研究

先に報告した如く、金属物理部第4研では金属の研究用として500kV電顕を開発応用して来たが、金属研究者にとっては、超高圧電顕で果してどの程度 bulk での状態を再現出来るかによって電顕の価値が評価される。ところで、金属の動的現象の殆んどは著しく試料厚さに敏感で、従来多用されている100kV程度の電顕下で実現出来る現象は bulk のものとは縁遠いものであった。では500kV電顕でどの程度厚い試料が使用出来るようになるかと云うと、数秒程度の露出で十分写真となる実用的な試料厚さは、Alで3.5 μ 程度、FeとかCuだと1.2 μ 程度となり、この値を100kVでの値と比較して見ると、Alでは実に3.5倍以上、Fe及びCuでも3倍程度厚い試料が使用出来ることになり、従来いわゆる理論的と称して推定されている2.4倍より、電子線の非弾性散乱によって何れも可成り上回っている。

一方試料がどの程度厚くなると、吾々が日常使用している厚い試料内での現象と同じものが起り得るか云うと、吾々の所で500kV電顕で確かめた結果では、結晶の粗大化を伴う再結晶を実現するには1 μ 厚さ以上、転位の動的挙動、特にセル構造を形成するには少なくとも1.5 μ 厚さ、それが bulk のものと類似の形態をとる様になるには3 μ 以上の厚さが必要となる。これらの値は物質によって大した変化はないから、100kV程度の電顕はこのような研究には殆んど無力と云う事になる。この他にも、転位密度の測定とか、マルテ

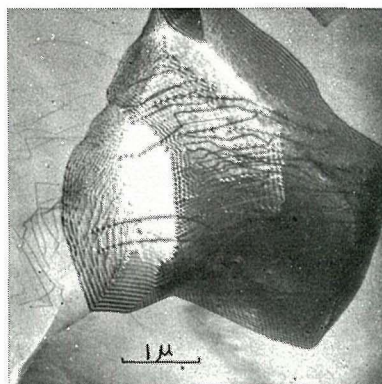


図1 500kV電顕で見た厚いAl内の亜結晶粒界構造。試料厚さは2.5 μ 以上で立体的な転位構造がよく判る

ンサイト変態の研究にも100kV程度の電顕で使用出来る試料厚さでは極めて危険が伴う事が確かめられた。これに対して、500kVは上述の如く、Alではこれらの何れも電顕下に再現する事が出来、FeとかCuでも再結晶などは何とか研究出来る状態にある。従って500kV電顕はAl、Mgの如き金属とか、イオン結晶の如き原子番号が15以下の物質の研究には実にエポック・メイキングな装置と云える。しかし原子番号が30またはそれ以上の物質になると、更に高い電圧の電顕が望まれるが、電圧が2000kV程度となると、Fe、Cuでも3 μ 程度の厚さの試料が観察出来る可能性があるので、近き将来殆んど金属の動的性質が電顕で検べ得る日が来るであろう。

なお厚い試料の観察出来る事から、図1の如く格以下第4頁へつづく

溶 融 Al 中 の Si, Fe, Cu の 拡 散

合金の溶製，金属の製錬，ならびに液体金属による材料の腐食などにおいては，液体金属中の各種元素の拡散が密接に関係している。しかし固体金属に関する拡散の研究は多いが，液体金属における拡散はそれ程多くはない。製錬研究部乾式製錬研究室ではAlのサブハライド法に関連して，Al中の Si, Fe, Cu の拡散の実験を行なった。

拡散係数の測定にはキャピラリーレーザー法を用いた。低濃度合金を黒鉛るつばに溶融しておきレーザーとする。一方溶融 Al を予め充填してある6～8個のキャピラリー (φ1mm, 長さ約17mm) を持った黒鉛製の試料保持台をこのレーザーの中へ浸漬し，一定温度，一定時間保持後，黒鉛ブロックを引上げ，キャピラリー中の拡散元素の分析を比色法で求めた。

拡散実験はすべてアルゴン中で行なった。試料に用いた Al, Si, Fe, Cu はすべて four nine で，合金溶は Si では 1.63, 1.35, 0.73%，Fe では 1.84, 1.01%，Cu では 2.07, 1.00%であった。レーザーとキャピラリー保持黒鉛ブロックを図1に示す。

拡散係数Dは次の Ficks の法則， $\partial c/\partial t = D \partial^2 c / \partial x^2$ に従う。また濃度による拡散係数の変化を無視する。(1) $C=Cs$, $x=x$, $t=0$ 開始時ににおいてキャピラリー濃度は均一で Cs に等しい，(2)

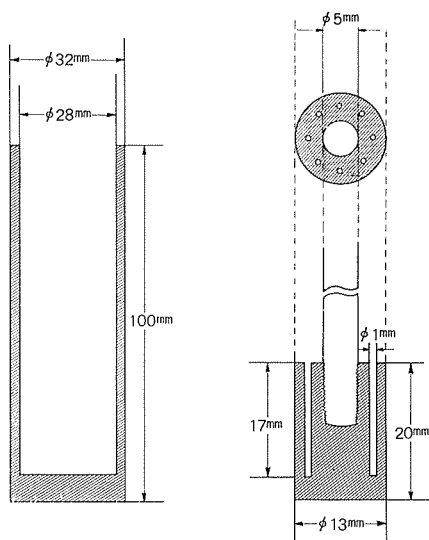


図 1 黒鉛るつば及び試料保持台

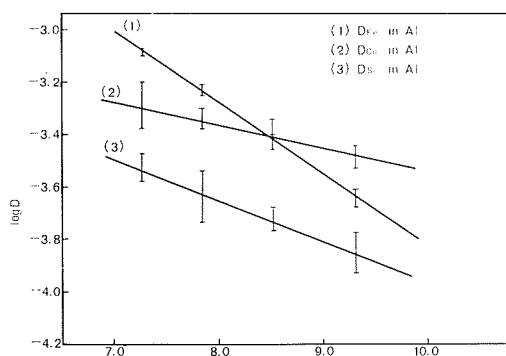


図 2 拡散係数と温度の関係

$C=Co$, $x=0$, $t=t$ キャピラリーの開放端の表面度は速かに Co となり，実験中も Co として一定
(3) $C=Cs$, $x=\infty$, $t=t$ キャピラリーは無限表で，拡散元素は末端まで浸透しないなどの境界値条件から，

$$Ca - Cs / Co - Cs = 2 / l (Dt / \pi)^{1/2}$$

$Cs=0$ であるから $Ca / Co = 2 / l (Dt / \pi)^{1/2}$ となる。ここで Ca は拡散後のキャピラリーの平均濃度， l はキャピラリーの長さである。

実験温度は 800, 900, 1000, 1100°C で，拡散時間は30～40分をとった。

実験で得られた諸元素の拡散係数を図2に示す。

純粋液体金属の拡散の理論式の多くは，拡散係数と粘性係数の関係から求めている。しかし溶質原子の濃度が希薄な場合には，溶液の粘性は純粋の場合とほとんど差がないと考えられる。これらの理論式を列記すると， $D = hT / 6 \pi \eta \gamma$ (Stokes-Einstein), $D = hT / 2 \eta \gamma$ (Eyring), $D = hT / 8 \eta \gamma$ (Li-Chang), $D = 3hT / 10 \pi \eta \gamma$ (Longuet-Higgins-Pople), $D = hT / 6 \pi \eta \gamma$ ($\beta=0$, Sutherland) などであり， η に純 Al の粘性係数， γ に拡散原子の原子半径を入れてDを求めうる。

これを計算すると実験値は Eyring と Li-Chang の理論値の中間に入っている。これらは実験誤差や粘性係数の選び方，あるいは理論式が自己拡散の式であるなどを考慮するとほぼ妥当といえる。拡散係数，活性化エネルギー，熱力学的諸数値との関連性などを今後検討していく予定である。

金 属 の 高 純 度 化

近年における電子工業の進展はまことに目ざましいものがあり、これにともなって使用される金属材料も広い範囲におよんできていると同時に強く高純度化がさげばれているのが現状である。したがって時代の要求に応じた新材料の開発はもとより、これら材料の純度確保に必要な精製技術、純度判定のための微量不純物の分析技術も急速な進歩を示していることは当然である。しかし現在なおこれらの技術開発には大きな課題が残されており、この問題を早急に解決するよう各方面から強く要望されている。

このような趨勢のもとに昭和39年度には、電気磁気材料研究部、電磁第1研究室に特殊溶解班がもうけられ、帯溶融精製、電子ビーム溶解などによる所内の依頼作業に応ずると同時に、常に精製技術の開発に努力を払っている。

金属材料の精製法は、これまでも、①電解法（可溶性および不溶性陽極電解）、②還元法（水素または金属による還元）、③熱分解法（塩化物や沃化物）、④蒸留・昇華法（真空中またはガス中）、⑤真空溶解法（揮発除去）などが行われてきたが、高純度ゲルマニウムの製造に成功した物理的精製法である、⑥zone melting 法は、その後⑦floating zone melting 法に発展し、各種金属材料の精製に応用され始めた。

すなわち試料を垂直に支持し、ルツボを使わないで zone melting を行う floating zone melting 法は安定なルツボ材がみつからないような活性に富む金属や高融点金属の高純度化には、今日欠かせない方法の一つとなっている。また最近、この floating zone melting 法は金属の純度を上げると同時に単結晶の作成にも利用され、更に金属の高温における化学反応に関する研究への応用も期待されている。このように他の精製法に比べて多くの利点がある floating zone melting 法も現在のところ、floating zone melt が可能な試料となる金属ロッドの太さと金属の種類に制約され、またその精製技術もかなり困難で熟練を要する。そこで特殊溶解班では、この floating zone melting 法による精製技術の開発を計り、一方 floating zone melting 装置として炉体と高周波発振機的能力を改良し、現在までに、写真1に示すように

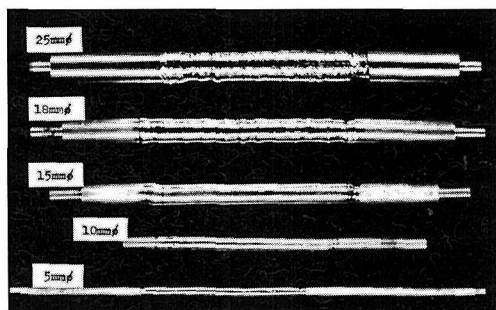


写真1 floating zone melt された純鉄

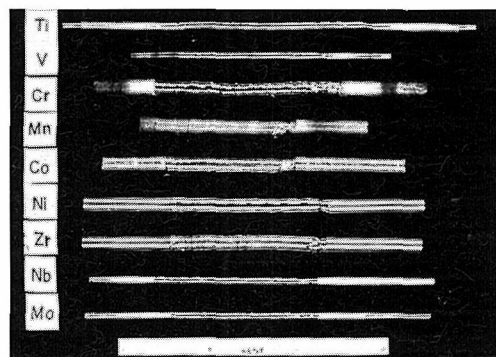


写真2 floating zone melt された種々の金属

国内では初めて 25 mmφ の鉄を floating zone melt することに成功した。25 mmφ 鉄の精製については、これまでの報告¹⁾によれば、特殊なワークコイルを使用しているが、この実験に使用したワークコイルは従来一般に用いられているものである。また同時に、写真2に示すような各種高融点金属についても floating zone melt が可能となり、更に安定なルツボ材が得られる比較的低融点金属、例えば Te, Zn, Al, Ag とうについては横型の zone melting を行うことができる。

以上のように zone melt された高純度金属の精製効果の判定については、分光分析、残留電気抵抗の測定のみからでは完全を期し得ないため、当研究所金属化学部の協力を得て信頼性のあるマススペクトルに分析を基盤とした純度の判定を並行して行っている。

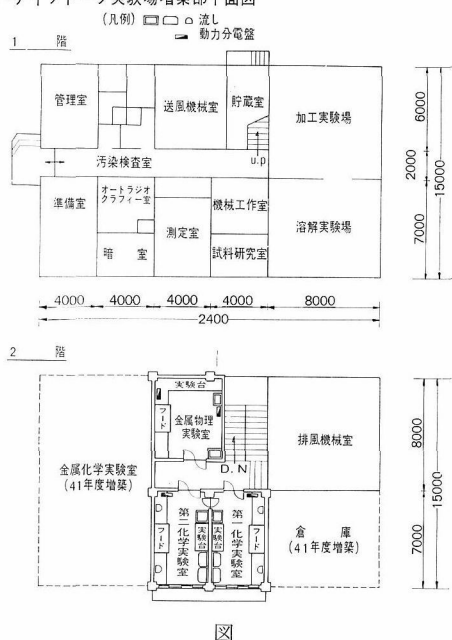
1) B.F. Oliver : Trans. of AIME., 227, 960, (1963).

ラジオアイソトープ実験場について(II)

金属の研究に対するラジオアイソトープ(RI)の共同利用の場である当実験場は、昭和37年11月第1期工事(246 m²)が終了後、引きつづき昭和39年3月第2期工事(204 m²)を終り(本ニュース No.10 (1963) 参照), RIを含む試料の溶解・鍛圧加工・機械加工・放射能測定など一連のアイソトープ利用研究が出来る体制となった。以後非金属介在物の研究・鍛圧品のメタルフロー検出の研究などが進められ名種必要備品も設置されて来たが、研究の進展に伴ない、また所内各部よりの要望もあり、化学第1・第2実験室及び金属物理実験室(94 m²)の増築が行なわれ、昭和41年3月使用出来る段階となった。(図)

化学第1実験室(28 m²)はR Iを含む試料の分離或いは分析など、比較的汚染の怖れの多い湿式化学処理を行なうための実験室であり、オークリ

ラジオ・アイソトープ実験場増築部平面図



ッジ型フード・化学実験台を設置し、床はロンリウム張り、壁はRIR塗装を行ない除染を容易にしている。(写真)

化学第2実験室(28 m²)は短寿命核種の取扱いあるいは機器分析など汚染の怖れの少ない実験を行なうための場であり、中性子照射室と気送管(計画中)により結ばれ短寿命核種の化学分離なども行なえる。室内設備は第1実験室と同様である。

金属物理実験室 (30 m²) は、拡散実験その他の物理的実験あるいは硬さ試験など R I の汚染の他一般の塵埃を余り生じない種類の実験を行なう場であり、オークリッジフード及びコンクリート実験台が設置されている。

なお、金属精製その他化学冶金の実験は、現在溶解室あるいは鍛圧加工室で行なわれているが、昭和42年3月迄に120 m²の金属化学実験室が出来、そこで行なわれる予定である。また、汚染した装置の冷却など行なう倉庫(56 m²)も同時に建設され、ラジオアイソトープ実験場は完成する予定である。

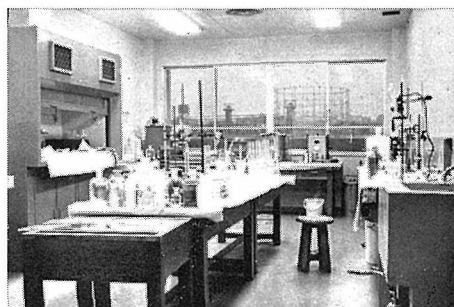


写真 化学第1實驗室

第1頁からつづく

子欠陥の立体的な配列が観察出来る事もまた超高圧電顕の大きい効用の一つである。

(通卷 第92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

發行所 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)