

ラジオオートグラフィーの金属への應用 (第 1 報)  
Fe-59 による高純度アルミニウム中の鐵の舉動の觀察

加藤 正夫\* 小林 昌敏\*

Masao Kato and Masatoshi Kobayashi: Applications of Radioautography to Metallurgy (1st Report). Study on the Behaviour of Iron in Aluminium of High Purity by the Use of Fe-59. By means of stripping emulsion method of radioautography, a study on the behaviour of iron in aluminium of four nine purity was carried out. The alloy was prepared so as to contain 0.034% iron tagged with mixed radioisotopes Fe-59 and Fe-55, the content of which was determined by radiochemical analysis. On the cast form cooled rapidly the greater part of iron was segregated in dendrites, whose structure was difficult to diffuse by solution heat-treatment (600°, 4 hours), and the alloy cold-rolled about 20% revealed a V-shaped slipping pattern. On a rolled structure iron partially dissolved in matrix by solution heat-treatment. It was proved that radioautography was a powerful technique for researches on alloys.

(Received March 23, 1955)

\* 東京大學生産技術研究所

I. 緒 言

放射性同位元素 (radioisotope 以下 R. I. の記號で示す。を用いたラジオオートグラフィー (radioautography) は各方面の研究に廣く利用されており、同時にそれに関する基礎的な研究も行われてきたが<sup>(1)(2)(3)(4)(5)(6)</sup>、金属の研究においても微量添加元素や不純物の分布、擴散の研究などに用いられている<sup>(7)(8)(9)(10)(11)(12)(13)(14)</sup>。ここではラジオオートグラフィーによる金属の研究の第1報として、純アルミニウムの鑄造組織中における不純物としての鐵の分布、およびこれに対する加工および熱處理の影響を検討した。試料として高純度アルミニウム (99.99%) に Fe-59, Fe-55 の混合體を 0.064% 添加したものをを使用した。

II. 使用した R.I. の性質と金属状 Fe<sup>+</sup> の電解抽出

使用した R.I. は AEC (Atomic Energy Commission, U. S. A.) から Fe\* Cl<sub>3</sub> の弱鹽酸溶液の形で入荷した Fe-55, Fe-59 の混合體で、その性質を Table 1 に、Table 2 には Fe-55, Fe-59 が放射する放射線の種類、半減期などについて示した。

電解析出により金属鐵に還元するに當つては、放射性元素を扱う關係上できるだけ操作を簡單にするために Table 3 に示すような組成の電解液を使用した。電流密度 50A/dm<sup>2</sup>、約 20 min の電解析出により 3×30×0.1 mm 寸法の Al 板陰極 (純度 99.99%) に約 12 mg の Fe\* を析出させた。

III. 合金の溶製と熱處理

- (1) H. Yagoda, *Radioactive Measurements with Nuclear Emulsions* (Chapman & Hall, Ltd.)
- (2) R. H. Herz, *Nucleonics*, **9**(1951), 24.
- (3) R. W. Berriman, R. H. Herz, *Brit. J. Radiology*, **23**(1950), 472.
- (4) D. Doniach, S. R. Pelc, *Brit. J. Radiology*, **23**(1950), 40.
- (5) L. G. Lajtha, *J. Photographic Science*, **2**(1954), No. 4.
- (6) L. F. Lamerton, E. B. Harriss, *J. Photographic Science*, **2**(1954), No. 4, 2.
- (7) A. B. Michael, W. Z. Leavitt, M. B. Bever, H. R. Spedden, *J. Appl. Phys.*, **22**(1951), No. 12, 1403.
- (8) A. B. Michael, M. B. Bever, *J. Metals*, Jan. (1954).
- (9) A. B. Michael, M. B. Bever, *J. Metals*, May, (1953), 679.
- (10) F. Montariol, A. G. Chaudron, *Rev. Met.*, L. No. 11, (1953), 768.
- (11) A. Kohn, *Rev. Met.*, L. No 2, (1953), 139.
- (12) J. L. Putman, *J. Inst. Metals*, **82** (1953/4), 414.
- (13) A. A. Hendrickson, E. S. Machlin, *J. Metals*, **6**(1954), No. 9.
- (14) 加藤, *生産研究*, **6**(1954), No. 10.

+\* 印は同じ原子番號の放射性および非放射性元素の混合體であることを示す。

\* 放射能の強さが吸収によつて最初の半分になつたときの吸収體の厚さ。

Table 1 Specification of radioisotope.

Chemical form	FeCl <sub>3</sub> in HCl
Concentration	0.215±10% mc/mL
Specific Activity	Fe-59 6.1 mc/gm
	Fe-55 12.0 mc/gm
Analysis	
Assayed at	8:00 a. m. 10-24-52
Conc Fe-55	0.423-50%+100% mc/mL
Co-60	2×10 <sup>-4</sup> mc/mL
Fe	35.25 mg/mL
	0.76 N Acid

Table 2 Modes of decay of radioisotopes (Fe-59, Fe-55).

Atomic number	Symbol and mass number	Half-life	Modes of decay and energies of radiations
26	Fe-59	45 days	$\beta^-$ 0.46 0.26 Mev $\gamma$ 1.30 1.10 0.20 Mev
26	Fe-55	2.9 years	K

Table 3 Composition of electrolyte. 純度 99.99

FeCl <sub>3</sub>	102 gm/L	% の Al 約 20 g を 1/4 番の黒鉛坩堝中で溶解し、
CaCl <sub>2</sub>	114 gm/L	
0.76N acid (HCl)		
Current density 50A/dm <sup>2</sup>		

Fe\* を析出させた Al 陰極をそのままこれに添加した。フラックスとして珪弗化ソーダを用い、Fe\* を充分擴散させた後あらかじめ加熱した鐵板上に溶湯を流して凝固させた。その一部を鑄造試料として用い、残りを約 20% 壓延加工したもの、20% 壓延加工後 600°, 4 hr の溶體化處理を行つたものをそれぞれ加工試料および熱處理試料とした。

溶體化處理は KNO<sub>3</sub> に少量の NaCl を加えた溶融鹽中で行い、電位差計式溫度調節装置をつけた電氣爐で加熱して溫度變化を ±2° 以内に抑えることができた。

IV. Fe 含有量の決定

放射能分析の精度の高いことを利用して Fe の含有量を決定した。放射能分析に當つては放射線の吸收 (absorption) による誤差を小さくして、一定の幾何學的配置 (geometry) で既知の放射能と未知の放射能とを比較する。R. I. の溶液を水で種々の濃度に稀釋し、各溶液から 2 cc ずつをとつて硝子製の試料皿に入れ、赤外線ヒーターで蒸發乾涸したものを試料として G-M 管計數装置で毎分の計數値 (cpm) を測定した。Fig. 1 は計數の誤差率を ±2%

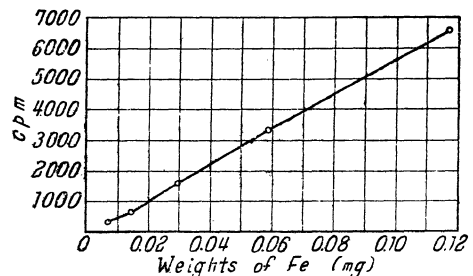


Fig. 1 Calibration curve for radiochemical analysis.

以丙とする測定条件で得られた補正曲線で、一定の幾何學的配置のもとにおける Fe\* 量と cpm との関係を示している。

秤量した試料の薄片を HNO<sub>3</sub> 溶液にとかし、キャリアー (carrier) として一定量の FeCl<sub>3</sub> を加えてから NaOH によつて Fe(OH)<sub>3</sub> の沈澱をつくる。加熱して沈澱を凝集させた後、濾過して沈澱を濾紙上に径 15 mm の圓形に集める。この沈澱の放射能の強さを測つて上記の補正曲線から Fe の含有量を求め、含有率を決定する。Table 4 は

Table 4 Results of radiochemical analysis.

Number of specimen	Weight of specimen (mg)	Counts per minuits	Fe (mg)	Fe (%)
1	81.5	2900	0.052	0.064
2	88.3	3150	0.056	0.064
3	78.0	2780	0.050	0.064
4	29.2	1030	0.019	0.065

その結果を示すもので、數ヶ所から採つた試料の分析値はよく一致している。この方法で決定した試料中の Fe 含有率は 0.064% である。

V. ラジオオートグラフィー  
用試料の調製と露出

各試料はエメリー・ペーパーで研磨して約 50 ミクロンの厚さにそろえ、06 番のエメリー・ペーパーで仕上げたからバフ研磨を行つた。ラジオオートグラフィーは原子核乳劑 (nuclear type emulsion) の Fuji stripping plate ET 2E 15 μ を使用してストリッピング法 (stripping emulsion method) によつて行つた。金屬試料を寫真乳劑に接觸させるといわれる擬寫真効果 (pseudo-photographic effect) による黒化が行われる場合が多いので<sup>(14)</sup>、厚さ 1 μ 程度のコロジオン膜を試料表面にかぶせ、その上に水中ではぎとつた乳劑膜をかぶせて乾燥させた。試料を暗箱に入れて遮光し、温度、湿度によるカブリ (fog) を防ぐ目的でデシケーターに入れ、5° 以下に保つた電氣冷蔵庫中で露出を行つた。露出終了後現像液 FD-111 を用いて現像、定着液 FF-H4 を用いて定着を行つた。

VI. 露出時間の決定

原子核乳劑の β 線に対する感度は β 線のエネルギー、乳劑の種類によつて異なるが、黒化度 0.6 を與えるために露出期間中乳劑 1cm<sup>2</sup> に入射されるべき β 線の數は 10<sup>7</sup> ~ 10<sup>9</sup> (感度 7~9) である<sup>(14)(15)(16)</sup>。この研究に用いた Fe-59 の β 線はエネルギーが低い (0.26 Mev, 0.46 Mev) ので當然寫真作用も強く、乳劑 1cm<sup>2</sup> につき 10<sup>7</sup> 個程度の入射量で充分な黒化が行われることが豫想された。

この實驗に使用した R. I. は Table 1 に示したように Fe-55, Fe-59 の混合體であつて、その比放射能 (specific

activity) は 1952 年 10 月 24 日において Fe-59 は 6.1 mc/gm, Fe-55 は 12.0 mc/gm である。壞變率  $A = A_0 e^{-\lambda t}$  ( $A$  は activity,  $A_0$  は initial activity,  $\lambda$  は decay constant) から實驗當時における比放射能を計算すると Fe-59, 0.12 mc/gm, Fe-55, 9.48 mc/gm である。厚さ 50 μ のラジオオートグラフィー試料 1cm<sup>2</sup> 當りに含まれるそれぞれの放射能の強さは Fe-59, 0.001 μc, Fe-55 0.083 μc である。

露出中に Fe-55 は K 電子捕獲 (K-electron capture) により Mn の K-X 線を放射し、Fe-59 は 0.26 Mev および 0.46 Mev の β 線を放射する。乳劑の X 線に対する感度はきわめて小さいといわれているが、黒化に對して X 線がどの程度寄與するかが不明なため、豫備實驗を行い、その結果 15 日間の露出が適當であることを確認した。15 日の露出期間中における試料 1cm<sup>2</sup> 當りの壞變數は Fe-59, 4 × 10<sup>7</sup> 個, Fe-55, 4 × 10<sup>9</sup> 個である。このうちの約半數が實際に乳劑に入射して潜像を形成するわけであるが、以上の實驗結果からも K-X 線はこの潜像形成作用がかなり小さいものと考えてよいようである。Zn-65 について乳劑中の飛跡 (track) をしらべた結果においても、β 線の飛跡のみが明瞭に認められ、X 線はわずかなカブリを與えているにすぎない。γ 線の影響はさらに少ないものと考えてよい。

Fig. 2 は Fe\* Cl<sub>3</sub> の溶液の一滴をとつて乾涸したものを放射線源として種々の厚さの Al 吸収板による吸収を測定した結果で、吸収板の厚さが 60 mg/cm<sup>2</sup> になるまでは

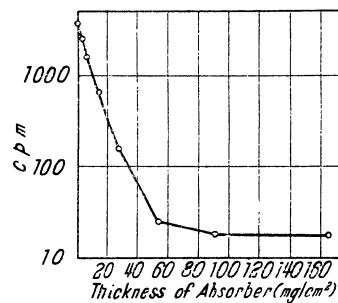


Fig. 2 Absorption curve of radiations emitted from Fe-59.

吸収が大きく、それ以上ではあまり吸収されない。吸収曲線の最初の部分は Mn K-X, 0.26 Mev β および 0.46 Mev β の吸収によるものと思われるが、半價層 (half-value thickness)\* が約 6mg/cm<sup>2</sup> であることは放射能測定の際吸収による誤差を考慮すべきことを示している。放射能分析に當つて溶液の状態で放射能の強さを測定することをさけ、きわめて微量の沈澱にして測定したのはこのためである。

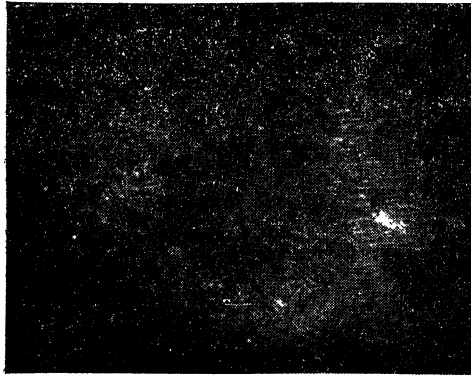
なお吸収率が大きなことから高い解像力 (resolving power) をもつラジオオートグラフが得られることが豫想された。

VI. 結 果

Photo. 1~4 は以上の方法によつて得られたラジオオートグラフである。これらの寫真は引伸し機で擴大した印畫で、いずれも倍率 × 10 (× 2/3) であり、白い部分が遮光した部分、つまり Fe の存在を示す部分である。Photo. 1 は

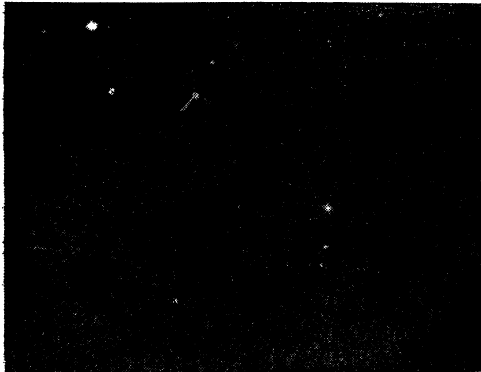
(15) H. Yagoda, *Radioactive Measurements with Nuclear Emulsions*, (Chapman & Hall, Ltd.)  
 (16) W. Wainwright, E. C. Anderson, P. C. Hammer, C.A. Lehman, *Nucleonics*, **12** (1954), Jan. No. 1, 19.

鑄造組織のラジオオートグラフで、Fe 0.064% の急冷組織では Fe がほとんどデンドライト間隙に偏析していることがわかる。Photo. 2 は鑄造後たゞちに 600°, 4 hr の溶體化處理を行つた試料のラジオオートグラフで、この場合には



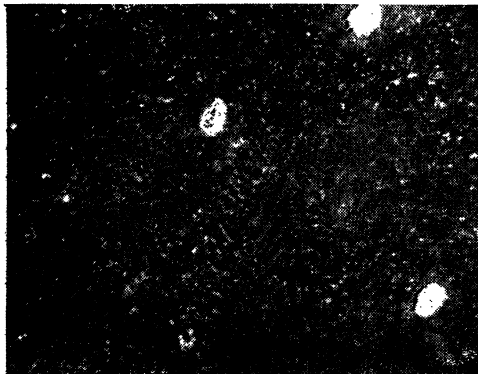
×10×3/2

Photo. 1 Radioautograph of rapid cooled dendritic structure as cast.



×10×3/2

Photo. 2 Radioautograph of solution heat-treated structure (600°, 4 hr).



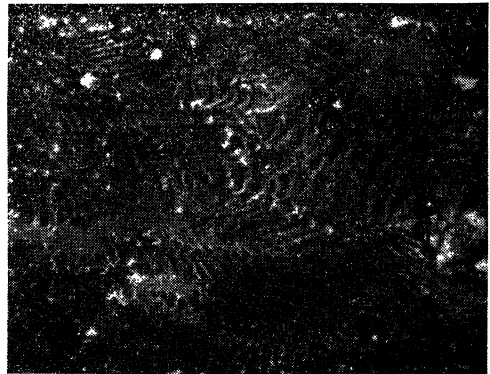
×10×3/2

Rolling direction ↑

Photo. 3 Radioautograph of rolled structure (20% reduction).

溶體化がほとんど進んでいないとみられる。Photo. 3 は鑄造組織を約 20% 壓延加工したものラジオオートグラフで、加工によりデンドライトが壓延方向に變形されているが、なり模様が V 字型に現われているのが認められる。

Photo. 4 は 20% 壓延加工を行つた後 600°, 4hr の溶體化處理を施したもので、寫真からわかるように Fe の化合物が消えてよく固溶されている部分も認められるが、全體的にはまだ十分に溶體化されていない。



×10×3/2

Rolling direction →

Photo. 4 Radioautograph of rolled and then solution heat-treated structure.

### VIII. 考 察

この研究に使用した試料は 0.064% Fe であつて、Al-Fe 二元状態圖でその最大固溶度を少しく上廻る程度の含有量である。またこのラジオオートグラフィーの技術によれば、Fe-59 の B 線のエネルギーと考えあわせて、その解像力は約 10μ の程度と考えられる。

鑄造組織をそのまま冷間壓延したものには V 字形の模様が現われているが、これはなり變形に際して Fe の化合物がこのような形をとり、Al 板の表面模様のうちいわゆる松葉模様の發生原因をなすものと考えられる<sup>(17)</sup>。

また鑄造のままのものは溶體化處理によつて Fe の化合物はきわめて擴散しにくく、加工組織のものではある程度擴散しやすくなつていることがわかる。しかし他の元素に比して Fe は Al 中で非常に擴散しにくいことが明らかである。この擴散の問題はさらに詳細な研究が續行されている。

なお前に述べたとおり R. I. による放射化學分析は非常に精度の高い方法であつて、このような分析試料の少い場合に有効である。

### IX. 結 言

この研究は Al 中の Fe の挙動をしらべる目的を以つて、R. I. Fe-59 を用いたラジオオートグラフィーの方法によつて行われたものである。研究としてはなお未完成のものであるが、合金の研究にラジオオートグラフィーを應用することがきわめて有効な手段であり、この研究方法を紹介することも有意義なことと考えて、この點に重點をおいてこの論文が書かれたことを附言しておく。

(17) 小林, 輕金屬, 1953-II(1953), No. 6.