

エマネーション熱分析(ETA)

石井 忠雄*

Emanation Thermal Analysis (ETA)

Tadao Ishii

1. はじめに

ETA (Emanation Thermal Analysis) は, ICTA の命名法委員会により「物質の温度を調節されたプログラムに従って変化させながら, その物質からの放射性気体の放出を温度の関数として測定する技法」と定義されている。一般に ^{220}Rn , ^{222}Rn のような放射性気体で固体物質をラベルし, 温度の変化に伴うその気体の放出量, 又は放出速度を測定することにより, 固体のキャラクターゼーション又はその変化挙動を追跡する目的で用いられている。

1901年, ラジウム塩から放出する放射性エマナチオン(ラドン)の量が温度に依存することを Rutherford が報告してより今日まで, この分野に関する多くの理論, 応用研究が行われ, その方法も多岐にわたっている。近年, ETA-TG-DTA 同時測定装置が Netzsch 社(西ドイツ)により開発され, 機器が完全に自動化されて比較的容易に ETA 実験ができるようになった。しかしながら, 放射性気体を取扱う危険を伴うことは言うまでもないことであり, 放射線安全管理の厳しい規制のもとに実施することになる。昭和 58 年の始めに, Netzsch の ETA 装置が北海道大学アイソトープ総合センターに設置され, 筆者は酸化物粉体の反応性追究の目的で ETA 実験を開始した。現在までこの分野の我が国の研究報告は殆どないに等しく, 暗中模索を繰返しつつ研究を進めている。一方, 海外に於ては, 広い意味で ETA に関係する論文は 1960~1970 の 10 年間で 930 件に達し, 益々増加する傾向を示している。これらの報告を整理し, V. Balek (チェコスロヴァキア) は 150 頁にわたる詳細な解説と応用に関する総説を行っている¹⁾。

以下, 筆者が ^{226}Ra (一部 ^{228}Th) を用いて実際に行っている経験を参考にしつつ^{2,3)}, Balek の解説にもとづいて ETA 法の説明を試みるが, 広範多岐にわたるこの分野の研究のほんの一部であることに注意していただきたい。

2. ラベル試料の調製

ETA 実験には検出が比較的容易である理由により, 放射性不活性ガスが試料のラベルに用いられる。ここでは最も一般に利用されている, α -壊変により生成する放射性ラドン(^{220}Rn , ^{222}Rn)を用いる場合についてのべる。Table 1 に ^{226}Ra と ^{228}Th の壊変状態を示す。

これらの放射性ガスを固体中に導入する方法は, (a) その親核種と共に導入する方法と, (b) 親核種を導入せず, 放射性ガスのみを導入する方法に大別できる。

2.1 親核種を導入する方法

2.1.1 Incorporation 法

親核種を微量含有する溶液(例えば 10^{-11} n- ^{228}Th 溶液)から結晶化又は共沈過程に導入する方法, ゲル構造の水和物に対して親核種を吸着する方法, 熱分解, 固相間反応, 融解など種々の化学反応過程を利用して導入する方法など多くの方法が考案されている。一般に試料 1 g 当り $1 \mu\text{Ci}$ (^{228}Th) 程度の放射能をもつように調製される。 ^{228}Th を用いた場合, ^{224}Ra , ^{220}Rn の試料内の飛程は数十 nm であり, これらの分布は固体の構造, 加熱による拡散などにも依存するが, 一般に均一に格子間に分布すると考えられる。

2.1.2 Impregnation 法

親核種を含有する溶液を固体物質に含浸させる方法で, 一般に数 $\mu\text{Ci}/\text{ml}$ の ^{228}Th 溶液などが用いられる。ラベルされた試料は数 $\mu\text{Ci}/\text{g}$ - 試料の放射能をもつ。 ^{228}Th 溶液が用いられた時の放射性核種の固体内分布の概念図を Fig. 1 に示す。即ち, ^{228}Th は固体の表面に吸着し, 反跳エネルギーにより ^{224}Ra , ^{220}Rn が固体内に飛び込む。浸入する ^{220}Rn の最大の深さは固体物質中の飛程の 2 倍

北海道大学工学部応用化学科: 札幌市北区北 13 条西 8 丁目 〒060

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Hokkaido University: Kita-ku, Sapporo, 060

Table 1. Inert gas nuclides produced by α -decay.¹⁾

Ancestors		Inert gas		Active deposit	
Half-life $t_{1/2}$	Nuclides	Nuclides	Half-life $t_{1/2}$	Nuclides	Half-life of the longest-lived nuclide
1600 y	$^{226}\text{Ra} \xrightarrow[4.78 \text{ MeV}]{\alpha} ^{222}\text{Rn} \xrightarrow[5.5 \text{ MeV}]{\alpha}$	^{222}Rn	3.82 d	$^{218}\text{Po}, ^{214}\text{Pb}, ^{214}\text{Bi},$ $^{214}\text{Po}, ^{220}\text{Tl}, ^{210}\text{Pb},$ $^{210}\text{Bi}, ^{210}\text{Po}$	^{210}Pb 22 y
1.91 y	$^{228}\text{Th} \xrightarrow[5.42 \text{ MeV}]{\alpha}$			$^{216}\text{Po}, ^{212}\text{Pb}, ^{212}\text{Bi},$	^{212}Pb
3.64 d	$^{224}\text{Ra} \xrightarrow[5.68 \text{ MeV}]{\alpha} ^{220}\text{Rn} \xrightarrow[6.29 \text{ MeV}]{\alpha}$	^{220}Rn	55.6 s	$^{212}\text{Po}, ^{208}\text{Tl}$	10.6 h

程度になり、 3 g/cm^3 の密度の固体では約 60 nm と報告されている。したがって前述の Incorporation 法の結果と異なり、核種の固体内の分布は表面層に集り、全体として不均一となるが、 $0.1 \mu\text{m}$ のオーダーの粒径の微粉体では均一分布に近くなる。また、ラベルした固体を融点近くまで加熱すると均一分布に近づくと考えられている。

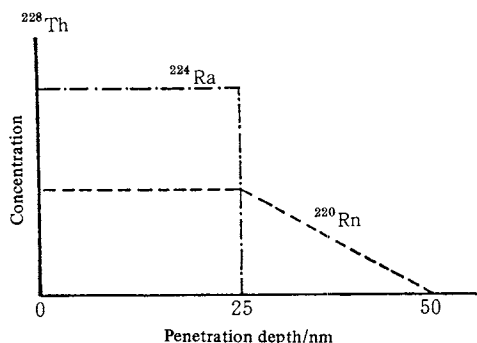


Fig. 1. Distribution of ^{228}Th , ^{224}Ra and ^{220}Rn in a grain of solid labeled by impregnation technique.¹⁾

2.1.3 放射平衡

ラベルした試料は、親と娘核種が放射平衡にある状態にして ETA 測定を行う必要がある。今、時間 t が 0 および t において存在する親核種、娘核種の原子の数を、それぞれ N_{10} , N_1 および N_{20} , N_2 とし、壊変定数をそれぞれ λ_1 , λ_2 (半減期 $t_{1/2} = \ln 2 / \lambda$) とすると、娘核種の原子数 N_2 は、 dt 時間に親から $\lambda_1 N_1 dt$ 個の供給をうけ、自分自身の壊変で $\lambda_2 N_2 dt$ 個が減少し、

$$dN_2 = \lambda_1 N_1 dt - \lambda_2 N_2 dt \quad (1)$$

この微分方程式の解は次式で与えられている⁴⁾。

$$N_2 = \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} \right) N_{10} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) + N_{20} e^{-\lambda_2 t} \quad (2)$$

右辺の第 2 項は、初めに存在した娘核種の量 N_{20} が λ_2 の壊変定数で減少してゆくことによるもので、今、これを 0 とし、 $\lambda_1 \ll \lambda_2$ 又は $(t_{1/2})_1 \gg (t_{1/2})_2$ の場合、ラベルして或る時間経過すると近似的に、

$$\lambda_1 N_1 = \lambda_2 N_2 \quad (3)$$

となる。これは娘核種についての増減を考えると、単位時間に親から供給される量 $\lambda_1 N_1$ と、壊変で失われる量 $\lambda_2 N_2$ が等しい平衡状態となり、親が長寿命でその壊変による減少量が無視できるときは、娘の量も時間的に一定となることを意味している。親と娘の 2 つの核種だけでなく、もっと多数の一連の核種がつぎつぎに壊変する場合も同様に考えて、

$$\lambda_1 N_1 = \lambda_2 N_2 = \lambda_3 N_3 \cdots = \lambda_n N_n \quad (4)$$

が成立する。試料のラベルに ^{228}Th を利用した場合、ラベルしてより約 1 ヶ月以上経過するとはぼこの状態に到達する。ETA 実験は娘核種 ^{220}Rn の放出挙動を追跡することになる。その直接の親核種 ^{224}Ra も一緒に固体内に導入され、測定中 ^{224}Ra の濃度はほぼ一定に保たれる。しかも ^{220}Rn の半減期が比較的短い ($t_{1/2} = 55.6$ 秒) ため $^{224}\text{Ra} \rightarrow ^{220}\text{Rn}$ の放射平衡は約 10 分で到達する計算になり、ETA 実験中 ^{220}Rn が固体内にほぼ一定量存在する都合のよい結果になる。

今、 ^{228}Th で $1 \mu\text{Ci/g}$ -試料の放射能をもつようにラベルし、放射平衡に達した時、1 g の物質当たり ^{228}Th , ^{224}Ra , ^{220}Rn の各原子の数はそれぞれ 3×10^{12} , 10^{10} , 5×10^5 個であったとの報告があり、これは、固体試料の原子の数の $10^{-13} \sim 10^{-14} \%$ の ^{220}Rn が固体中に存在することに相当し、ラベルされた放射性ガスの量は極めて微量であり、この影響は問題にする必要はないものと思われる。

2.2 放射性ガスのみ導入する方法

2.2.1 反跳エネルギーによる方法

この方法では固体と放射性ガス発生源とを密接に接触させる必要がある。例えば固体表面に α -壊変の親核種を吸着させたり、ウランウム箔で試料を包んだり、放射性ガスの雰囲気にならしたりすることにより、 α -壊変の反跳エネルギーを利用できる。Matzkeら⁶⁾は、 ^{226}Ra の α -壊変により生成した ^{222}Rn の反跳エネルギー(85 keV/atom)を利用して多くのイオン性粉体のラベルを行っている。即ち、 ^{226}Ra 溶液を粉体に含浸させ、約5週間経過して放射平衡が成立した後、表面の ^{226}Ra を洗い流した。この時、生成した ^{222}Rn の約50%が粉体内にはほぼ直線的分布で導入され、0.1 μm 程度の微粉体では均一分布が得られたと報告している。このMatzkeらの方法は前述の Impregnation 法に対応し、著者もこの方法を用いている。ただし著者の場合は、 ^{226}Ra 溶液を含浸させた後乾燥し、固体表面に ^{226}Ra を付着させた状態で測定を行っている。

2.2.2 Ion bombardment 法

多くの研究報告がある。Matzkeは⁶⁾、イオン用量 $10^4 \sim 10^{17}$ ions/cm²、エネルギー 0.5~85 keV で変化させ、多くのイオン性結晶内の放射性ガスの拡散と放射損傷の研究を行っている。

2.2.3 その他

放射性ガスを拡散により固体内に導入する拡散法、試料調製にさいして直接的に導入する方法など多くの試みがある。

2.3 ラベル方法の選択

上述のようにラベルの方法は多種多様であり、ETA 実験に際してその選択に迷う。研究の目的、対象とする固体の種類に従って自から工夫する以外にいい方法はない。一般的に言って、ETA 実験には ^{228}Th などを用いて親核種を導入する方法がよく用いられているようであり、ETA 装置の製作会社である Netzsch もこの方法を推薦している。これは、導入された放射性ガス(^{220}Rn)の量が、放射平衡にある場合、実験中常に一定量存在すると仮定して、加熱、冷却、再加熱など繰返し実験が可能であり、また一定温度条件における時間の関数としてのエマネーション能の測定もできて便利であり、結果の解析も比較的容易であるためと思われる。これに対して、放射性ガスのみを導入する方法では、ラベルした試料を加熱する過程で、導入された放射性ガスが時間と共に減少し、高温域で固体の変化が起る前に、低温域で大部分のガスが放出してしまう場合も生じ、繰返し実験を連続して行うことはできず、一度冷却し再び放射性ガスの導入を行う必要がある。また一定温度における固体の変化

を時間の関数として追跡することもできない。

著者は、粉体の反応性研究を目的として、前者の方法として ^{228}Th 溶液、後者の方法として ^{226}Ra 溶液による Impregnation 法を適用し比較を行ったが、夫々特色があり簡単に優劣を結論できなかった。さらに残念なことに我が国に於ては、 ^{228}Th の入手は極めて困難な実情になりつつあり、著者は現在 ^{228}Th の使用をあきらめ、 ^{226}Ra を用いて独自に検討を行い研究を進めている。

3. 放射性ガスの放出挙動(ETA曲線)の解析

ラベル試料よりの放射性ガスの放出挙動は、固体の性質に影響されるのは勿論のことであるが、親核種が導入されているかどうかというラベル方法、およびそれらの固体内の分布状態にも依存する。

3.1 親核種を導入した場合

一般に次の2つの放出過程に分けて考えることができる。(a)新たに親から生成した放射性ガスの反跳による過程であり、親核種が固体の表面近くに存在していると、その壊変に際して得る反跳エネルギー(100 keVのオーダー)により放射性ガスが直接外部に放出する。(b)固体中の放射性ガスの体積拡散による過程。今、(a)、(b)に対するエマネーション能をそれぞれ E_r 、 E_d とすると、全エマネーション能 E は、

$$E = E_r + E_d \quad (5)$$

E_r 、 E_d については、親と娘の放射性ガスとの間で放射平衡が成立し、固体内のガス濃度が常に一定であると考えて、単一の固体に対し、その形状、大きさ、ガス濃度分布と関連づけ、多くの理論的研究が報告されている。しかしながら、微粒子の集合体としての粉体ではこのような単純な考察では説明できない。

Balek⁷⁾は、これまでの研究成果をもとにして、 $^{228}\text{Th} \xrightarrow{\alpha} ^{224}\text{Ra} \xrightarrow{\alpha} ^{220}\text{Rn}$ を利用して、 ThO_2 粉体に Impregnation 法でラベルした時の放射性ガス ^{220}Rn の放出挙動を次のように説明している。

$$E = E_r + E_p + E_d \quad (6)$$

ここで、 E_r は ^{224}Ra の α -壊変によって生成する ^{220}Rn が得る反跳エネルギー(85 keV)により放出する部分、 E_p は粉体の粒界および開放している細孔中の拡散による部分、 E_d は固体の格子内拡散による部分。Fig. 2にこのような場合の概念図を示す。

単一立方体の結晶に対して、辺の長さを a 、 ThO_2 ($\rho = 9.3 \text{ g/cm}^3$)中の ^{220}Rn の飛程を r_0 (40 nm)とし、 $a > r_0$ の場合、

$$E_r = K_1 S_{\text{eff}} = \frac{r_0 \rho}{4} S_{\text{eff}} \quad (7)$$

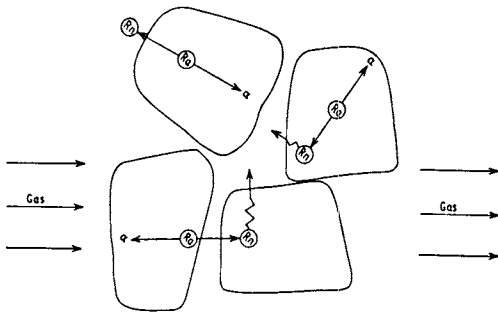


Fig. 2. Scheme of the mechanisms of radon release from crystallites of dispersed solid.⁷⁾

S_{eff} は有効表面積で、試料の質量に関係し、 K_1 は温度に依存しない。 $a=r_0$ のとき $E_r=0.94$ となり、 $a<r_0$ では(7)式は適用できない。

一方、粒子の集合体としての粉体の場合は(7)式は適用できず、一部の ^{220}Rn は隣接する粒子の内部に飛び込み、その後拡散により外部に放出する。 ^{220}Rn の空気($\rho=1.23\times 10^{-3}\text{ g/cm}^3$)中の飛程は $8.3\times 10^{-3}\text{ cm}$ である。このように考えると、粉体では $E_r=E_{r,\text{direct}}+E_{r,\text{indirect}}$ となり、 $E_{r,\text{indirect}}$ は粉体粒子の分散度、形態などに強く依存する。単一の結晶では $E_r=E_{r,\text{direct}}$ となる。このような粉体では、(7)式の K_1 は粉体の分散度、形態に依存することになる。

次に、 E_p 、 E_d は式(8)、(9)で示される。

$$E_p=K_2T^{1/4}S_{\text{eff}} \quad (8)$$

$$E_d=K_3\exp(-\Delta H^*/2RT) \quad (9)$$

ここで、 K_2 、 K_3 は温度に依存しない定数であり、 $K_3=(D_0/\lambda)^{1/2}S_{\text{eff}}\rho$ 、 D_0 は頻度因子、 λ は ^{220}Rn の壊変定数、 ΔH^* は ^{220}Rn の体積拡散の活性化エンタルピーである。

3.2 放射性ガスのみを導入した場合

此の場合には一般にラベルされた固体の内部と表面との間にガスの濃度勾配が存在する。このガス濃度の時間に対する変化はFickの第2法則に基づき、さらにガスの壊変による濃度変化も考慮して次の式で表せる。

$$\partial C/\partial t=D\nabla^2 C-C\lambda t \quad (10)$$

$0.1\mu\text{m}$ 程度の微細粒子に対して、均一なガス分布を仮定して理論的な解が得られている。この解析には、ガスの理想的な体積拡散機構を仮定しているため、実際の実験事実とは必ずしも一致しない。これに対して、種々の不均一分布を仮定して、それぞれに対して多くの理論的考察も行われている。実際にどのような分布状態になるかは、ラベル方法、固体の状態などで異なり、これらの詳細¹⁾については省略する。

4. 昇温過程におけるETA曲線の評価

4.1 親核種を導入した場合

室温(25℃)で測定した全エマネーション能 E_{25} は、(6)式において、 E_d が室温では無視できるから(11)式のように表せる。

$$E_{25}=E_r+(E_p)_{25} \quad (11)$$

反跳エネルギー($\sim 100\text{ keV}$)に比較して熱エネルギー($\sim 0.1\text{ eV}$)は極めて小さく無視できるから、 E_r は温度により事実上変化しない。又単結晶の場合は $(E_p)_{25}$ は無視できることになる。

今、ラベルした試料を昇温すると、各温度 T における E_T は、

$$E_T=E_r+(E_p)_T+(E_d)_T \quad (12)$$

固体の融点、 $T_m(\text{K})$ の30~50%より低温領域では経験的に E_d は無視できることが認められている。従ってこの低温域で室温(25℃)と温度 T で測定した E_T の差は、

$$\Delta E_p=E_T-E_{25} \quad (13)$$

となり、 ΔE_p は(8)式における S_{eff} の変化の特性づけに用いることができる。

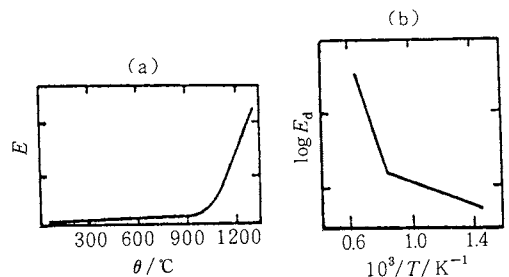


Fig. 3. Temperature-dependence of emanating power. (a) relationship E versus θ . (b) relationship $\log E_d$ versus $1/T$.¹⁾

$0.3\sim 0.5T_m$ より高温領域では E_d が重要になってくる。Fig. 3 (Balek)は ^{228}Th で均一にラベルした Al_2O_3 を予め 1350°C で焼鈍したものETA曲線である。昇温過程で化学反応、構造変化などが起らない場合には、(a)に示されるような典型的な $E-\theta$ (温度)/曲線が得られ、(9)式の ΔH^* は(b)に示す $\log E_d-1/T$ 曲線の傾斜より算出できる。(b)の屈折点の温度はタンマン温度にはほぼ対応し、イオン性結晶に対し融点(K)の約1/2、金属に対し約1/3の温度であり、これより高温領域の ^{220}Rn の放出は固体内の体積拡散によるものと考えられる。

4.2 放射性ガスのみを導入した場合

Fig. 4はラベル試料の温度を上昇させたとき得られる放射性ガスの放出率 F (曲線1, 2)とそれに対応する放出速度 dF/dt (曲線3, 4)の典型的な曲線である。一般

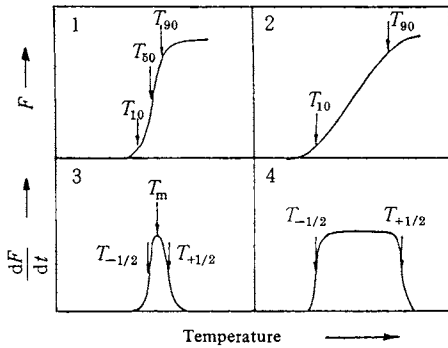


Fig. 4. Temperature-dependence of fraction release F (curves 1 and 2) and of release rate dF/dt (curves 3 and 4).¹⁾

的に $F=f(T)$ 曲線は S 字型となり、ガスの放出が 10, 50, 90% である温度、 T_{10} , T_{50} , T_{90} で曲線の特徴づけている。これに対して dF/dt 曲線は、基本的にはピーク頂点をもつ型となり、頂点温度 T_p 、およびピークの 1/2 の高さに対応する温度、 $T_{-1/2}$, $T_{+1/2}$ で特徴づけられている。Netzsch の ETA 装置では dF/dt 曲線 (count per minute 単位: cpm) が記録される。

ガス放出速度の理論的考察が、試料を直線的に昇温した場合に対して行われている。Redhead⁸⁾ は、表面近くに存在するガスの放出は、一定の活性化エンタルピーをもつ拡散機能で進行すると仮定して次式で示し、

$$-\left(\frac{dN}{dt}\right) = \nu N \exp(-\Delta H^*/RT) \quad (14)$$

これを 0 とおいて、ピーク頂点温度 T_p を示す次式を導いている。

$$\frac{\Delta H^*}{T_p} = \ln\left(\frac{\nu T_p}{\beta}\right) - 3.64 \quad (15)$$

ここで ΔH はガスの活性化エンタルピー、 ν は格子内の原子の振動数、 β は加熱速度である。

ピークの形は、拡散の機構、昇温速度、放射性ガスの飛程に依存し、Matzke らは⁹⁾ 次式を導いている。

$$\frac{\Delta H^*}{T_p} \approx (A+5) + 4.6 \log\left(\frac{T_p}{R_m^2 \beta}\right) \quad (16)$$

R_m は 50% 飛程であり、 A はガスの分布と拡散機構に関係する数値である。この関係より T_p の実測値から ΔH^* が算出され、この両者間には直線関係が見出されている。これらのことから、ETA 曲線のピーク頂点温度は重要な意味をもっていることが理解できる。さらに、ピークの幅は、主としてガスの分布特性と関係があることが示されている。

単結晶のような単純な物質に対する ETA 曲線は、理論的な考察が可能であるが、粒界、空孔、欠陥、不純物

などを含み、また形状、粒径も不均一な多結晶体の集合としての粉体は、この場合でも極めて複雑な挙動を示す。

今、よく制御されたイオンビームを用い、イオン衝撃法により固体をラベルすると、イオンのエネルギーや、イオン用量を変化させることにより、ガスの位置や濃度を変化させて種々のラベル状態を設定することができる。したがって色々の段階のガス放出挙動を観察できる。Fig. 5 は、このようにして調製したラベル試料を直線的に昇温した時、現われる ETA ピークを種々の温度に対して分類したものである。これらのピークの解釈が多くの人により行われているが、それらを固体の自己拡散の起る温度、 T_{sd} 、と関連づけ、それより低温域と高温域に分けると次の各段階になる。

Stage I : 異常に低温で起るガスの放出。

I_a, 表面に近いような、ガスの移動の起り易い位置にたまたま位置しているガスの放出。

I_b, 固体の構造がイオン衝撃により受けた欠陥などの焼鈍効果により、そこに位置したガスの放出。このような原因によるガスの放出を damage diffusion といわれる。

Stage II : 体積拡散による放出。固体の格子原子の自己拡散の起る温度に類似した温度で放出する。

II_a, 通常の体積拡散による単一原子の格子内の移動。Matzke⁶⁾ は多数のイオン性結晶に対して実測し、この段階におけるガス放出は、固体の融点、 T_m (K) の 40 ~ 50% の温度で開始することを見出し、得られた T_p を用いてガス拡散の活性化エンタルピーを算出して T_m との関係を示している。これらを Fig. 6, 7 に示す。

II_b, ガスが固体の構造欠陥とか、他のガス原子などと

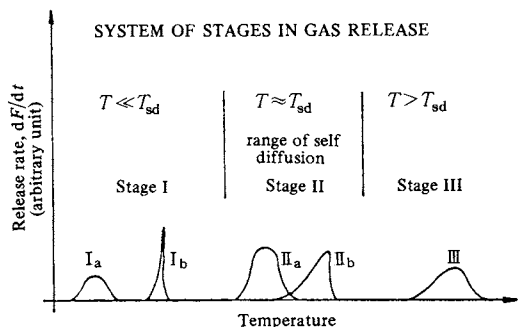


Fig. 5. System of stages in gas release studies for the case of a linear temperature increase in the representation dF/dt against temperature T . T_{sd} denotes the temperature of self-diffusion for the condition of ion bombardment.¹⁾

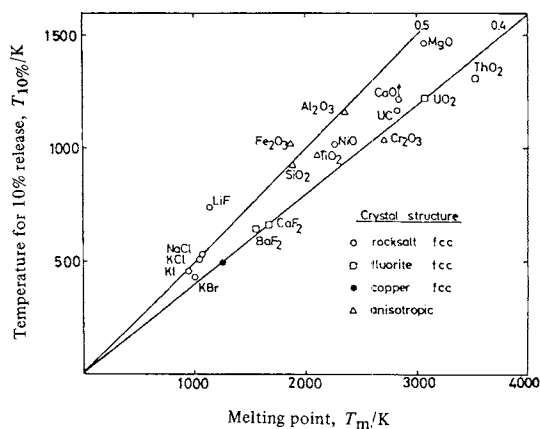


Fig. 6. Onset temperature of the release of heavy rare gases as a function of melting point in K. ●, Ag.⁶⁾

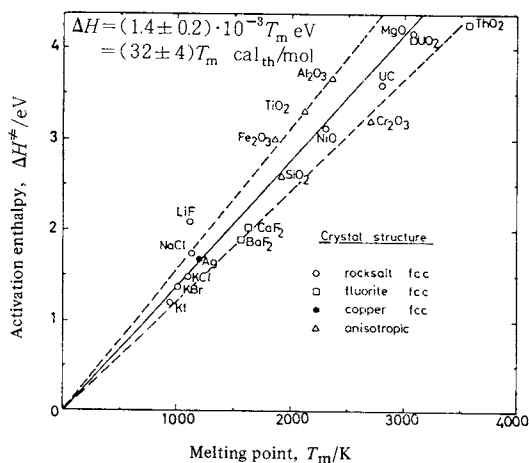


Fig. 7. Activation enthalpies for the release of heavy rare gases as a function of melting point in K.⁶⁾

弱く結合し、一時的にトラップされた状態であり、格子原子の自己拡散の起る温度範囲内に移動が起る場合で、Ⅱ_bより高温側にずれる。

Stage Ⅲ：正常の体積拡散の起る温度より高温域でのガスの放出であり、予め存在する欠陥とか、ガスの集合により生成する気泡内に強くトラップされた状態が考えられる。

結果として、試料を強い照射にさらし、構造の損傷とか、ガス濃度を大きくした場合にⅠ_b、Ⅱ_b、Ⅲの段階の放出現象が現われ、弱い照射により構造の損傷が無い場合にはⅠ_a、Ⅱ_aの段階が現われる。また一般に、Ⅰ_aは表面に近い層で起り、Ⅱ_aは内部で起ると考えられる。この現象を調製履歴の異なる粉体の ETA 曲線に拡張して

考えると、一定のラベル方法(例えば Impregnation 法)による ETA 結果の変化から、粉体の性状をその作り方と関連して考察することができる。

5. ETA 装置と方法

すでに多くの方法、装置が考察され研究に用いられてきたが、ここでは著者が使用している Netzsch 社の装置を中心に説明する。Fig. 8 は西独 Netzsch 社製 ETA-TG-DTA 同時測定装置(ETA 403-ST A 409 型、25~1600℃)の概念図である。1 は ²²⁸Th 又は ²²⁶Ra でラベルした粉体試料で、2 は基準物質(α-Al₂O₃)である。3 は電気炉で 1600℃ まで加熱が可能であり、10℃/min で昇温した。昇温にともない放出する ²²⁰Rn 又は ²²²Rn を N₂(100 又は 50 ml/min)で 4 の半導体検出器をもつ α-線測定室に送り込み、エマネーション能(cpm 単位)を温度の関数として自動記録し、ETA 曲線を得る。これと同時に TG, DTA 曲線も記録される。10, 11 は N₂ の入出の流量計である。キャリアガスの流量を一定に保つことが重要である。半減期の短い核種(例えば ²²⁰Rn)では、検出器に達する前に壊変により多くの損失が起るので高流速を必要とするが、検出室に滞留する時間が短い欠点が見られる。今、試料と検出室の間の容積を V₁,

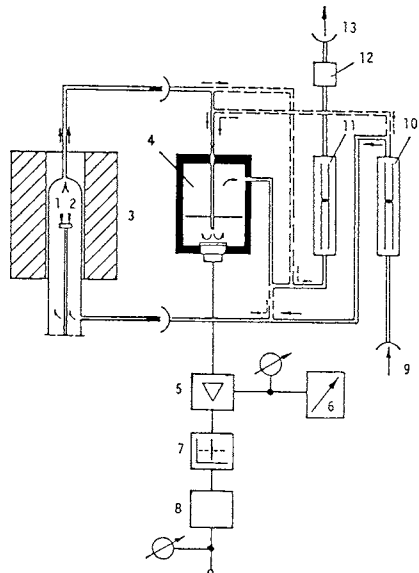


Fig. 8. Block diagram of ETA apparatus (Netzsch, operating instruction). 1, labeled sample; 2, reference; 3, furnace; 4, measuring cell with detector; 5, bias amplifier; 6, bias voltage for detector; 7, discriminator; 8, rate meter; 9, gas inlet; 10 and 11, flow meter; 12, valve; 13, gas outlet.

検出室の容積を V_2 、キャリアガスの流速を u 、放射性ガスの壊変定数を λ 、単位時間に試料から放出する放射性ガスの原子数を a_0 、同様に検出室で壊変するガスの数を a とすると次の式が提出されている。

$$a = a_0 \exp\left(-\frac{\lambda V_1}{u}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\lambda V_2}{u}\right)\right] \quad (17)$$

測定効果を最大にするキャリアガスの流速 $u_{\max}$ は、

$$u_{\max} = \left[\frac{\lambda V_2}{2}\right] \left(1 + \left(1 + \frac{4V_1}{V_2}\right)^{1/2}\right) \quad (18)$$

昇温過程において、試料ガスから放出される放射性ガスの変化挙動は、キャリアガスによる検出器への輸送のおくれ、濃度変化の対応のおくれなどにより、ETA曲線における応答のおくれが現われる。Fig. 9はこの状態を示す概念図である。ETA結果の定量的な解析のためには、この点を考慮して適正な time constant 値を選定する必要がある。

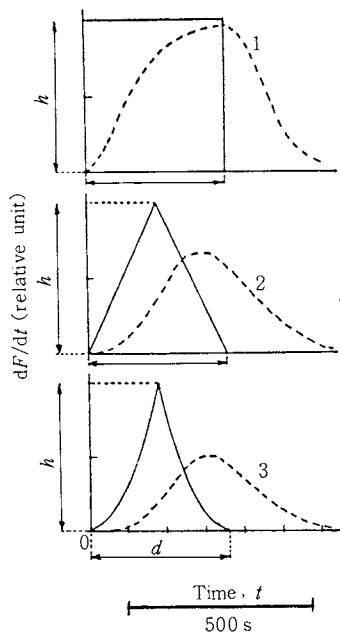


Fig. 9. Apparatus response to square (1), triangular (2) and parabolic (3) pulses of inert gas release. The input pulses are represented by full lines; the apparatus responses by dotted lines.¹⁾

6. ETAの応用

6.1 ETA法の可能性と限界

固体にラベルされた放射性不活性ガスの昇温過程における放出速度の変化の測定より、脱水、分解、ゲル構造の変化、再結晶化、固体反応、熱分解により生じる非晶

質物質の挙動など、固体内で起る種々の反応過程を追跡することが可能となる。この手法を従来の熱分析(DTA, TG)、顕微鏡的観察、表面積測定、X線回折、等温系における速度論的解析などと併用すれば、新しい知見のもとに、より詳細な考察ができるよう。

ETA法は定性および定量的な2つの分野があるが、どちらかといえば定性的な研究としての特徴があるように思われる。定量的な研究を目的とする場合には、とくに放射性ガスの固体内の分布、その拡散機構の問題は極めて重要となる。ETAの理論的取扱は、ラベルされた放射性ガス又はその親核種が固体内に明確な一定の分布を持つという前提で出発するのが一般である。したがってラベルに使用する核種、方法を注意して選択する必要がある。従来の研究においてはラベル核種に ^{228}Th を用い、壊変で生じる ^{220}Rn の放出挙動に基づく研究が多い。しかしながら前述の如く、我が国の実情は ^{228}Th の入手が極めて困難になりつつある。この意味で、比較的入手容易な ^{226}Ra を用いる新たな研究手法の開発が必要である。

6.2 応用例

広範囲にわたって多数の応用例がある。詳しくはBalekの総説¹⁾を参照していただくこととして、ここではその項目のみ列挙することにとどめる。

6.2.1 表面積の測定

単一固体および粉体の表面積、ゲル状物質の表面変化、焼結と関連現象。

6.2.2 単一相系の研究

固体状態の研究：固体中の拡散挙動、金属の機械的性質、電磁氣的性質、岩石・鉱物の性質。

材料特性：材料の組織と格子欠陥の焼鈍、焼結性、加熱処理を受けた生成物のキャラクタリゼーション、非化学量論組成固体の高温における欠陥平衡の変化。

6.2.3 多相系の物理的变化

相転移、固体の結晶化と再結晶化、融解、多成分系の相図。

6.2.4 固体反応

脱水、熱分解反応：構造および組織の変化と固体の活性化状態、ETA曲線とDTA、TG曲線との関係。

固体-気体反応：酸化および還元反応の速度論的研究、分析化学的应用、不均一触媒反応への応用。

固体-液体反応：水和反応、ガラスの化学的耐久性、分析化学的应用。

固体-固体反応：反応機構解明における知見、反応性の評価。

6.3 著者の研究例

著者は種々の金属酸化物粉体の反応性に対して、その

初期反応過程(界面反応)の重要性に注目し、非等温系実験による動的な研究手法の特徴をもつ熱分析(DTA, TG, 高温X線回折)を用いて研究してきた¹⁰⁾。ETAがこの目的に対し魅力ある手法と考え、Netzschの装置により多くの酸化物粉体およびこれらが関与する固相反応の測定を開始した^{2,3)}。ETA装置はFig. 8に示したものであり、測定条件は、キャリアガス流量(N_2): 50 ml/min (^{226}Ra)又は100 ml/min (^{228}Th)、昇温速度: 10°C/min, time constant: 300 s, threshold: 2.0 MeVである。Fig. 10~12は結果の一例である。使用した試料粉体は市販 Fe_2O_3 (150~200 mesh)、これを予め1300°C, 1 hr 空气中で焼成したもの(150~325 mesh, $Fe_2O_3(1800)$)で示す、市販 $ZnCO_3$ を600°C, 30分焼成して得た ZnO (-250 mesh)である。ラベル方法は ^{228}Th 溶液(3 $\mu Ci/ml$)又は ^{226}Ra 溶液(4 $\mu Ci/ml$)を用いImpregnation法を適用した。これらの液に浸した試料を数日間放置後、乾燥し、さらに1ヶ月以上室温に放置し実験に供した。粉体混合系、 $ZnO-Fe_2O_3$ (1:1 mol)において*印はラベルした化学種を示している。得られたETA曲線は、大略100 nm以下の粉体表面層の変化率

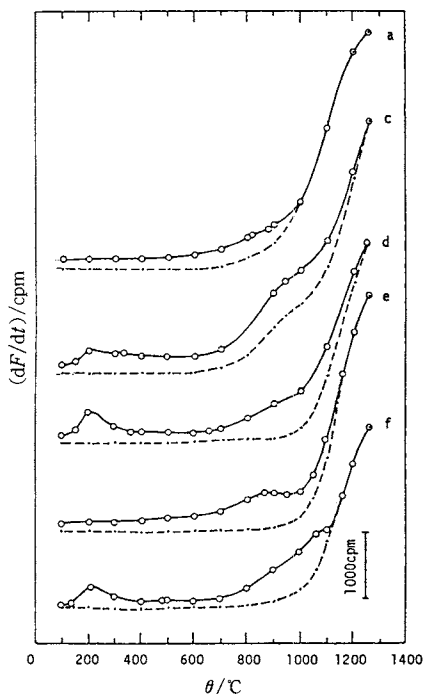


Fig. 10. ETA curves of samples labeled by ^{228}Th . a, Fe_2O_3 ; c, ZnO ; d, $Fe_2O_3-ZnO^*$; e, $Fe_2O_3^*-ZnO$; f, $Fe_2O_3(1800)-ZnO^*$. Asterisk (*) shows the labeled species in the Fe_2O_3-ZnO system.

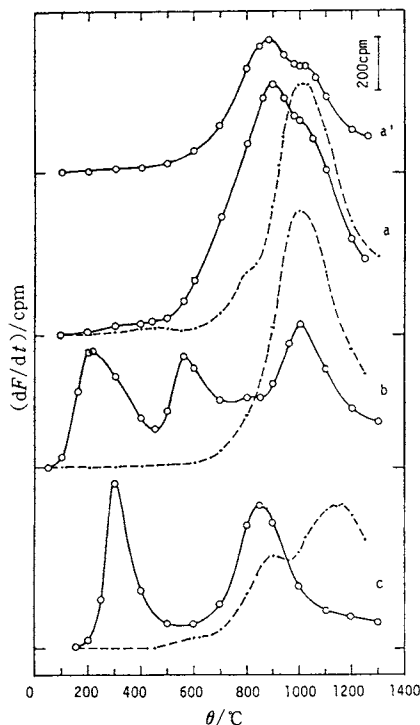


Fig. 11. ETA curves of the samples labeled by ^{226}Ra .

a', Fe_2O_3 ($N_2=100 \text{ cm}^3/\text{min}$); a, Fe_2O_3 ($N_2=50 \text{ cm}^3/\text{min}$); b, $Fe_2O_3(1800)$; c, ZnO

動に対応するものと考えられる。点線で示した曲線は、一度それぞれの最終温度まで昇温した試料を室温に下げ、再び昇温して得た繰返し実験によるETA曲線である。

Fe_2O_3 の $0.5 T_m$ は639°Cであり、高温X線回折の結果は $Fe_2O_3 + ZnO \rightarrow ZnFe_2O_4$ の反応は700°C付近より開始することを示した。これらのデータと、前項3, 4を参考にとすると、新しい観点より興味ある考察が可能になる³⁾。またFig. 12の曲線dは、ETA曲線がよい再現性をもつと共に、 Fe_2O_3 粉体にラベルした ^{226}Ra は、その表面に付着しているにもかかわらず、 ZnO 粉体との混合過程において、 ZnO のラベルには殆ど寄与していない興味ある結果を示している。さらにFig. 10と、Fig. 11, 12の比較において、親核種が固体内に導入された場合と、放射性ガスのみが導入された場合の曲線の相違が明瞭に示されている。

7. おわりに

著者は、金属酸化物粉体の反応性に対し、その高温反応状態における初期界面反応挙動の直接的な追跡が重

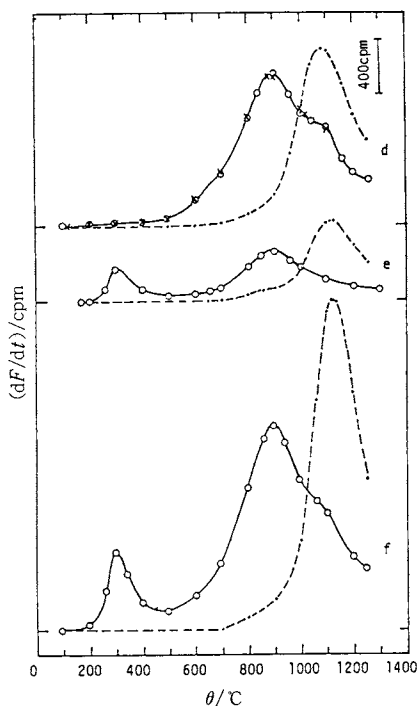


Fig. 12. ETA curves of samples labeled by ^{226}Ra .
 d, $\text{Fe}_2\text{O}_3^*-\text{ZnO}$ [the mixture was maintained at room temperature after labeling for 84 days (○) and 1 day (×)];
 e, $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{ZnO}^*$, f, $\text{Fe}_2\text{O}_3^*-\text{ZnO}^*$.
 Asterisk (*) shows the labeled species in the $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ system.

要であるという観点に立ち、 ^{226}Ra 溶液による Impregnation法を用いて研究を進めつつあり、従来極めて困難であったこの分野の解明にETA法が興味ある研究手法であることを示した。しかしながら、研究の目的が異なれば著者の方法が必ずしも適当であるとは限らない。それぞれの目的に対して最も良い方法、装置を選択、考察する必要がある。この解説が新たにETA法を試みようとする方々に多少とも参考になれば幸いである。

文 献

- 1) V. Balek, *Thermochim. Acta* **22**, 1 (1978)
- 2) 石井忠雄, 第19回熱測定討論会講演要旨集(1983)
 p. 54, 日化第49春季年会講演予稿集I (1984),
 p. 555
- 3) 石井忠雄, 日化誌No.6 (1984), 投稿中
- 4) 木越邦彦, “核化学と放射化学” 裳華房, 東京
 (1981) p. 77
- 5) R. Lindner, Hj. Matzke, *Z. Naturforsch* **15a**,
 1082 (1960)
- 6) Hj. Matzke, *Can. J. Phys.* **46**, 621 (1968)
- 7) V. Balek, *J. Mater. Sci.* **17**, 1269 (1982)
- 8) P. A. Redhead, *Vacuum* **12**, 203 (1962)
- 9) R. Kelly, Hj. Matzke, *J. Nucl. Mater.* **20**,
 171 (1966)
- 10) 総説として, 石井忠雄, 表面**18**, 140 (1980),
 熱測定**8**, 71 (1981)