

加熱過程における BaSO_4 および CaSO_4 粉体表面層の熱的挙動

石 井 忠 雄*・田 代 順 裕**・清 水 晃***

Thermal Behavior of the Surface Layer of BaSO_4 and CaSO_4 Powders under the various Heating Processes.

Tadao ISHII, Nobuhiro TASHIRO and Akira SHIMIZU

要 旨

BaSO_4 および CaSO_4 粉体表面層の、室温より 1300℃ まで昇温加熱する過程における熱的变化挙動を、親核種に ^{226}Ra を用いるエマネーション熱分析により追跡し、粒度分析、比表面積、X線回折、電子顕微鏡写真などの従来法から得られた結果と比較検討した。

Abstract

Thermal behavior of the surface layer of BaSO_4 and CaSO_4 powders was followed under the various heating processes to 1300℃ by means of emanation thermal analysis (ETA) using ^{226}Ra as a parent isotope. The ETA results were compared with the results obtained by conventional methods such as size distribution, BET-surface, X-ray diffraction and electron photomicrograph.

1. は じ め に

粉体に関与する反応は、熱分解などの単一反応のほか、気・液・固体などとの不均一反応、さらに固体触媒反応など広い分野にわたって工業的に使用されている重要な不均一反応であるが、粉体の表面および内部構造と関連して多くの因子が複雑に影響し合うため、反応性の解明を極めて困難にしている。とくに新素材開発に対して近年注目をあびている粉体間の反応は、一般に高温反応であることも関連して、最も困難な研究対象の一つとなっている。

一方、粉体工学の発展により、微粉体化技術の進歩は著しく、ミクロンオーダーの微粉体が工業的にも多く用いられるようになってきた。粉体が微粉化されるに伴いその反応性に対する粉体表面

層の役割は急激に増大し、粒径が 1 μm 程度になると粉体反応の大部分が迅速な表面反応過程に支配される例がしばしば見いだされる。したがって、従来の固体内の拡散モデルを中心とする反応研究とは別に、表面反応モデルに基づいた新たな研究が重要となる。しかしながら、表面反応の研究は初期反応段階における粉体表面層での迅速な化学変化の追跡であり、粉体反応が一般に高温反応であることと重なって、従来から広く実施されている等温系実験による動力学的手法では実験上多くの困難に当面する。このことが粉体反応における表面反応過程の研究が極めて少ない原因と考えられる。

このような背景のもと、著者らは等温実験とは本質的に異なる、非等温系実験に基づく熱重量測定 (TG)、示差熱分析 (DTA) などの代表的な熱分析的手法を用いて多くの固相反応過程の追跡を行い、適当な反応系を選べば熱分析が初期表面反応過程の研究に興味ある手法であることを報告した¹⁾。

* 校長

** 学生 北大大学院工学研究科

*** 助手 北大工学部応用化学科

しかしながら、TG および DTA は、反応過程において重量変化や熱変化が検知出来るものに限られるなど不満足な点が多い。そこで著者は新たにエマネーション熱分析 (ETA) の開発を行い、多くの粉体表面層の熱的キャラクタリゼーションおよび表面反応性の追究に適用した²⁻⁹⁾。これらの成果を総括し^{10,11)}、ETA 法は高温下における粉体表面層の変化挙動を追跡する興味ある手法であることを報告した。

さらに、微粉体の製造に際して必要となる粉碎、篩分操作の粉体表面層に与える作用、いわゆるメカノケミカル効果を Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 など3種の粉体について考察した¹²⁻¹⁴⁾。

近年の表面科学の進歩は目ざましいものがあり、多くの研究手法が開発、応用され、粉体表面の熱的挙動にたいする数多くの貴重な知見が得られている。しかしその大部分が常温下あるいは常温近傍の結果であり、粉体反応の遭遇する 1000℃ 付近の温度環境における知識はこれまで皆無に近い。ETA 法はこれまでの成果から、高温下における固体表面層の研究に新しい1ページを加えるものと考えている。

本報告は、上述の ETA 法による研究の一環として、 BaSO_4 および CaSO_4 粉体にたいして行った室温より 1300℃ までの昇温下における表面層の熱的变化挙動の ETA 結果と、名粉体をそれぞれ室温より 1300℃ までの種々の温度で加熱処理し室温に冷却した焼成試料の、常温下における粒度分布、比表面積、X 線回折、電子顕微鏡観察などから得られた結果を比較し、新しく適用された ETA による結果が従来法から見てどの様な意味を持つかを検討したものである。

2. エマネーション熱分析 (ETA)

ETA は調節されたプログラムにしたがって物質の温度を変化させながら、その物質から放出される放射性気体を温度の関数として測定する技法である。一般にラドン (エマナチオン) 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または放出速度を測定することにより、固体の熱的变化挙動を追跡する目的で用いられている。この手法による研究例は、それぞれ装置、測定条件等が異なるが、世界的に数多くみられ、単結晶のような単純な系に対しては詳細な理論的考察が行われている。一方、わが国における ETA の応用例が皆無に近い原因の一つ

は、放射性物質の使用にたいするアレルギーによると思われる。著者がこの方法に注目し、これまで多くの粉体に適用したのは粉体の数 10 nm 厚さの表面層の変化挙動を高温状態で追跡できる唯一の方法であると考えたからである。以下著者が採用している方法に基づいて、 ^{226}Ra を親核種に用いた ETA 法を簡単に説明するが、詳細は Balek¹⁵⁾ または著者の解説^{16,17)} を参照されたい。

まず、粉体の表面層にラドンをラベルするため、微量の ^{226}Ra を含有する水溶液 (数 $\mu\text{Ci/ml}$) に粉体を浸した後、乾燥すると ^{226}Ra が粉体表面層に均一に吸着する。この状態で約 1 ヶ月室温に保持すると、 α 壊変にともなう反跳エネルギーにより ^{222}Rn が 50 nm 以下の表面層の格子間にとび込み¹⁸⁾、 ^{226}Ra との間に放射平衡が成立する。ETA 実験とはこの状態にしたラベル試料を一定速度で昇温し、そのときの ^{222}Rn の放出挙動を温度の関数として測定することである。

粉体表面からの ^{222}Rn の放出挙動は原理的に次の2つの過程に分けて考えることができる。 E_r : 粉体表面層に吸着されている親核種 ^{226}Ra から、 α 壊変に際して得る反跳エネルギーにより ^{222}Rn が直接外部に放出する過程。 E_d : 粉体表面層の格子中に存在する ^{222}Rn が体積拡散により外部に放出する過程。しかしながら多結晶微粒子の集合体としての粉体では複雑で、粒子間の間隙や開放型の細孔中の拡散過程などが新たに起こる。いまこの項を E_p とすると全放出量 E は

$$E = E_r + E_p + E_d \quad (1)$$

室温では、 E_d は無視できるし、また一個の単結晶にたいする E_p も無視できる。さらに、反跳エネルギーと比較して熱エネルギーは無視できるほど小さいから、 E_r は温度により事実上変化しない。昇温過程の各温度における E_T は

$$E_T = (E_p)_T + (E_d)_T \quad (2)$$

固体の融点 T_m (K) の 40~50% の温度より低温域では経験的に E_d は無視できることがわかっているから、この低温域での E_T の変化は $(E_p)_T$ に対応する。これにたいして $(0.4 \sim 0.5) T_m$ 以上の温度域では $(E_d)_T$ が重要となる。

実際の粉体では、粒界、空孔、欠陥、不純物などを含み、また粒子の形状、粒径も不均一であり、ラドンの放出挙動は複雑で ETA 曲線は各温度域に複数のピークとして現れることが多い。Matzke は多数のイオン性結晶に対して実測し、ラドンの体積拡散による放出 E_d 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

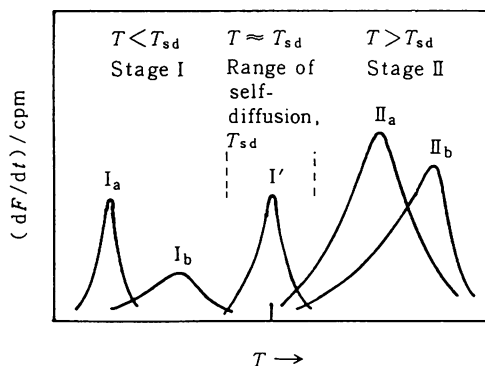


図1 ETA ピークの概念図

している。この温度がそれらの固体の格子原子の自己拡散の始まる温度 T_{sd} とほぼ一致することは興味深い。

図1はラベルした粉体試料を昇温したときに現れるピーク of の概念図で T_{sd} と関連づけ、それより低温域と高温域に分類してある。縦軸はラドンの放出速度 dF/dt を示し、実際には cpm 単位 (count per minute) で測定される。F は粉体中に存在する全ラドンに対する放出の分率を意味する。図で領域 I のピーク (I) は $(E_p)_T$ に対応し、また領域 II のピーク (II) は $(E_d)_T$ に対応し、それぞれ複数で現れることが多く、 I_a 、 I_b 、 II_a 、 II_b で示される。

本研究に使用した BaSO₄、CaSO₄ はイオン性結晶物質とは異なるが、便宜的に上述の知見を参考にして ETA 曲線を考察することにする。

3. 実験

3.1 試料

焼成試料 BaSO₄ は、市販 (関東化学) の試薬 BaSO₄ (200–325 mesh) を、横型電気炉を使用し、窒素気流中で 400–1300℃ の範囲内で 100℃ 間隔の各温度まで 10℃/min の速度で昇温し、所定の温度に到達したのち電気をとめ電気が中で 300℃ まで自然冷却を行って調製した。300℃ までの降温に要した時間は、図2に示すように長く、後述の ETA 試料の受ける熱履歴とは一致しない。したがって両者のデータの比較に際しては注意が必要である。

焼成試料 CaSO₄ は、市販 (関東化学) の試薬 CaSO₄ · 2 H₂O (<325 mesh) を 400–1200℃ の範囲内で、100℃ 間隔の各温度まで BaSO₄ の試料と同様の方法で焼成して得た。降温の条件、試料の

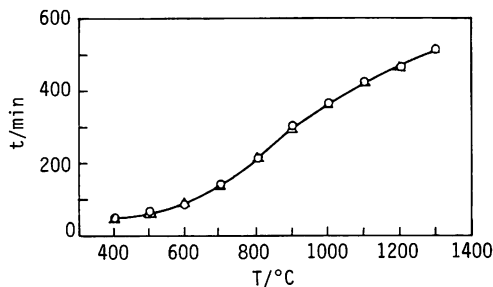


図2 電気炉で各温度 (T) まで昇温した試料を 300℃ までの放冷に要した時間 (t).
○, BaSO₄; △, CaSO₄.

受ける熱履歴も同様である (図2)。なお DTA 測定結果では 250℃ までの加熱で脱水が完了した。

ETA 試料はそれぞれ上述の市販試薬をそのまま用いて、²²²Rn のラベルを行った。

3.2 装置と方法

(1) エマネーション熱分析 (ETA) ETA 曲線の測定に使用した装置は西ドイツ Netzsch 社の ETA 403-STA 409 型で、ETA-TG-DTA が同時に自動的に測定できる。この装置ではラドンの放出速度 (cpm 単位) が温度の関数として記録される。ETA 実験はすべてラベル試料 100 mg、窒素気流中 (50 ml/min)、昇温速度 10℃/min、時定数 100 秒の条件を使用した。ETA 曲線を示す図では、第 1 回目の昇温実験 (run 1) は実線で示し、2 回目以降の繰り返し実験は破線または点線で示し、run 2, run 3 等と記す。

(2) 粒度分布 自動粒度分布測定装置 (堀場製, CAPA-300) を使用し、粒度分布およびメジアン径 ($d_{50\%}$) を測定した。本法は、液相沈降法に基づき、光透過法を利用して測定する。粉体の液相内の分散には、0.3% ピロリン酸ナトリウム水溶液を用い、回転速度 1000 rpm の条件下で行った。

(3) 比表面積 (BET) BET 表面積を Kr 吸着測定装置 (QUANTASORB 北開試) を使用して測定した。

(4) X 線回折 (XRD) X 線回折装置は理学電気機製 2141 型回折計を用いた。測定条件は粉末法により Cu 対陰極, 25 KV, 10 mA である。また、BaSO₄ にたいして、25.86°, 28.77° のピーク、CaSO₄ に対して、25.52°, 38.68° のピークの半値幅の焼成温度による変化を測定した。

(5) 電子顕微鏡写真 (SEM) 日本電子機製、走査電子顕微鏡 (JSM-35 CF) を使用して、各温

度で焼成した試料の表面観察を行った。試料はアルコールに分散させ金蒸着した。

4. 結果と考察

4.1 BaSO₄

図3はBaSO₄の熱分解温度以前の25~1300℃におけるETA-DTA曲線を示す。TG曲線には変化が認められなかった。DTA曲線の1170℃における吸熱ピークは転移に対応する。ETA曲線の

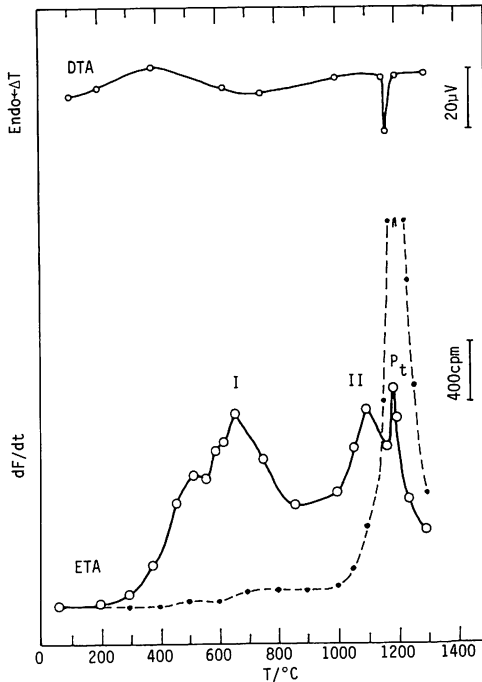


図3 BaSO₄のETA-DTA曲線。
○——○, run 1; ●——●, run 2.

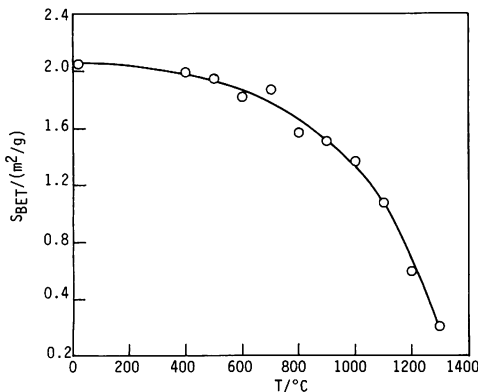


図4 BaSO₄ 焼成温度(T)とBET比表面積(S_{BET})の関係

run 1では、転移に対応するピーク P_t (1190℃) より低温に2つのピーク, I (660℃), II (1100℃) が現れている。run 2ではピーク I は消滅し、ピーク II, P_t が合体した鋭く大きなピークのみになる。これらの挙動は転移前の温度でBaSO₄の表面層に複雑な激しい格子の乱れがあることを示している。run 2はrun 1に於ける焼鈍効果により単純な曲線になったものと思われる。

図4は焼成温度(T)と比表面積(S_{BET})の変化を、図5は比表面積と粒度分布から算出した比表面積径(d_{BET})およびメジアン径($d_{50\%}$)である。図6はX線回折の2つの回折ピークで観察した半値幅(x)の変化を示している。図4~6は従来から測定されてきた粉体の物理的性質を示す尺度である。比表面積と格子乱れに関する半値幅の挙動は、600℃付近より顕著な変化を示し、ETA曲線と関連があるように思われる。

図7は電子顕微鏡写真であり、焼成温度による表面状態の変化を示している。1100℃付近から表面の熔融状態の開始が認められ、図5の粒度分布より算出した粒子径の変化と関連が認められる。

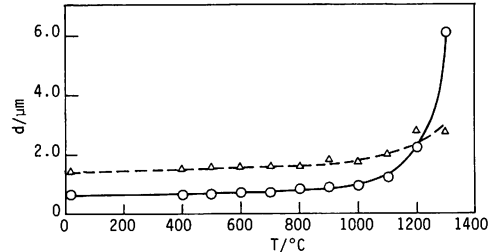


図5 BaSO₄の焼成温度(T)と粒径(d)の関係。
○——○, BET比表面積より算出した粒径(d_{BET}); △——△, 粒度分布より算出したメジアン径($d_{50\%}$)。

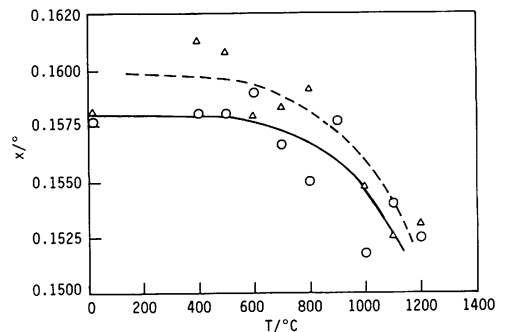


図6 BaSO₄の焼成温度(T)と2つの回折ピークの半値幅(x)の関係。
○——○, 25.86°; △——△, 28.77°。

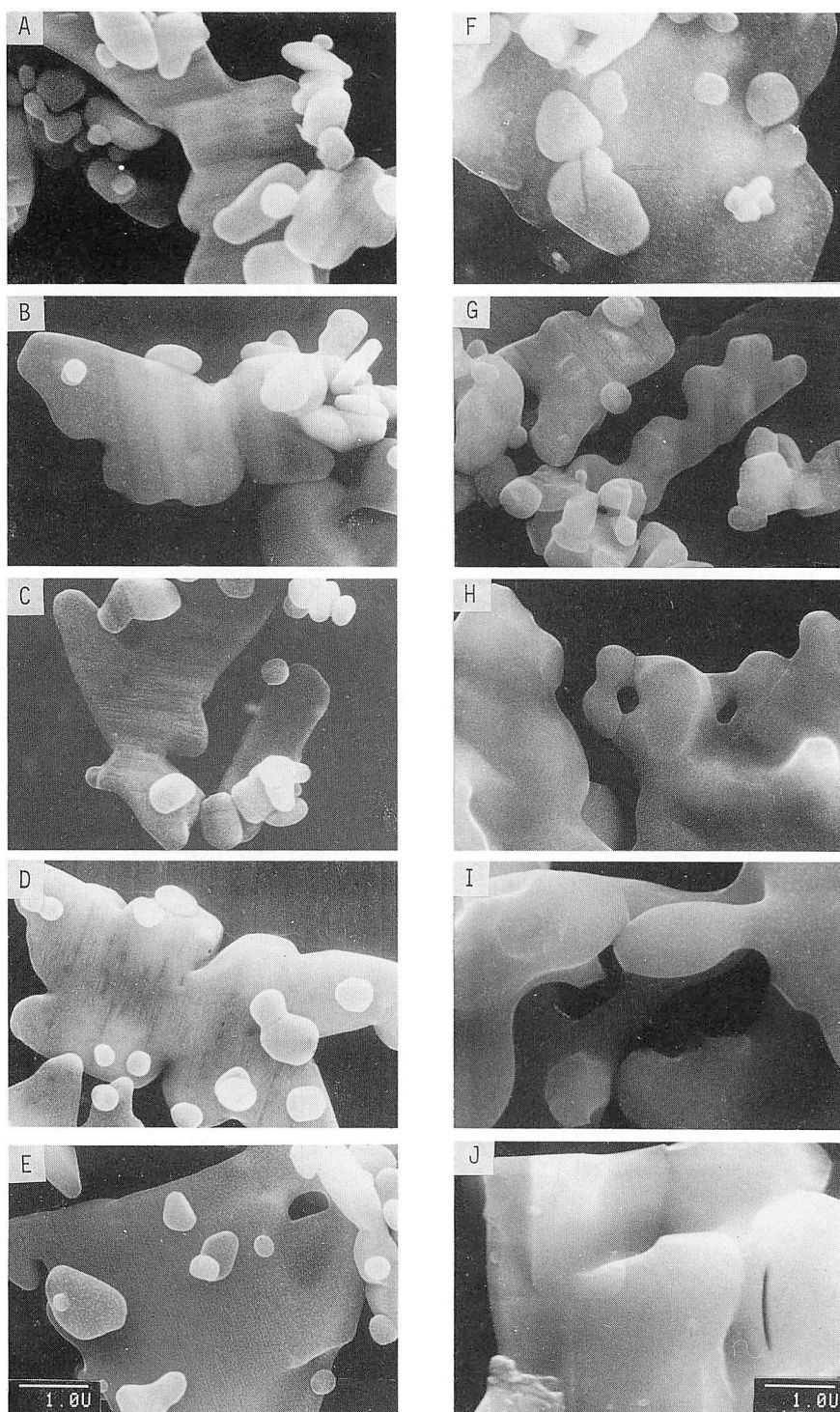


図7 種々の温度まで焼成した BaSO_4 の電子顕微鏡写真（スケールは全写真に共通）.
A, 室温； B, 400℃； C, 500℃； D, 700℃； E, 800℃；
F, 900℃； G, 1000℃； H, 1100℃； I, 1200℃； J, 1300℃.

4.2 CaSO_4

図8は $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の熱分解温度以前の25~1100℃ (run 1, 2) および25~1250℃ (run 3)におけるETA-TG-DTA曲線を示す。run 1において200℃付近までの3種の曲線の変化は脱水反応に対応する。350℃付近に現れるDTA-ETA曲線の変化は脱水後の CaSO_4 の再結晶化過程に対応するものと考えられる。以後、1100℃まではTG-DTA曲線に変化は見られないが、ETA曲線には850~1000℃にわたり大きな2つのピークが現れる。 CaSO_4 の単斜晶系晶への転移は1200℃付近で起こるから、このETA変化は転移前の温度で CaSO_4 の表面層に複雑な激しい格子の乱れが起こることを示している。しかしながらこの温度範囲ではTG-DTA曲線にはなんらの変化も現れない。

run 2では、脱水反応がrun 1で完了しているため、ETA-TG-DTA 3種の曲線の300℃付近までの変化は現れない。またrun 1の850~1000℃のピークに対応する変化は小さくなるとともに低温側(600~800℃)にずれる。

run 3ではETA-TG-DTA曲線はrun 1と同一であり、run 1で1100℃まで加熱処理を行った

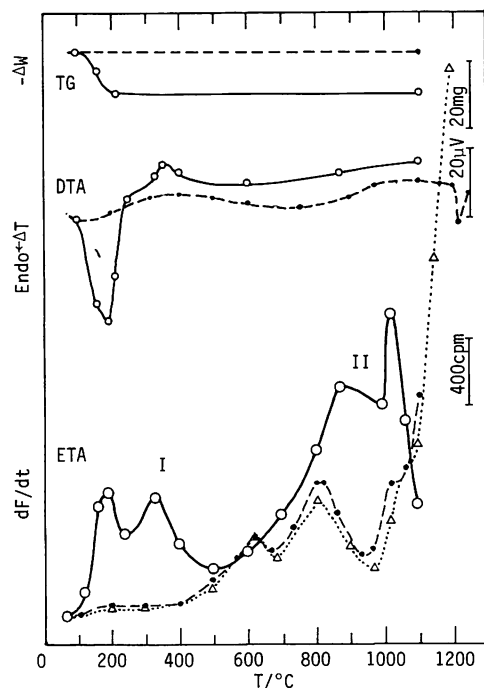


図8 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のETA-TG-DTA 曲線。
○—○, run 1; ●—●, run 2;
△·····△, run 3.

CaSO_4 は熱的に安定化したことがわかる。DTA 曲線の1200℃付近に現れる吸熱ピークは転移反

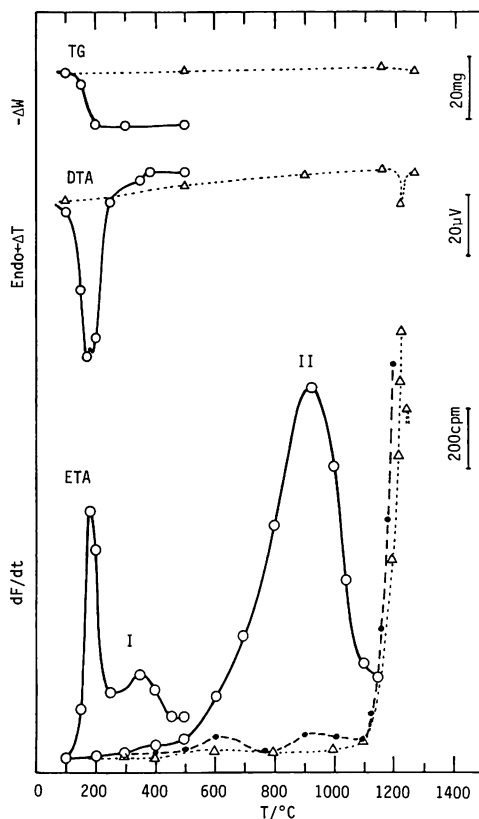


図9 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の段階昇温によるETA-TG-DTA 曲線。
○—○, run 1; ●—●, run 2;
△·····△, run 3.

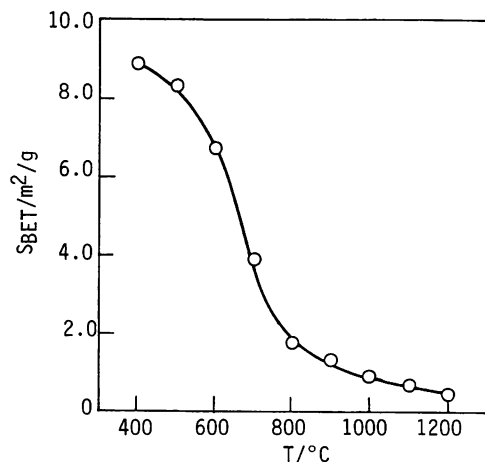


図10 CaSO_4 の焼成温度 (T) と BET 比表面積 (S_{BET}) の関係。

応に対応し、ETA には 1100℃ 付近よりの急激な立ち上がり曲線として現れている。

図 9 は CaSO₄ · 2 H₂O の段階昇温試験による ETA-TG-DTA 曲線を示す。図 8 とは異なる試料を用いているため、ピークの大きさ、形状が完全には一致していないが、加熱過程における曲線の変化挙動は図 8 の結果を再現している。

図 10 は焼成温度 (T) と比表面積 (S_{BET}) の変化を、図 11 は比表面積と粒度分布からそれぞれ算出した比表面積径 (d_{BET}) およびメジアン径 ($d_{50\%}$) を示す。

図 12 は X 線回折の 2 つの回折ピークで観察した半値幅 (x) の変化を示している。

図 10-12 は従来からよく用いられているものであるが、それぞれ 600℃ 付近より顕著な変化が現れている。比表面積や、格子乱れと関係する半値幅の挙動は、BaSO₄ 場合と同様に、CaSO₄ でも ETA 曲線と関連があるように思われる。

図 13 は電子顕微鏡写真であり、焼成温度による表面状態の変化を示している。1100℃ 付近から表

面の熔融状態の開始が認められ、図 11 の粒度分布から算出された粒子径の変化との関連が認められる。

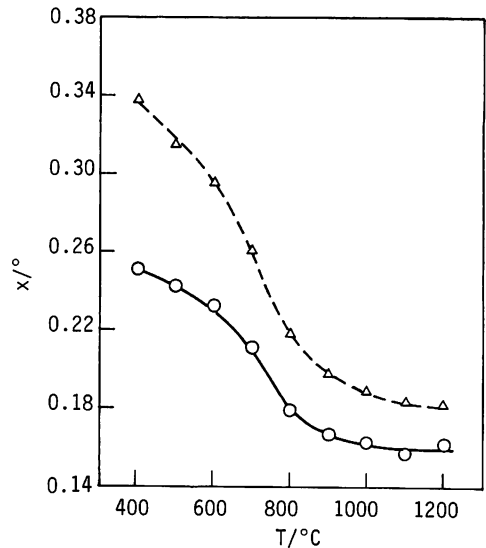


図12 CaSO₄ の焼成温度 (T) と 2 つの回折ピークの半値幅 (x) との関係。
○——○, 25.52°; △——△, 38.68°.

5. お わ り に

ミクロンオーダーの微粉体の反応性研究に対して、初期反応段階における迅速な表面反応過程の追跡が極めて重要である。既に報告したように、粉体の反応性に関する²²⁶Raを使用するETA研究より^{5-8,10,11)}、イオン性結晶物質の表面反応はその融点(K)の40-50%の温度で開始し、この温度は物質を構成する格子イオンの自己拡散の開始する現象と密接に関連していることがわかった。本研究のBaSO₄、CaSO₄では、ETA曲線のそれぞれ1100℃及び900℃前後に現れるピークIIがこれに対応する¹¹⁾。

一方、これらの試料を25-1300℃の種々の温度まで加熱し、常温下で測定した、粒度分布、比表面積、X線回折、電子顕微鏡観察などの従来法による結果を表面反応と関係づけることは困難であった。これは従来法から得られる知見と表面反応現象との間に本質的な距離があるためと、従来法が一般に常温または常温付近での測定であるためと思われる。

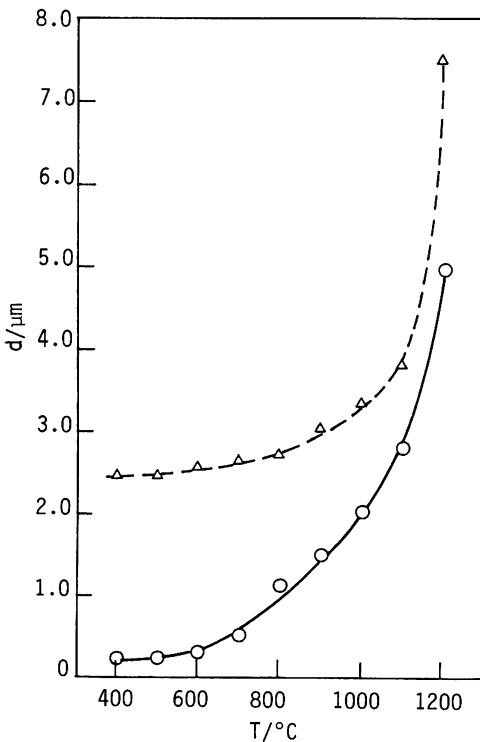


図11 CaSO₄ の焼成温度 (T) と粒径 (d) の関係。
○——○, BET 比表面積より算出した粒径 (d_{BET}); △·····△, 粒度分布より算出したメジアン径 ($d_{50\%}$).

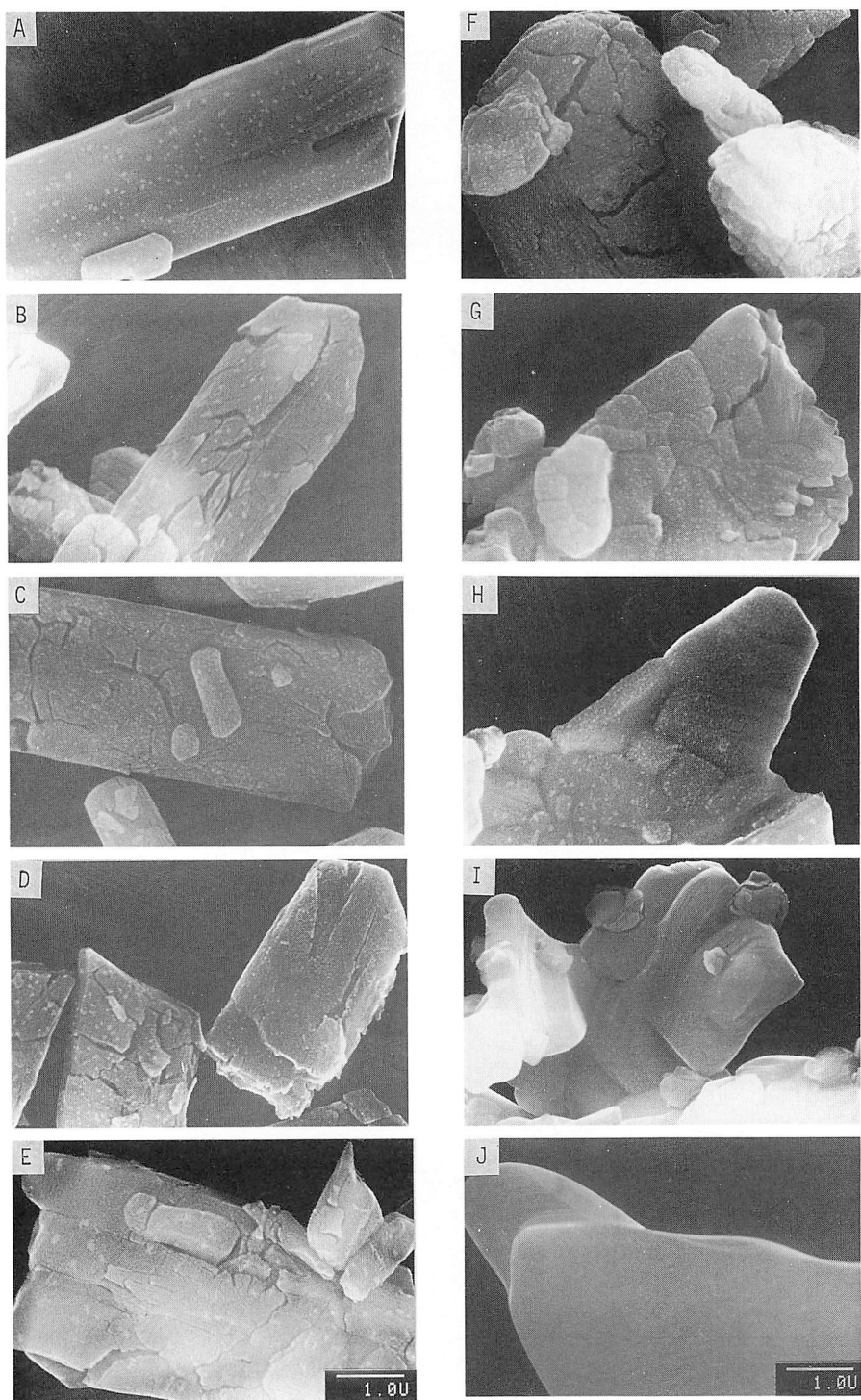


図 13 種々の温度まで焼成した CaSO_4 の電子顕微鏡写真 (スケールは全写真に共通)。
 A, 室温 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ; B, 400℃ ; C, 500℃ ; D, 600℃ ;
 E, 700℃ ; F, 800℃ ; G, 900℃ ; H, 1000℃ ; I, 1100℃ ;
 J, 1200℃.

参 考 文 献

- 1) 石井忠雄, 熱測定, Vol. 8, p. 71 (1981).
- 2) T. Ishii, *Thermochim. Acta*, 88 (1985) 277.
- 3) T. Ishii, *Thermochim. Acta*, 93 (1985) 469.
- 4) T. Ishii, *Thermochim. Acta*, 109 (1986) 227.
- 5) T. Ishii, *React. Solids*, 3 (1987) 85.
- 6) T. Ishii, *React. Solids*, 4 (1988) 327.
- 7) T. Ishii, *React. Solids*, 6 (1988) 1.
- 8) T. Ishii, *React. Solids*, 6 (1988) 11.
- 9) T. Ishii, *Thermochim. Acta*, 137 (1989) 293.
- 10) T. Ishii, "Materials Science Forum", Vol. 29, Trans. Tech. Publications, Switzerland, (1988) p. 219.
- 11) 石井忠雄, 熱測定, Vol. 16, p. 173 (1989).
- 12) T. Ishii, S. Nakano and A. Yada, *Thermochim. Acta*, (1991). in press
- 13) T. Ishii, T. Takemura, S. Nakano and A. Yada, *Thermochim. Acta*, (1991). in press
- 14) T. Ishii, N. Tashiro and T. Takemura, *Thermochim. Acta*, (1991). in press
- 15) V. Balek, *Thermochim. Acta*, 22 (1978) 1.
- 16) 石井忠雄, 熱測定, Vol. 11, p. 63 (1984).
- 17) 石井忠雄, "熱分析の基礎と応用" (日本熱分析学会編), 科学技術社 (1985), p. 24.
- 18) T. Hashimoto, Y. Aoyagi, H. kudo, T. Sotobayashi, *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, 90/2, 415 (1985).

(平成 2 年 11 月 14 日受理)

