

放射化法による金属の研究

小林 昌 敏

従来も種々の加速器を用いた核反応を利用して放射化分析法の研究が行われてきたが、原子炉の完成により、熱中性子による核反応を利用してきわめて感度の高い分析が行なえるようになった。筆者は、放射化法を応用した金属および合金の研究を行なっているので、これについて解説する。

1. は し が き

放射性同位元素をトレーサーとして利用する研究は冶金学において広く応用されている。たとえば合金の組織中における特定の元素の分布の状態をしらべるために、その元素の放射性同位体を用いて合金をつくり、オートラジオグラフィを行ったり、あるいは金属試料の表面に放射性同位体で標識した同種または異種の金属の薄い層をつくり高温で拡散処理を行なったのち表面からの深さと単位重量当たりの放射能の大きさとの関係をもとめこれより拡散係数や活性化エネルギーを決めることなどが行なわれている。

オートラジオグラフィでは顕微鏡写真でも存在を確認し得ないような微量の元素の存在を直接確認することができるし、同種の金属間における拡散係数（自己拡散係数）をもとめるのは放射性同位元素をトレーサーとして用いた場合にはじめて可能である。

放射性同位元素で標識した歯車、ベヤリング、ピストンリング、工具などを用いて微量の摩耗量を測定する方法も金属工業における主要な応用面の一つであるが、また他の工業におけると同様にトレーサーを用いた工程管理の研究も次第に大規模に行なわれるようになってきている。

従来トレーサーとして用いられる放射性同位元素は、ほとんどすべて海外より輸入されたものであり、比較的半減期の長いものに限定されていたが、最近では日本原子力研究所東海研究所にある第1号原子炉 JRR-1 によって多少の放射性同位元素の製造が可能になる一方、合金試料や機械部品を直接原子炉に入れて放射能を与え、これらの試料を用いてトレーサー実験を行なえるようになった。

この方法は放射化法 (activation method) とよばれ、研究目的に適した物理的・化学的性状をもった試料に直接放射能を与えることができるので、実用的な試験が可能である。

放射化法の応用のうち、核反応により生成する放射能を測定して微量元素の定量を行なう放射化分析法 (activation analysis) は、大部分の元素に対する分析感度がきわめて大きいので、従来不可能とされていたごく微量の元素の定量が可能となり、このためにあらたな研究面が開発されている。

たとえば半導体材料として用いられる Ge, Si 等では微量の不純物によって電気的な性質がいちじるしく左右されるために帯溶融精製法 (zone refining) によって純度 99.99999999% 程度の材料がつけられている。このような半導体材料の分析値をしらべたり、あるいは個々の不純物に関する研究を行なう場合には放射化分析法はきわめて有利な分析方法である。

また最近では原子炉材料として用いられる金属および合金の純度もきわめて高いものを要求するようになり、とくに中性子吸収断面積の大きな不純物元素は、中性子経済 (neutron economy) や構成材料の誘導放射能 (induced activity) の点で問題となるので、放射化分析によって含有率を決定することが行なわれている。この場合には問題とされる元素については放射化分析の感度もとくに大きなものがほとんどであって最も有利な分析方法と考えられる。

筆者は金属の放射化分析法の研究および金属中の微量不純物の定量とこれらの不純物に関する金属組織学的な研究を行なうことを目的として現在までに高純度アルミニウム地金中に含まれる微量不純物の放射化分析、三重水素核を衝撃粒子として利用する酸素の放射化分析、陽子を衝撃粒子とする鉄鋼中の炭素の放射化分析、放射化分析法を利用したアルミニウムの帯溶融精製などについて一連の研究を進めてきた。

2. 放射化法の原理

放射化法は原子核反応を利用して目的とする元素より放射性核種をつくり、放射性核種によって与えられる放射線の種類と量を測定することによって目的とする元素を定量したりその挙動を追跡する方法である。

放射化法に利用される原子核反応は核反応の断面積 (cross section) が大きいほど検出の感度が高くなるので一般には熱中性子による (n, γ) 反応が用いられる。 (n, γ) 反応で適当な放射性核種が得られない場合には速中性子による (n, p) , (n, α) , $(n, 2n)$ 反応や重陽子による (d, p) , (d, n) 反応、陽子による (p, γ) , (p, n) 反応, X線および γ 線による (γ, γ') , (γ, n) 反応なども利用される。

いま特定の核反応における入射粒子(あるいは電磁波)の線束密度を 1cm^2 当たり 1sec. に f とし、ターゲット

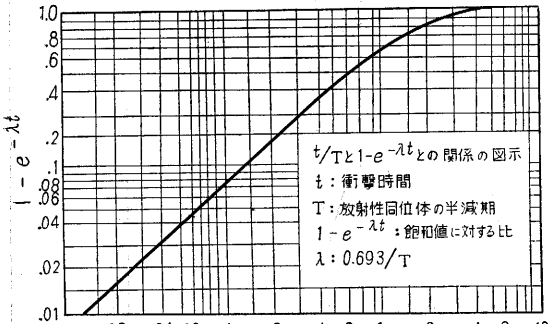
ットの原子核の数を N , この核反応の放射化断面積を $\sigma(\text{cm}^2)$ とすれば t 時間核反応を行なわせた際に生成する放射能 A_t (dps) は,

$$A_t = fN\sigma (1 - e^{-\lambda t}) \quad (1)$$

式で与えられる。この式で λ は核反応の結果生成する放射性核種の壊変常数 (decay constant) であって, 放射性核種の半減期を T とすると, $\lambda = 0.693/T$ で与えられる。

いま半減期 T にくらべて十分に長い時間放射化を行なったとすると $e^{-\lambda t} \rightarrow 0$ となり (1) 式から $A_t = fN\sigma$ となり, この値のことを飽和値 (saturation value) とよんでいる。また $(1 - e^{-\lambda t})$ を飽和係数 (saturation coefficient) という。

第 1 図は生成核種の半減期 T の倍数として衝撃時間をあらわした場合に生成する放射能を飽和値 $fN\sigma$ を 1 としてこれに対する比であらわしたものである。



第 1 図 衝撃時間と飽和値に対する比との関係

天然に得られる元素のうち, たとえばコバルトのように ^{59}Co という核種のみからなる元素もあるが, 第 1 表に示した酸素の例のように一般には数種類の核種の混合物であることが多い。そこで $^{16}\text{O} (t, n) ^{18}\text{F}$ のような核反応を用いて放射化を行なう場合酸素中に 99.759% 存在する ^{16}O のみがこの核反応にあずかることとなる。

試料中に存在する特定の元素の重量を ωg , 原子量を M , この元素のう目的とする核反応にあずかる核種の存在比を θ とすれば,

$$A_t = 6.023 \times 10^{23} \cdot \omega \cdot \theta \cdot f \cdot \sigma (1 - e^{-0.693t/T}) / M \quad (2)$$

の放射能が得られることになる。

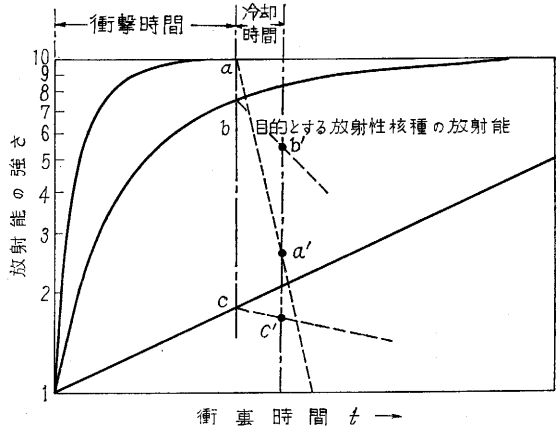
t 時間の衝撃によって生成した放射能 A_t は, 衝撃終了後の時間経過とともに生成した放射性核種の壊変常数にしたがって壊変するので, t_2 時間衝撃を行なった後 t_2 時間放置した際残存する放射能 A' は,

$$A' = 6.023 \times 10^{23} \cdot \omega \cdot \theta \cdot f \cdot \sigma (1 - e^{-0.693t_1/T}) e^{-0.693t_2/T} / M \quad (3)$$

となる。

いま試料中に目的以外の他の元素が存在するとき, こ

の元素からできる放射能は生成核種の半減期のいかんによって第 2 図中の a または c のような曲線であらわされる。この放射性核種の半減期を T' , 目的とする核反応の結果生成する放射性核種の半減期を T とすれば $T \ll T'$ のときにはそれらの放射能は b および c の関係となり, 衝撃時間を T' にくらべて十分に小さくすれば妨害核種の影響を無視することができる。



第 2 図 衝撃時間と生成する各種放射性核種の放射能との関係

一方 $T \gg T'$ である場合には曲線 b および a の関係となり, 衝撃終了後 T' にくらべて十分に長い時間放置すれば壊変によって妨害放射能を無視できる程度に小さくすることが可能である。

放射化法においてはこのように照射時間 (irradiation time) および冷却時間 (cooling time) を適当に選定することが重要である。

第 2 表には $10^{12} \text{n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ の線束密度をもつ熱中性子によって放射化を行なった場合に生成する各元素 1g あたりの放射能の値を示した,

3. 放射能の測定

放射化を行なった試料の放射能測定には実験の目的に応じていろいろな方法が応用される。

たとえばオートラジオグラフィでは原子核乳剤を用いて試料から放出される放射線による写真を撮影して特定の核種の分布をしらべるのであるが, 現在 β 線用のマイクロオートラジオグラフィ用乳剤としては Fuji ET-2E が用いられ, コンタクト法およびストリッピング法用の二種類がある。最近では湿式オートラジオグラフィも行なわれており, 感度は低いながら約 1μ 程度の解像力が得られている。

オートラジオグラフィ用乳剤の感度はカブリを差し引いた正味の写真濃度 $D = 0.6$ を与えるのに必要な乳剤 1cm^2 当たりの入射線の数の常用対数で示しており, 感度 6 の乳剤では 1cm^2 あたり入射線の数が 10^6 個にないように露出時間をきめればよい。

第1表 酸素の同位性核種とその性質

核種	存在比 (%)	質量	半減期	壊変型およびエネルギー (MeV)
¹⁴ O			72 s	$\beta^+ 1.83; r 2.3$
¹⁵ O		15.007768	2.02 m	$\beta^+ 1.683$
¹⁶ O	99.758	16.000000		
¹⁷ O	0.0373	17.004533		
¹⁸ O	0.2039	16.00487		
¹⁹ O		19.0095	29.4 s	$\beta^- 2.9, 4.5; r 0.20 1.37$

第2表 各元素の放射化により生成する放射能

元素名	ターゲット核種	存在比 (%)	生成核種	半減期	放射化断面積 (barns)	ターゲット物質 1g あたりの放射化時間と生成放射能		
						8時間	1週間	飽和値
Na	²³ Na	100	²⁴ Na	15.06 h	0.56	120 mc		390 mc
Si	³⁰ Si	3.05	³¹ Si	2.62 d	0.0033	1.65 mc		1.9 mc
P	³¹ P	100	³² P	14.3 d	0.23		35 mc	120 mc
S	³⁴ S	4.2	³⁵ S	87.1 d	0.011		320 μ c	5.5 mc
Cl	³⁵ Cl	75.529	³⁶ Cl	4×10^5 y	22.5			
Ca	⁴⁴ Ca	2.06	⁴⁶ Ca	152 d	0.013		150 μ c	5.3 mc
Sc	⁴⁵ Sc	100	⁴⁶ Sc	85 d	22		440 mc	7.89 c
Cr	⁵⁰ Cr	4.31	⁵¹ Cr	27.8 d	0.48		24 mc	150 mc
Mn	⁵⁵ Mn	100	⁵⁶ Mn	2.58 h	13.4	3.3 c		3.9 c
Fe	⁵⁴ Fe	5.84	⁵⁵ Fe	2.9 y	0.127		155 μ c	37 mc
	⁵⁸ Fe	0.31	⁵⁹ Fe	45.1 d	0.0027		80 μ c	780 μ c
Co	⁵⁹ Co	100	⁶⁰ Co	5.3 y	36		24 mc	9.9 c
Ni	⁶² Ni	3.66	⁶³ Ni	85 y	0.548		20 μ c	150 mc
	⁶⁴ Ni	1.16	⁶⁵ Ni	2.56 h	0.03	7.5 mc		8.3 mc
Cu	⁶³ Cu	69.1	⁶⁴ Cu	12.8 h	2.7	240 mc		690 mc
Zn	⁶⁴ Zn	48.89	⁶⁵ Zn	250 d	0.245		1.1 mc	61 mc
Ga	⁷¹ Ga	39.5	⁷² Ga	14.3 h	1.35	100 mc		310 mc
Ge	⁷⁰ Ge	20.55	⁷¹ Ge	11.4 d	0.62		50 mc	140 mc
As	⁷⁵ As	100	⁷⁶ As	26.8 h	4.2	170 mc		900 mc
Se	⁷⁴ Se	0.87	⁷⁵ Se	127 d	0.22		1.7 mc	44 mc
Br	⁸¹ Br	49.44	⁸² Br	35.9 h	1.74	79 mc		550 mc
Zr	⁹⁴ Zr	17.40	⁹⁵ Zr	65 d	0.0174		220 μ c	3.1 mc
Mo	⁹⁸ Mo	23.75	⁹⁹ Mo	67 h	0.031		4.5 mc	5.2 mc
Ru	⁹⁶ Ru	5.50	⁹⁷ Ru	2.8 d	0.00057		80 μ c	97 μ c
Ag	¹⁰⁹ Ag	48.65	¹¹⁰ Ag	270 d	1.35		3.7 mc	210 mc
Cd	¹¹⁴ Cd	28.86	¹¹⁵ Cd	2.2 d	0.032		4.8 mc	46.4 mc
In	¹¹³ In	4.23	¹¹⁴ In	49 d	2.35		32 mc	330 mc
Sn	¹²⁰ Sn	32.97	¹²¹ Sn	27.5 h	0.046	1.15 mc		6.4 mc
Sb	¹²¹ Sb	57.25	¹²² Sb	2.8 d	3.9	40 mc		520 mc
	¹²³ Sb	42.75	¹²⁴ Sb	60 d	1.07		10 mc	140 mc
La	¹³⁹ La	99.91	¹⁴⁰ La	40 h	8.4	120 mc		1 c
Sm	¹⁵² Sm	26.63	¹⁵³ Sm	47 h	37	1.85 c		16 c
Eu	¹⁵¹ Eu	47.77	¹⁵² Eu	9.2 h	670	36 c	70 c	70 c
Tm	¹⁶⁹ Tm	100	¹⁷⁰ Tm	129 d	130		450 mc	12 c
Hf	¹⁸⁰ Hf	35.07	¹⁸¹ Hf	45 d	3.5		32 mc	320 mc
Ta	¹⁸¹ Ta	99.988	¹⁸² Ta	111 d	19		77 mc	1.72 c
W	¹⁸⁶ W	28.4	¹⁸⁷ W	24.1 h	9.6	180 mc		870 mc
Ir	¹⁹³ Ir	61.5	¹⁹⁴ W	19 h	80	1.7 c		6.7 c
Au	¹⁹⁷ Au	100	¹⁹⁸ Au	2.69 d	96	650 mc	6.5 c	7.9 c
Hg	¹⁹⁹ Hg	0.146	¹⁹⁷ Hg	65 h	5	37 mc	350 mc	400 mc
Bi	²⁰⁹ Bi	100	²¹⁰ Bi	5 d	0.019		850 μ c	1.3 mc

* 熱中性子線束密度 $10^{12} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$
試料重量 1 g

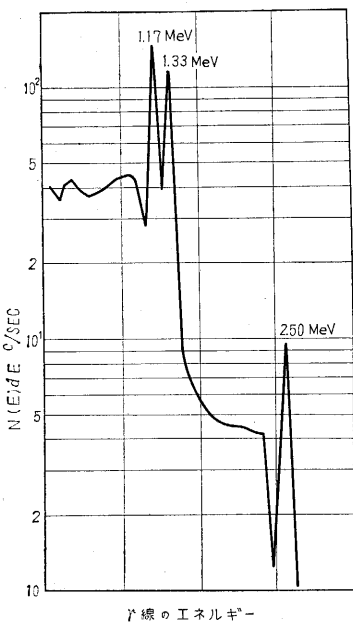
放射化分析では試料の照射に際して分析すべき元素の既知量を同時に放射化してそれらの放射能を比較する。試料中に生成する放射能がただ一種類である場合には、試料および標準試料の全放射能を G-M 計数管またはシンチレーション計数管で測定すればよいが、多くの場合妨害核種が存在したり、あるいは試料中に存在する多数の元素の分析を行なうので、この場合には各元素を化学的に分離するかもしくは γ 線スペクトロメトリー (γ -ray spectrometry) によって γ 線のエネルギーの相違から異なる核種の放射能を個々に測定する。

γ 線スペクトロメータはシンチレーション・クリスタル、光電子増倍管、パルス波高分析器を主な構成要素とする γ 線測定器であって、Tl で活性化した NaI の結晶のような結晶体に γ 線が入射するとき発生する蛍光量が入射した γ 線のエネルギーに比例することを利用し、出力側のパルスを直線増幅した後波高によって分類を行なう。

波高分析器にはパルス波高に応じて分類できるよう多くのチャンネルが設けられ、おのおののチャンネルに入るパルスは積分して記憶されるのでこれらの記憶回路の読み出しを行えば γ 線エネルギーと頻度との関係を示すスペクトラムが得られる。

筆者が用いている Nuclea Datar 社のマルチチャンネル γ 線スペクトロメータではチャンネル数 512、全トランジスタ式で γ 線スペクトルはオシロスコープのブラウン管上に対数目盛で指示されると同時に、電動タイプライターで各チャンネルのカウント数を印刷するようになっている。

第 3 図は ^{60}Co の γ 線スペクトルであるが、この図



第 3 図 ^{60}Co の γ 線スペクトル

でエネルギー 1.13 MeV および 1.3 MeV に見られるピークは光電ピークと呼ばれるもので NaI クリスタルに入射した γ 線が光電効果によってエネルギーを失う際に行なわれる蛍光発光によるものである。クリスタル中ではコンプトン散乱も行なわれるが、この場合のエネルギー損失は少なくかつ散乱角度によって損失量も異なるため

γ 線スペクトルの低いエネルギーの側に連続スペクトルの部分があらわれている。

多くの核種が共存する場合に γ 線スペクトル上の光電ピークの位置によって核種を選別しようとするコンプトン・ピークの存在が邪魔になるので、この場合に二つのシンチレーション・クリスタルと逆同時回路をつかってコンプトン散乱の消去を行なうことも可能である。

4. 放射化分析法による微量成分の決定

金属中に含まれる微量成分を放射化分析法によって決定するには 2. に説明した原理を応用して照射時間と冷却時間を適当に選定する。妨害放射能を多量に含んでいる場合には、化学的な分離操作を行わずに γ 線スペクトロメトリーのみによって定量するいわゆる非破壊分析法は困難となる。

Al, Si, Mg, Ti などの金属は熱中性子で衝撃することによって生成する放射性核種の半減期がきわめて短いため、これらの金属元素を (n, γ) 反応によって定量することは困難であるが、一方これらの金属中に含まれる他の元素を定量する場合には妨害放射能が少ないので有利である。Mn, Cr, Cu, Au などの金属や稀土類元素などはいずれも放射化されやすいので、これらの金属中に含まれる他の元素を定量するには収率の大きな化学的分離操作を用いて分離した後個々の元素を定量する。各元素の単位重量当りに生成する放射能は照射条件に応じて各元素に個有であるから、一般に放射化断面積の大きな核種を分離して除去する際、僅かでも他のフラクションに混入するとその放射能が大きいために他の元素の定量が不可能になることがある。

また放射化断面積の大きな元素の微量の混入により他の放射能が汚染された場合に、これを放射化断面積の小さな元素のもつ放射能として誤解して計算を行なうと、断面積の小さな元素が実際よりもずっと多く存在するかのような結果を与えるので十分に注意しなければならない。

熱中性子放射化によって適当な半減期をもつ放射性核種が得られない元素については (n, γ) 反応以外の核反応を応用した放射化分析法が考えられる。

その一つは原子炉中に熱中性子とともに存在する速中性子の利用であり、他は粒子加速器より得られる高速荷電粒子やこれをターゲットにあてて発生させた X 線の利用である。

原子炉では燃料として用いられる ^{235}U が熱中性子によって核分裂をおこす際、分裂あたり 2.5 個の速中性子が放出されるが、これを重水・軽水・黒鉛などのモデレータで減速して熱中性子に変えている。

普通炉心の近傍では熱中性子の数に対して減速されない速中性子の割合が大きいので、このような速中性子を利用して (n, p), (n, α) などの核反応を行なわせる

ことができる。この場合には共存する他の元素が (n, γ) 反応によって放射能をおびるのを防ぐ目的で試料を Cd で包むことによって熱中性子を吸収させ、速中性子による核反応だけがおこるようにする。

$^{27}\text{Al} (n, \alpha) ^{24}\text{Na}$ の核反応では生成する ^{24}Na の放射能を測定することにより Al の定量を行なうことが可能であって、この反応の断面積は 0.14 barn である。

また速中性子によって $^{46}\text{Ti} (n, p) ^{46}\text{Sc}$, $^{48}\text{Ti} (n, p) ^{48}\text{Sc}$ の核反応が行なわれるので、 ^{46}Sc および ^{48}Sc の放射能を測ることにより Ti の定量を行なうことができる。

荷電粒子による核反応では一般に反応のしきい値 (threshold value) が大きく、このエネルギー以上に加速しないと反応を行なわせることができないので粒子加速器が利用される。

しかしながら加速器で得られる粒子線束密度は原子炉における中性子のそれにくらべて小さく、また一般に荷電粒子による核反応の断面積が小さいので分析の目的では例外的に行なわれるにすぎない。ファン・デ・グラフ、リニヤクセレータ、サイクロトロン、D-T 中性子発生装置では重陽子を用いて中性子をつくり、これによって中性子放射化を行なう方法も用いられている。

炭素は熱中性子によって放射化を行なうと ^{14}C が得られるが、半減期が長い (5568年) ために普通の照射条件では放射能が僅かしか得られないし、 ^{14}C から放射される β 線はエネルギーが低いために検出も困難である。そこで C の放射化分析には重陽子を用いた $^{12}\text{C} (d, n) ^{13}\text{N}$ の核反応が応用される。筆者らはサイクロトロンで加速した比較的低エネルギーの陽子を用い、 $^{12}\text{C} (p, \gamma) ^{13}\text{N}$ の核反応による放射化分析の方法をも検討した。

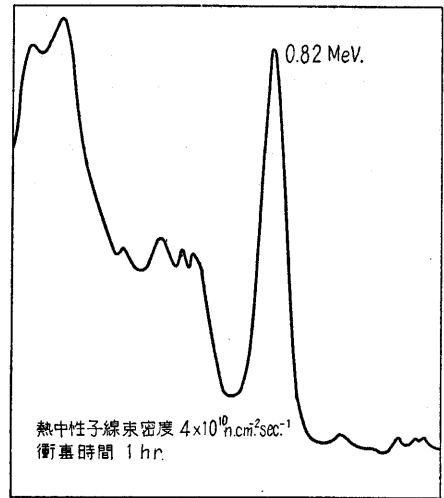
高純度地金に含まれる不純物元素の放射化分析

純度 99.99% の Al 地金を原子炉中の熱中性子によって1時間衝撃すると第4図のような γ 線スペクトルが得られる。0.82 MeV の位置にある光電ピークは $^{55}\text{Mn} (n, \gamma) ^{56}\text{Mn}$ の核反応によって生ずる半減期 2.58 時間の ^{56}Mn の放射能によるものである。

同じ試料を2時間照射しても同様な γ 線スペクトルが得られるが、 γ 線スペクトロメータのチャンネルを0.71 MeV~0.915 MeV に固定して 0.82 MeV の光電ピークによる計数値の時間的変化を測定すれば、第5図に示すような壊変曲線が得られる。

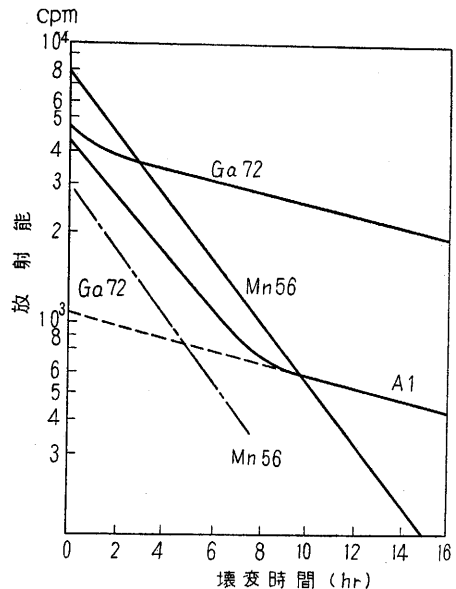
特定の放射性核種では時間とともに指数関数的に放射能の減衰が行なわれるので、第5図では二つの放射性核種が存在することがわかる。壊変曲線を解析することにより ^{56}Mn および ^{72}Ga (半減期 14.25 時間) であることがわかるのでそれぞれの標準試料と比較して定量を行なった。

第6図は高純度アルミニウム地金を $4 \times 10^{11} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2}$.



γ 線エネルギー

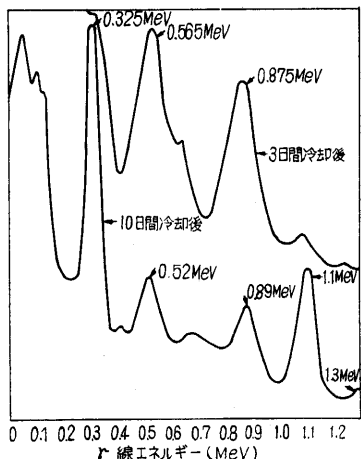
第4図 放射化した高純度 Al 地金の γ 線スペクトル



第5図 2hrs. の放射化を行った Al 地金の放射能壊変曲線

sec^{-1} の熱中性子線束中で 130 時間放射化を行ない、3 日間および 10 日間の冷却を行なった場合に得られる γ 線スペクトルであって、3 日間の放置では 0.565 MeV に ^{124}Sb , 0.875 MeV に ^{72}Ga の光電ピークが認められ同じ試料を 10 日間冷却すると、これらの光電ピークがほとんど減衰する一方、あらたに 0.325 MeV の ^{51}Cr , 1.1 MeV の ^{65}Zn , 1.1 および 1.3 MeV の ^{60}Co などの光電ピークが観察されるようになる。

第3表は中性子照射管用材料としての誘導放射能をしらべるためにこのような非破壊的な方法で定量を行なったフランス P 社のアルミニウム地金 3 種類の分析結果である。



第 6 図 130 時間の放射化を行った Al 地金の γ 線スペクトル

第 3 表 各種 Al 地金中の不純物の分析結果の一例

試料番号	分析元素	分析に用いた放射性核種	半減期	含有率 (ppm)
Al No. 1	Sc	^{46}Sc	85 日	27.2
	Fe	^{59}Fe	45.1 日	2770
Al No. 2	Sc	^{46}Sc	85 日	14
	Cr	^{51}Cr	27.8 日	13
	Ga	^{72}Ga	14.3 時	74.5
	Fe	^{59}Fe	45.1 日	3550
Al No. 3	Sc	^{46}Sc	85 日	12.4
	Cr	^{51}Cr	27.8 日	19.5
	Ga	^{72}Ga	14.3 時	92

金属または合金中に含まれる酸素の定量は金属の酸化の研究や精錬過程の研究にとって重要であるが、第 1 表からもわかるように (n, γ) 反応で生成する酸素の放射性同位体はいずれも半減期が短く実際に測定できない。

そこで熱中性子以外の放射線を利用した核反応として、たとえばサイクロトロンで加速した重陽子による $^{17}\text{O} (d, n) ^{18}\text{F}$ (^{18}F の半減期 112 min.) 反応や、ベータトロンで発生する高エネルギーの X 線による $^{16}\text{O} (X, n) ^{15}\text{O}$ (^{15}O の半減期 2.02 min.) 反応 (反応のしきい値 15.6 MeV), サイクロトロンで加速した陽子による $^{18}\text{O} (p, n) ^{18}\text{F}$ 反応 (しきい値 2.56 MeV) などが用いられる。

筆者らは A. E. R. E. の R. G. Osmond と A. A. Smales の方法を応用し、種々の金属化合物についてこの方法による酸素の定量の可能性を検討した。

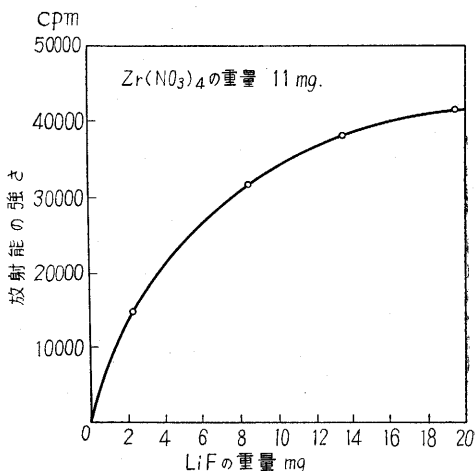
この方法では酸素を含有する試料の粉末を Li の化合物の粉末とよく攪拌し熱中性子衝撃によって行なわれるつぎの二つの核反応の結果として生成する ^{18}F の放射能を測定する。



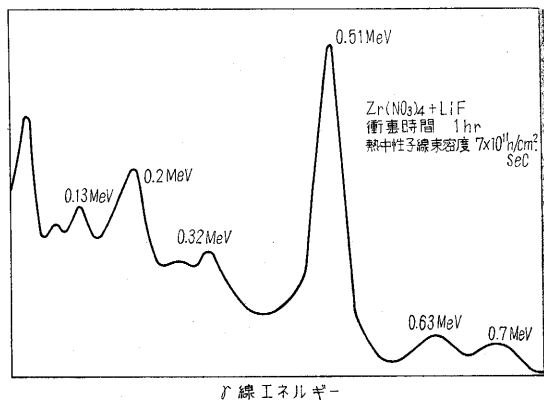
最初の反応は $^6\text{Li} (n, ^3\text{H}) ^4\text{He}$ とかくこともできる

ので一般に (n, t) 反応とよばれ三重水素核 (トリチウム) の製造に利用される重要な反応である。この反応で生成する ^3H は 2.7 MeV のエネルギーをもっており、これが ^{16}O の原子核を衝撃して ^{18}F に転換させるが生成する ^{18}F の量は存在する酸素の量に比例するので、これを測定することにより酸素の定量が可能となる。しかし ^3H は荷電粒子であるため物質中での飛程が小さく、Li 化合物および試料とともに微粒子を用いなければ反応を行なわせることが不可能である。

第 7 図は $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ 11 mg と混合する LiF 粉末の重量を変えた場合の ^{18}F の放射能を示す曲線であって、LiF 10~20 mg を用いれば 10 mg 程度の試料中に含まれる酸素を放射化するに十分な量の ^3H が得られるという結果を示している。この場合生成する ^{18}F は 0.649 MeV の β^+ 粒子を放出する放射性同位体であるので、これを γ 線スペクトロメータで測定すれば第 8 図に見られるように β^+ 粒子が物質消滅 (annihilation) を行なうことによって生ずる 0.51 MeV の γ 線ピークが観察



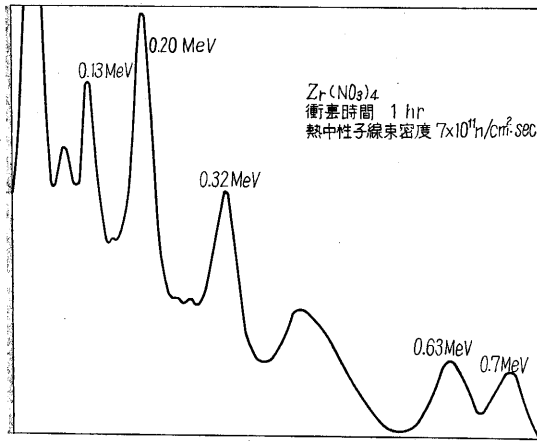
第 7 図 LiF の重量と F^{18} の放射能との関係を示す曲線



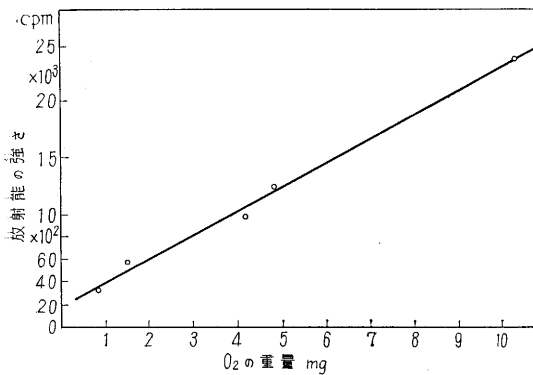
第 8 図 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ に対する検量曲線

される。筆者が行なった酸素の定量では γ 線スペクトロメータのチャンネルをこのピークに設定して ^{18}F の放射能だけを測るようにした。

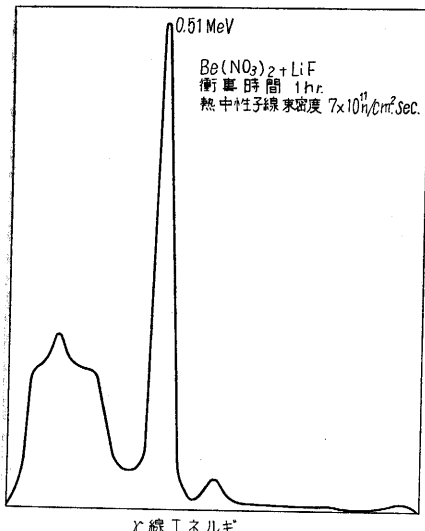
第9図は $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ だけを原子炉に入れ $7 \times 10^{11} \text{ n}$.



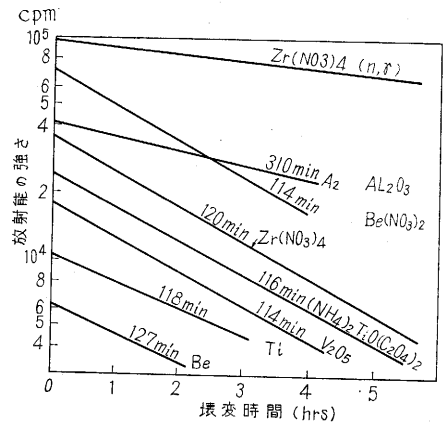
第9図 (n, γ) 反応によって生成する $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ の γ 線スペクトル



第10図 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ のための検量曲線



第11図 $\text{Re}(\text{NO}_3)_2$ の γ 線スペクトル



第12図 (n, t) , (t, n) 複合核反応によって生成する種々の試料の放射能の壊変曲線

$\text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ の熱中性子線束中で1時間の衝撃を行なった場合に得られる γ 線スペクトルで、第8図の0.51 MeV以外の γ 線ピークは1時間の放射化によっても Zr の (n, γ) 反応の影響を無視できないことを示している。

第10図は $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ の重量を変化させることによって得られた酸素の定量のための検量曲線であって、 $7 \times 10^{11} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ の熱中性子線束中で1時間放射化を行なうことにより0.1 mgの酸素の定量が可能であることを示している。

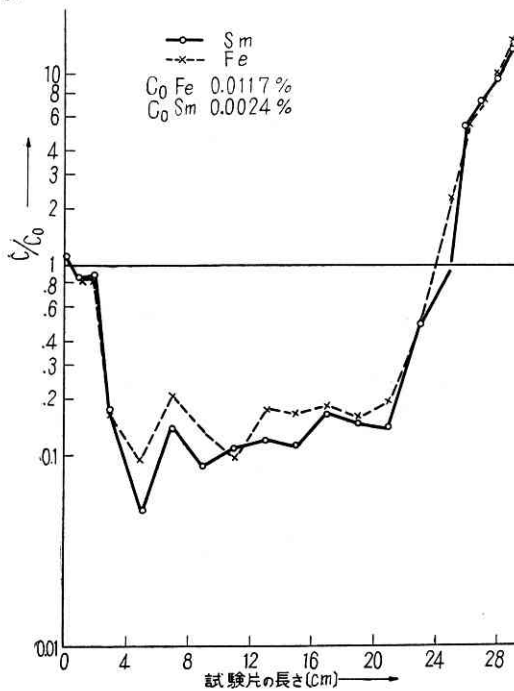
試料としてはこのほか $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$, V_2O_5 , Al_2O_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, スンジボ状 Ti などが用いられたが、大部分の試料では第11図の $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$ の γ 線スペクトルに見られるように ^{18}F 以外の妨害核種の存在は認められなかった。第12図は γ 線スペクトロメータのチャンネルを0.51 MeVに固定して測定した放射能の壊変曲線 (decay curve) であるが、ほとんどの試料では半減期112 min. にきわめてよく一致している。 Al_2O_3 の試料についてはかなり傾斜の異なる曲線が得られているが、 γ 線スペクトルには ^{24}Na の存在が認められ、したがって ^{24}Na の γ 線が NaI クリスタル中でコンプトン散乱を行ない、その相当量が0.51 MeVに固定したチャンネルに入って計数されるためである。

金属中に含有される微量元素の放射化分析はゾーン・リファイニング (zone-refining) によって得られる高純度金属の分析にはとくに有利であることはさきに述べたとおりであるが、筆者らはアルミニウム地金のゾーン・リファイニングについて放射化分析を応用した研究を行なっている。

純度99.99%のアルミニウム地金にそれぞれ Sb, Ga, Sc, Sm, Fe などの微量を合金させた一連の2元系合金の試料をつくり、高周波誘導加熱および電子衝撃によるゾーン・メルティングを行なった後、試験片の各部分からおおよそ100 mg ずつの試料をとって JRR-1 で放射化を行なった。

放射能の測定には RCL 256 チャネル γ 線スペクトロメータおよび Nuclear Data 512 チャネル γ 線スペクトロメータを使用した。

第 13 図はその一例であって、Sm 0.0024%、Fe 0.0117% を含む Al 試料をゾーン・メルトした場合の Sm および Fe の分布曲線を示すものである。この図ではたて軸には Sm および Fe の最初の含有率 C_0 と精製後の含有率 C との比 C/C_0 をとり、よこ軸には試験片の長さを示しておりゾーンの移動は向かって左より右方向に行なわれたものである。帯溶融精製によって Sm は試験片の末端に集中し、精製の結果 Sm および Fe の含有率ははじめの 2/10 程度になっていることが観察される。

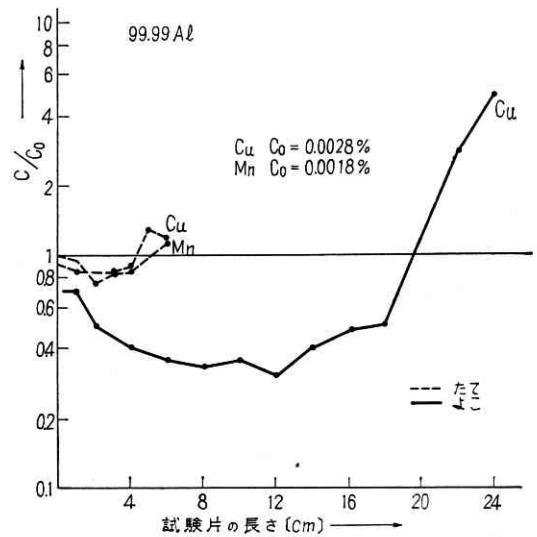


第 13 図 Fe, Sm を含む試験片のゾーン・メルトの結果

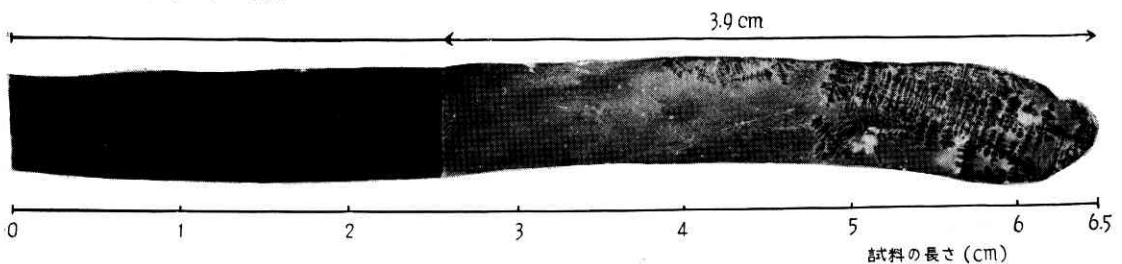
第 14 図は試料の末端部を放射化することによって行なったオートラジオグラフィの結果で、溶融帯の一端が試験片の末端に到達した以後の精製条件の変化によって Sm 含有率が急激に増大していること、末端においては熱伝導の方向性が複雑になるため凝固境界面は直線にならず樹枝状結晶 (dendrite) が成長しはじめることを示している。

第 15 図は純度 99.99% のアルミニウム地金を帯溶融精製した結果を示すもので、放射化分析により不純物の Cu, Mn の分布曲線が得られている。

以上は金属および合金の研究に放射化分析を応用したいくつかの例を示したものにすぎないが、今後日本においてもつぎつぎに原子炉がつくられ、一方ではこのような目的のためにつくられる種々の加速器も設置されるので、各分野での研究にはもちろんのこと生産工程においても放射化分析を応用する機会が増大するものと考えられる。
(1962年2月5日受理)



第 15 図 ゾーン・メルトを行なった 99.99%Al 試料中の不純物の分布曲線



第 14 図 Al-Sm 系試験片末端断面のオートラジオグラフ

正 誤 表

2 号月

3 月号

ページ	段	行	種 別	正	誤
5	左	1	本 文	昭和 36 年	昭和 35 年

ページ	段	行	種 別	正	誤
8	右	7	本 文	バランスド鋼	バランスド鋼
25	〃	22	参考文献	アナログ技術…	アラログ技術…