

(6) 中性子を利用した非破壊分析

即発 γ 線分析装置 (PGA)



PGAは、中性子を物質に当て、その時に発生する γ 線のエネルギースペクトルを測定することで、構成原子の分析を行う装置です。農作物は土壌から元素を取り込みます。農作物の微量分析を行なうことで土壌の特性が判り、これから農作物の産地同定もできます。

中性子光学素子の元素分析

利用者 ○今瀬肇¹、広田克也²、佐藤広海²

所属 ¹茨城県企画部、²(株)日本中性子光学

1. はじめに

中性子光学素子は今後の中性子実験を行うための装置として重要な役割をもっている。その中でも物質レンズなどの集光デバイスは、サンプル上流部の中性子ビーム軸上に設置されるために、レンズそのものによる中性子の吸収及びそれに伴って発生するガンマ線などが中性子測定の精度を決める上で影響を与える。これまでの研究により、中性子光学素子が大きなガンマ線発生源とはならないことがわかっているが、光学素子に含まれる微量元素を把握しておくことは、単にレンズの透過率などの性能評価するにとどまらず、今後の中性子ビームを用いた精密測定を進める上で重要であると考えられる。

本測定においては中性子物質レンズとして仕様が想定されているフッ素樹脂（商品名：CYTOP）を用いて作製した、マイクロプリズムフィルム（図1）に対して中性子即発ガンマ線分析を行い、物質レンズ中に含まれる微量元素の測定を行う。

2. 実験方法

マイクロプリズムシートを10枚、及び30枚重ねた条件で中性子ビームを照射し、発生する即発ガンマ線をGe半導体検出器で測定し、マイクロプリズムシートに含まれる微量元素を確認した。

3. 実験結果

得られた測定スペクトルからは、マイクロプリズムの構成要素である、炭素、酸素、フッ素以外にも水素及び塩素が測定された。水素及び塩素は10ppmから最大でも30ppm程度の量であった。測定試料を過熱乾燥させて試料に含まれる水分量を測定したが、非常にわずかな水分量であることが確認され、このマイクロプリズムは水分を吸着しにくい材質であることが確認された。

4. まとめ

本測定において検出された元素である、水素は中性子を散乱させる要因になりうるものであり、中性子物質レンズを作製する素材として水素含有物質は適さない材料である。

本測定により、今回使用したCYTOPで作製されるマイクロプリズムシートは、非常にわずかな水素が含まれるものの、実用上は全く問題の無い量であり、中性子物質レンズとして非常に理想的な素材であることが確認できた。



図1 マイクロプリズムフィルム

光ファイバー素子の元素分析

利用者 ○今瀬肇¹、渡辺裕夫²、久保謙哉³、酒井陽一⁴、杉原寛⁵、渡辺清明⁵

所属 ¹茨城県企画部、²サンゴバン株式会社、³国際基督教大学、⁴大同工業大学、⁵株式会社ワイヤードジャパン

1. はじめに

申請者らは、新規のアイデアに基づく中性子計測用ファイバー素子の開発を行っている。本素子は、ファイバーの先端に発光体としてホウ素とシンチレータの混合物を付着させたものである。開発には、発光体中のホウ素含有量及びホウ素を含む粒子の粒径及び凝集状態の把握と、実際に中性子ビームを用いた実証実験が不可欠であり、これらの確認を行うために即発 γ 線分析で実験を行う。

2. 実験方法

5/28から1日間、PGA装置を用いた実験を行った。実験では以下の3種類の測定素子を調製し、中性子検出特性を実測するとともに発光源となるホウ素の即発 γ 線測定を行った。

1) Fiber

ガラスファイバーのテフロンコーティングを剥ぎとり遮光しただけの素子（対照試料）

2) Fiber + Csl

ガラスファイバーのテフロンコーティングを剥ぎとり結晶シンチレータであるCslを添付した素子（ γ 線検出性の試験）

3) Fiber + B + Csl

ガラスファイバーのテフロンコーティングを剥ぎとり結晶シンチレータであるCslと中性子捕獲反応で α 線等を放出するホウ素を添付した素子（中性子線検出性の試験）

さらに、アモルファス・テフロンを混合する、大きな結晶のままのCslを用いるなどの素子を調製し同様に測定を行った。

3. 実験結果

上記の実験の結果、素子3)については十分な量のBピークを即発 γ 線測定により観測したが、いずれも中性子あるいは γ 線によるフォトマル部への導波は明瞭には確認できなかった（素子3でテフロン混合のみ若干スペクトルに相違が見られた）。

4. まとめ

本課題は、下期も継続して実施する。中性子計測用ファイバー素子試作品が下期の期間中に完成する予定であり、開発が間に合えば第7サイクルで、即発 γ 線分析装置による試験を行いたい。その際、素子試作品中のホウ素含有量及びホウ素を含む粒子の粒径及び凝集状態をドップラー広がり法で確認を行うとともに、試作品による中性子計測を試みたい。

光ファイバー素子の元素分析

利用者 ○今瀬肇¹、渡辺裕夫²、久保謙哉³、酒井陽一⁴、杉原寛⁵、渡辺清明⁵

所属 1茨城県企画部、2サンゴバン株式会社、3国際基督教大学、4大同工業大学、
5株式会社ワイヤードジャパン

1. はじめに

上期に引き続き、申請者らは、新規のアイデアに基づく中性子計測用ファイバー素子の開発に関連した課題の実施を行った。本素子は、ファイバーの先端側面に発光体としてシンチレータを付着させたものである。開発には、実際に中性子ビームを用いた実証実験が不可欠であり、これらの確認を行うために即発 γ 線分析で実験を行う。

2. 実験方法

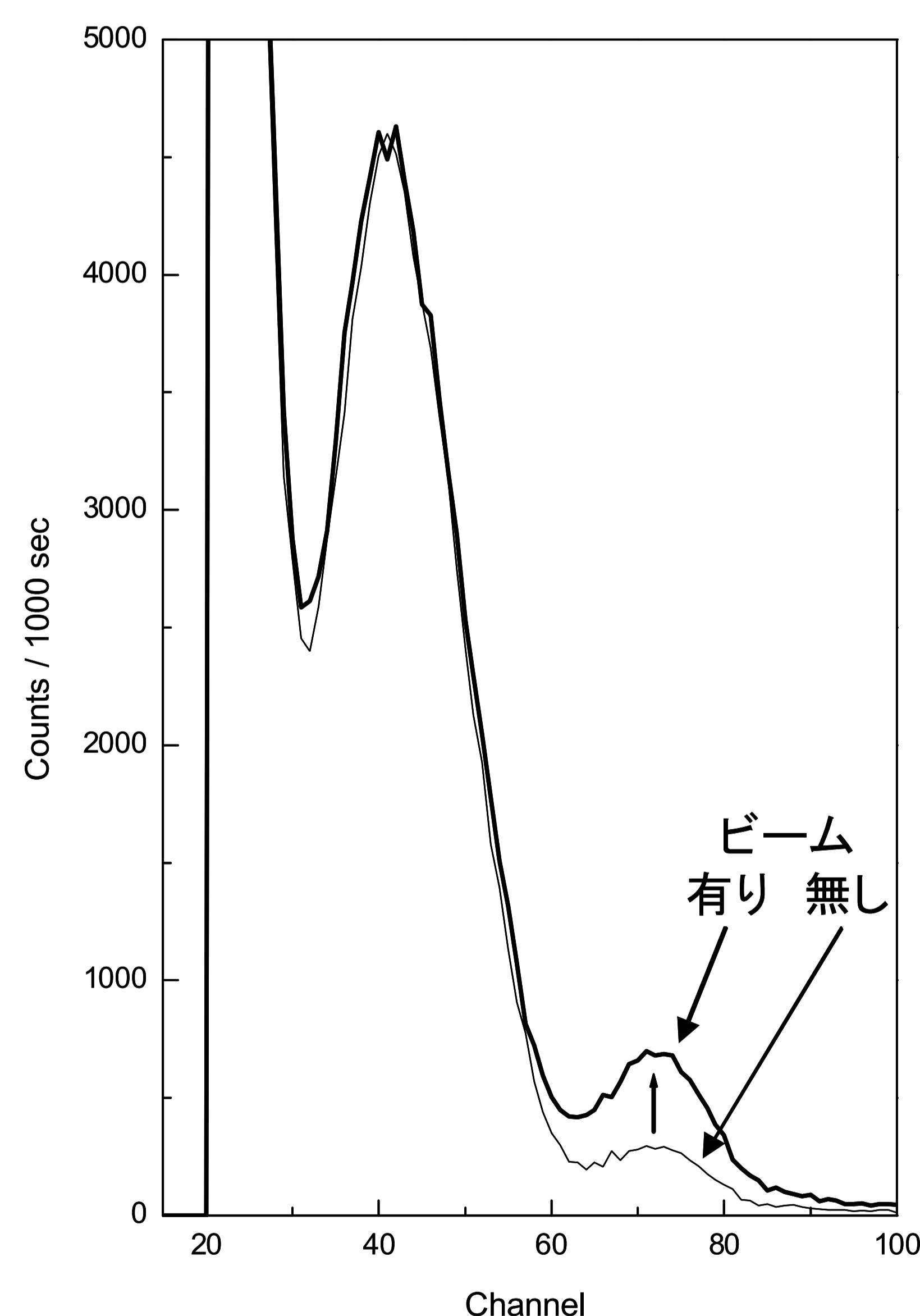
11/18から1日間、即発 γ 線分析装置を用いた実験を行った。実験では、上期の実験と比較してガラスファイバー検出器の発光層をBGO結晶粒とし構造を単純化した。また、照射線源はアルミ箔からの中性子照射にともなう即発 γ 線及び改変 γ 線を利用した。即発 γ 線及び改変 γ 線は、通常PGA装置で確認した。ガラスファイバー検出器とその測定回路をPGA装置に設置し、正常に測定回路が作動していることを確認した後、光電子増倍管、ガラスファイバー、等の遮光及び雑音低減化を図り、当初5000 cpsであったblank時の総計計数率を200 cpsまで低減させた。

3. 実験結果

上記の実験における遮光及び雑音低減化の結果、上期の実験では明確ではなかった中性子照射に由来する事象を測定波高スペクトル中に確認することが出来た。図にそのスペクトルを示す。

4. まとめ

本課題は、来年度も継続を希望する。今年度中には中性子計測用ファイバー素子試作品が完成する予定であり、来年度以降即発 γ 線分析装置による試験を行いたい。



側面光入射型検出器による
中性子照射起因事象の観測

材料系及び生物系組成標準物質中の 元素の非破壊分析

利用者 ○黒岩貴芳、成川知弘、三浦勉
所属 (独) 産業技術総合研究所

1. はじめに

即発 γ 線分析法(以下、PGA)は、%オーダーの主成分元素や、微量の水素を非破壊的に定量可能なユニークな分析法である。この特性を生かして生物試料、炭化ケイ素、窒化ケイ素等の難溶解性のセラミック中のけい素、炭素、窒素等の非金属系主成分元素の定量の定量を試みる。また、正確な定量値を得るためには中性子ビームの変動を補正する内標準法の適用等、分析法の精密化を行った上で、重量分析法等による結果と比較を行い、即発 γ 線分析法の評価を行うことを目的とする。

2. 実験方法

(1) 生物系標準物質

タラ、メカジキ、カキ(NIST-SRM1566b)、サメ(NRCC-DORM2)等生物試料の試料粉末200~300 mgをFEPフィルムに封入し、照射試料とした。JRR-3Mの中性子ビームを3000~5000秒間照射し、即発 γ 線スペクトルを測定した。

(2) 材料系標準物質

窒化けい素セラミックス粉末(日本セラミックス協会製JCRM003)、約300 mgをPFAバイアル(容量: 1.5 mL)に秤量し、内標準元素としてCdを50 μ g程度、添加標準として、高純度金属けい素(表示値: 99.99%) 100~300 mg程度を加えたよく混合した。PFAバイアルをFEPフィルムに封入し、JRR-3Mの中性子ビームを7000~30000秒間照射し、即発 γ 線スペクトルを測定した。

3. 実験結果

(1) 生物系標準物質

即発 γ 線スペクトルからNa, K, Cl, S, Nに起因する γ 線ピークを同定した。しかしながら、照射時間3000~5000秒ではカキ(NIST-SRM1566b)において正味のピーク強度が数百から数千カウントであり、計数値に起因する相対不確かさが6%~11%に達することが明らかになった。より正確な結果を得るためには試料量の増加や、中性子ビーム照射の長時間化、望ましくは80000秒程度の測定が必要であり、マシンタイム配分から現実的ではないため、生物系試料の適用は今後の課題とすることとした。今後、生物系試料中の上記元素のPGAを行う際には、より正確な結果を得るために、試料量の増加や高純度物質を用いた比較標準の適用、また、試料量の増加は即発 γ 線の自己吸収も増加させることから、合わせて適切な自己吸収補正方法を検討する必要がある。

(2) 材料系標準物質

Cd内標準併用-標準添加法により、窒化けい素セラミックスJCRM003中のけい素を定量した。定量には ^{29}Si の1273 keV、2092 keV、3539 keV即発ガンマ線を用いた。

^{29}Si : 3539 keV即発 γ 線には、 ^{15}N が放出する3532 keV即発 γ 線が近接ピークとして存在するので、けい素を含有しない高純度尿素の即発 γ 線スペクトルから求めた γ 線計数率比13532 keV/1884 keVを用いて、その寄与を補正した。定量値を以下に示す。

けい素定量値は、不確かさの範囲内で重量分析法に基づく認証値と一致していることが確認できた。しかしながら、PGAによる結果は相対的に不確かさが大きく、この不確かさを可能な限り低減することを行う必要がある。今回、内標準としてはCdを用いたが、Cdとけい素は反応断面積に大きな差(Cd: 2520 barn, Si: 0.172 barn)があるため、内標準としては不適切な可能性がある。今後、内標準は、コーディネーターの海老原教授の助言に従い、Ti(6.08 barn)を用いることとし、また計数率に起因する不確かさを低減するために可能な限り長時間の測定を行い、より不確かさの小さい定量値が得られるように引き続き検討を行うことにしたい。

4. まとめ

生物系、材料系組成標準物質の主成分元素を定量するためにPGAを行った。生物系標準物質はピークが確認できたものの、現状では感度が不十分であることがわかった。材料系標準物質である窒化けい素中のけい素を内標準併用-標準添加法により定量し、不確かさの範囲内で重量分析法に基づく認証値と一致した値を得ることができた。今後は、より正確な手法とすべく内標準の変更、長時間測定を行うこととする。

JCRM003分析結果

γ 線	Si, % (g/g)	u
1273 keV	59.16	1.71
2092 keV	59.72	1.88
3539 keV	58.54	1.36
	Si, % (g/g)	U(k=2)
Mean	59.14	3.32
認証値	59.55	0.10

材料系及び生物系組成標準物質中の元素の非破壊分析

利用者 ○黒岩貴芳、成川知弘、三浦勉

所属 (独) 産業技術総合研究所

1. はじめに

即発 γ 線分析法（以下、PGA）は、%オーダーの主成分元素や、微量の水素を非破壊的に定量することが可能なユニークな分析法である。PGAの応用としては、炭化けい素、窒化けい素等の難溶解性セラミック中のけい素、炭素、窒素等の非金属系主成分元素の定量に応用することが有用であると考えられる。しかしながら、これらの元素の正確な定量を行うためには中性子ビームの変動を補正する内標準法の適用等、分析法の精密化を行うことが欠かせない。本課題の目的としては、PGAによる定量値を信頼性の高い重量分析法等の一次標準測定法による定量値と比較することで、即発 γ 線分析法の評価を行うことである。18年度トライアルユース下期では、内部標準元素としてTiを用いた比較法により炭化けい素セラミックス中のけい素の定量を行い、その結果を評価した。

2. 実験方法

(1) 照射試料の調製

炭化けい素セラミックス粉末（産業技術総合研究所認証標準物質NMIJ CRM 8002-a）、約300 mgをFEPフィルムで作成した試料容器(約2cm×2cm)に秤量し、内標準として高純度酸化チタン（粉末、純度表示値：99.99%）をTiとして40から60mg程度添加した。FEP製試料容器を溶封し、照射試料とした。比較標準試料として、高純度金属けい素（表示値：99.99%）300 mg、高純度酸化チタン100mgをFEP製試料容器に秤量し、同様に溶封して作成した。作成した照射試料にJRR-3M熱中性子ビームを約10000秒間照射し、即発 γ 線スペクトルを測定した。

3. 実験結果

けい素定量に先立ち、Tiの放出した数本の即発 γ 線の計数率とIAEAが公開している1)核データを用いて簡易的な効率曲線を作成し、同一の系で作成された効率曲線2)と比較したところ若干低エネルギー領域から高エネルギー領域に至る傾きが異なる傾向が確認された。このことから、PGAにおいては即発 γ 線の試料自身による自己吸収もしくは遮蔽等の影響が避けられないことが予想される。

Ti内標準併用比較法により、炭化けい素セラミックスNMIJ CRM 8002-a中のけい素を定量した。定量には29Siの1273 keV、2092 keV即発ガンマ線を用いた。29Siには3539 keVが存在するが、内標準元素のTiから放出される3534 keV即発 γ 線が近接し、この影響を補正するために用いる核データの不確かさが大きいため、結果的に29Si 3539 keV即発 γ 線ピーク計数率の不確かさが大きくなり、定量には使用できなかった。今後、高純度Tiのみの即発 γ 線スペクトルを少なくとも3万秒程度測定し、補正計算に用いることにしたい。けい素定量結果を以下に示す。

けい素定量値は、不確かさの範囲内で重量分析法に基づく認証値と一致していることが確認できた。しかしながら、傾向として高めの値が得られることがわかった。またPGAによる結果は相対的に不確かさが大きいことは否めない。これらの傾向を改善するためには標準添加法の適用とともに長時間の測定が必要と考えられる。

NMIJ CRM 8002-a	分析結果	
γ 線	Si, % (g/g)	u
SiC-A	69.19	1.5
SiC-B	69.00	1.4
	Si, % (g/g)	$U(k=2)$
Mean	69.10	2.9
認証値	68.01	0.46

4. まとめ

材料系組成標準物質中主成分元素のけい素を定量するためにPGAを行った。炭化けい素中のけい素を内標準併用-比較法により定量し、不確かさの範囲内で重量分析法に基づく認証値と一致した値を得ることができた。

参考

- 1) Database for Prompt Gamma-ray Neutron Activation Analysis, <http://www-nds.iaea.org/pgaa/>.
- 2) S. Raman *et al.* NIM, 454(2-3), 389-402, 2000.

遺棄化学兵器中に含まれる窒素・砒素系化合物の即発ガンマ線分析

利用者 ○西原 善明、末澤宏樹、上本龍二、永野章、坂根仁

所属 住重試験検査株式会社

はじめに

JRR-3Mに設置された即発ガンマ線分析装置を用いて、遺棄化学兵器に含まれる爆薬と化学物質を模擬した試料の成分分析を行った。本実験は即発ガンマ線分析の技術導入と、遺棄化学兵器の迅速な分析システム構築に必要な測定条件を見いだすことを目的とする

実験材料と方法

実験はJRR-3に設置されている中性子導管施設PGA装置を用いて行った。中性子ビーム上に試料を設置し、中性子捕獲反応により試料から発生した即発ガンマ線を約30cm程度離れた位置にある検出系で測定した。検出系はゲルマニウム検出器とBGO検出器で構成されており、シングルス測定の際に、即発ガンマ線測定において問題となるバックグラウンドガンマ線成分の影響を低減することができるコンプトン抑止測定やペアスペクトロメータ測定が行える。さらにバックグラウンドガンマ線低減のための工夫として、照射場をガンマ線が発生しにくいテフロン板で囲み、その内部を中性子散乱の少ないヘリウムガスで置換している。また、強力な2.2MeVのガンマ線を発生源となる水素を含まないFEPで試料を包んでいる。模擬試料の作成には、硝酸アンモニウム、ヒ素、メラミン、硫黄、塩化鉛を用いた。これらを混合することで、爆薬と化学剤とほぼ同様の原子数比をもつ試料を作成した。表1に化学兵器の種類とその構成物質を示す。

表1 化学兵器の種類と構成物質

赤弾	ジフェニールシアノアルシン(DC)	(C6H5)2AsCN
黄弾	マスタード(HD) 50% ルイサイト(L) 50%	(C2H4Cl)2S (CHCl=CHAsCl2)
青白弾	ホスゲン(CG) 90% トリクロロアルシン 10%	COCl2 AsCl3
青弾	ホスゲン(CG)	COCl3
茶弾	シアン化水素(AC)	HCN
爆薬	ピクリン酸 RDX TNT TNT80%+ジニトロナフタレン20% テトリル ナフタリン	C6H3N3O7 C6H6N6O6 C16H10N6O12 C10H6N2O4 (O2N)3C6H2-N(CH3)NO2 C10H8

分析対象とした元素は、水素(H)、窒素(N)、硫黄(S)、ヒ素(As)、塩素(Cl)の4種類である。爆薬に関しては、熱中性子に対する検出感度の高いH、Nの即発ガンマ線に着目し、化学剤に関しては種類によって成分比が異なるS、As、Clの即発ガンマ線に着目し、混合比とガンマ線計数率の関係を調べた。

実験結果と考察

・模擬爆薬の即発ガンマ線分析

熱中性子補獲断面積が比較的大きい水素と窒素の成分比を変えた4種類の試料を作製し、即発ガンマ線による分析を行った。結果を図1に示す。横軸は試料中の窒素原子数に対する水素原子数の比(H/N)で、縦軸は窒素の即発ガンマ線(1.85MeV, 4.51MeV, 10.83keV)計数に対する水素の即発ガンマ線(2.22MeV)計数比を原子数比の最も小さな試料のデータで規格化したものである。

水素と窒素が起因する即発ガンマ線が相互で妨害することなく同時に検出できることを確認した。そして、試料中に含まれる水素と窒素の原子数比と、水素が起因する2224keVの即発ガンマ線と窒素が起因する1875keV、5369keV、10829keVの計数比が、5%以内でほぼ一致することを確認した。

・模擬化学剤の即発ガンマ線分析

水素と窒素からの即発ガンマ線によるコンプトン連続部分に隠れることなく、化学剤に含まれるのと同程度の割合のヒ素、硫黄、塩素について検出することができた。しかし、ホスゲン(COCl2)とトリクロロアルシン(AsCl3)からなる青白弾を模擬した試料については、塩素からの即発ガンマ線によるコンプトン成分にヒ素の低エネルギーガンマ線が埋もれて検出できなかった。

まとめ

熱中性子を使って、遺棄化学兵器を短時間で探査することが可能であることがわかった。実際の測定では、発生させた速中性子を減速剤あるいは外殻を構成する鉄中で熱化することで、爆薬及び化学剤の探査をすることになると思われる。その際、鉄からの即発ガンマ線が強力なバックグラウンドとなり、測定を困難にすると思定される。今後は、パルス中性子による測定により、鉄からのバックグラウンドガンマ線を弁別する測定を行う予定である。

今回は、即発ガンマ線分析装置の使用法と、使用時の注意点を理解することができた。

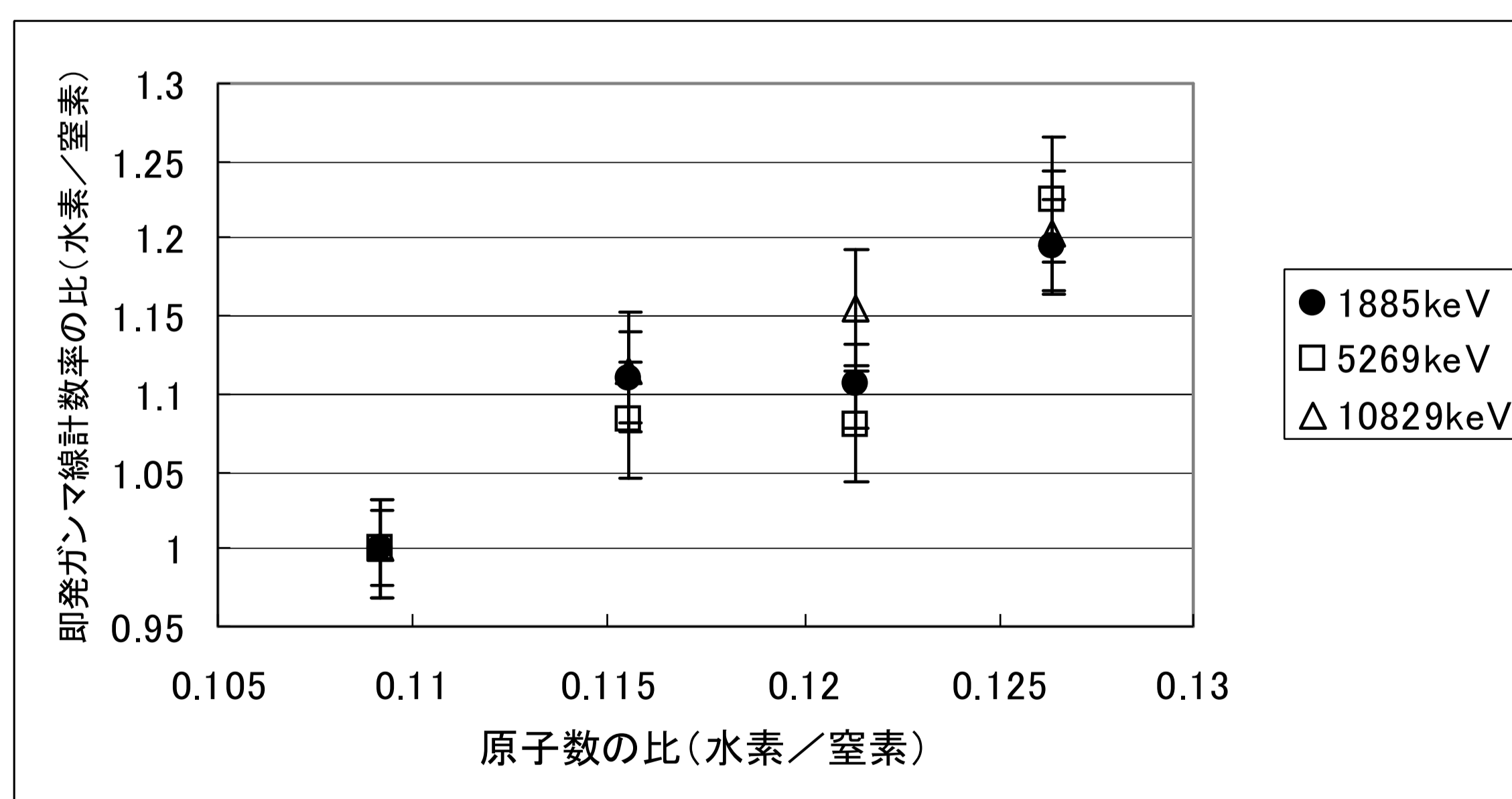


図1 模擬試料に含まれる窒素と水素の原子数比と即発ガンマ線計数比の関係

爆発物検出システム構築のための窒素系化合物の即発ガンマ線分析

利用者 ○坂根仁、永野章、山口将也、西原善明

所属 住重試験検査株式会社

1. はじめに

諸外国で頻発し、わが国においてもその発生が懸念される爆薬によるテロに対処するため、不特定多数が集合する場所、空港、新幹線などで簡便に使用できる爆薬の超高感度検出装置の開発が求められている。特に中性子を用いた検出装置は、感度が良い点で着目されている。しかし、実用レベルに達している研究ではなく、特に国内では取組が遅れている。上半期では、化学兵器や爆発物を模擬した窒化物に対する熱中性子捕獲反応による即発ガンマ線のデータを取得した。

本実験では、実用時には何らかのケースに入れられた爆薬をリアルタイムで分析することを想定して、鉄板を透過させた場合の中性子の減衰と、鉄からの即発ガンマ線の影響を調べることを目的とした。

2. 実験方法

実験はJRR-3に設置されている即発ガンマ線分析装置を用いて行った。中性子ビーム上に試料を設置し、中性子捕獲反応により試料から発生した即発ガンマ線を約25cm程度離れた位置にある検出系で測定した。検出系はゲルマニウム検出器とBGO 検出器で構成されており、コンプトン抑止測定やペアスペクトロメーター測定が行える。

写真1に測定配置図を示す。鉄板は、鉄からの即発ガンマ線が検出器に直接入らず、そして中性子ビーム上流位置に設置した。



写真1 照射試料と鉄板の配置。

3. 実験結果

熱中性子束は1.3mmの鉄を通過することで約30%減衰し、3.3mmでは鉄からのガンマ線発生量が多すぎて、窒素からのガンマ線を検出できなくなることがわかった。

鉄板の無い場合と、3.3mmの鉄板が有る場合のガンマ線スペクトルを図1、2に示す。

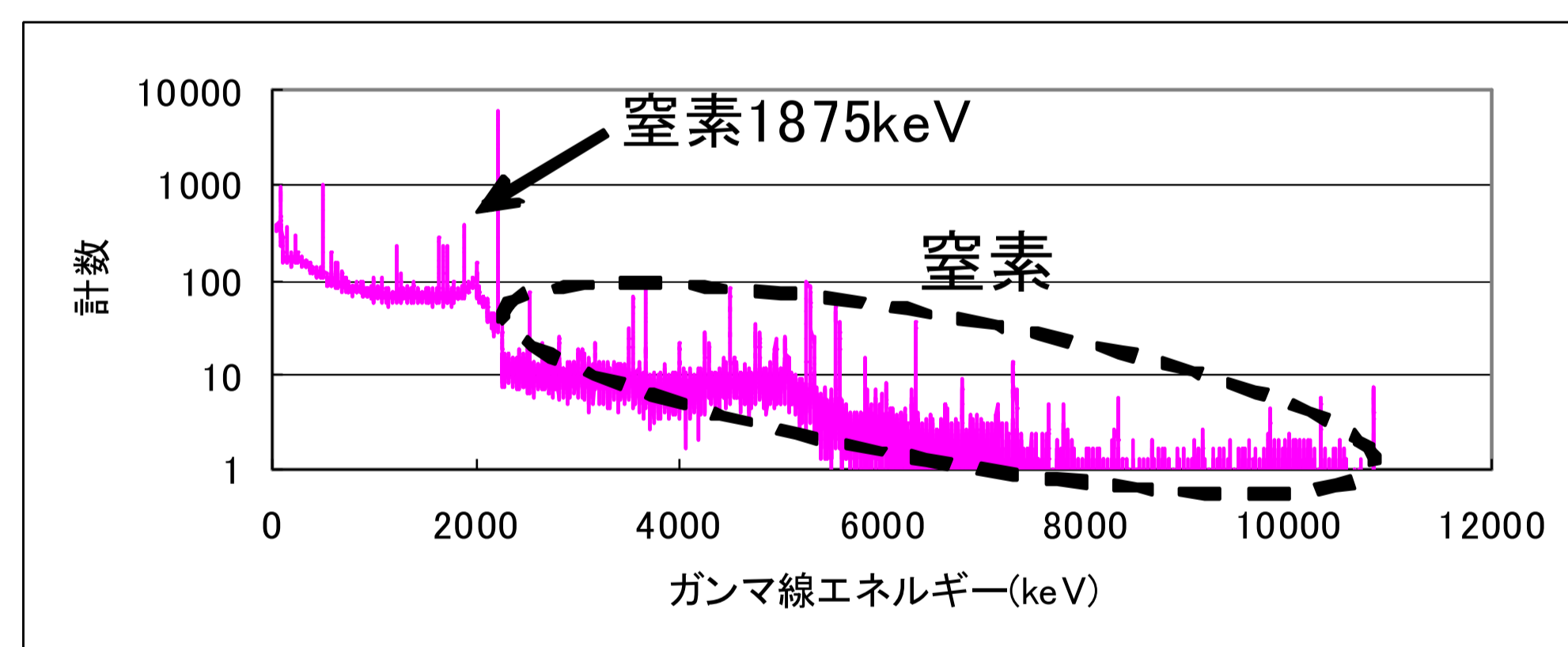


図1 窒化物試料を、鉄板の無い状態で測定した場合の即発ガンマ線スペクトル

4. まとめ

中性子による元素分析を新たな事業展開として取り組みたいと考え、火薬等の窒素系化合物の分析を即発ガンマ線分光によって行うことにした。上半期の実験により熱中性子を使って、遺棄化学兵器を短時間で探査することが可能であることがわかった。実際の測定では、発生させた速中性子を減速剤あるいは外殻を構成する鉄中で熱化することで、爆薬及び化学剤の探査をすることになると思われる。その際、鉄からの即発ガンマ線が強力なバックグラウンドとなり、測定を困難にすることがわかった。今後は、パルス中性子を用いて、鉄からのバックグラウンドガンマ線を弁別する測定を行う予定である。

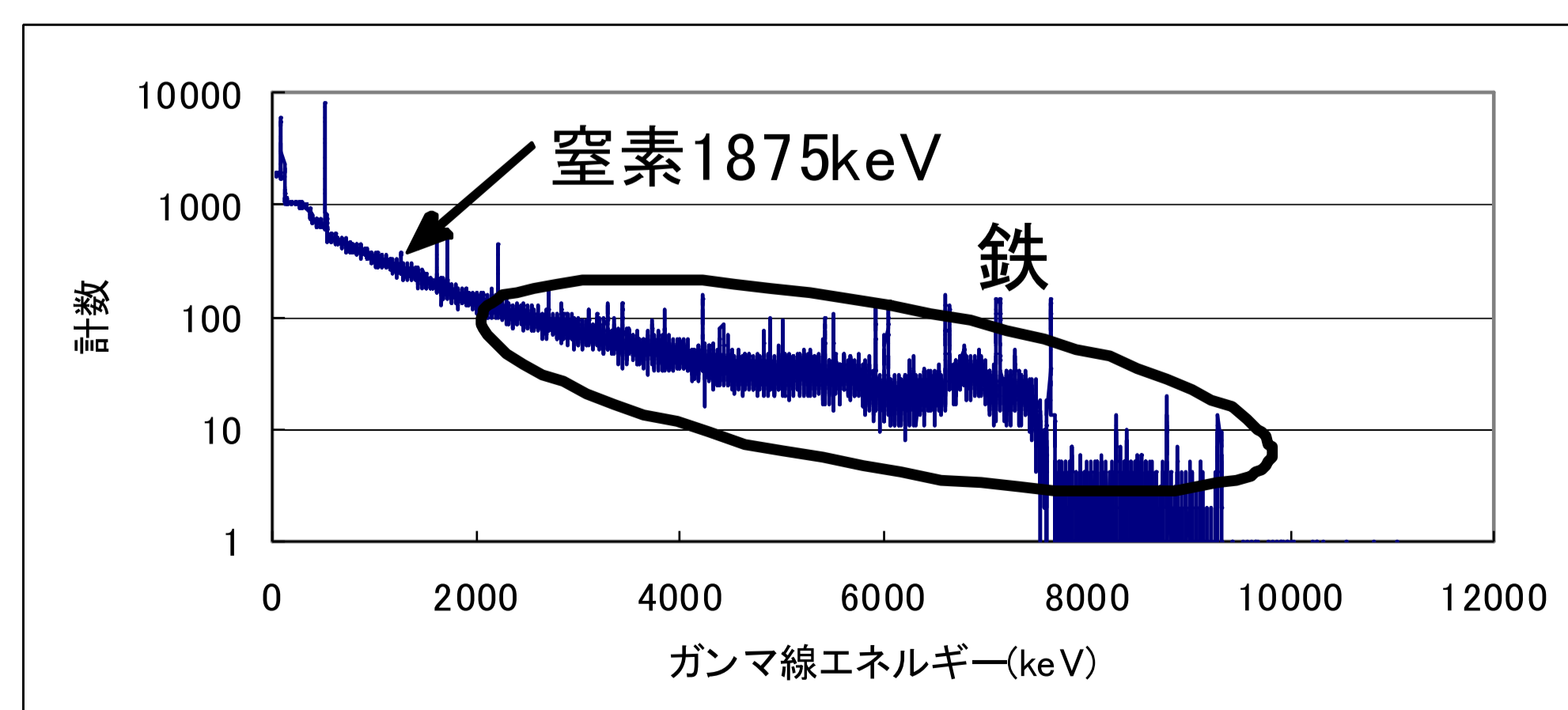


図2 窒化物試料を、鉄板の有る状態で測定した場合の即発ガンマ線スペクトル

コンクリート構造物塩害対策のための コンクリート中塩分濃度の即発ガンマ線分析

利用者 ○坂根仁、永野章、山口将也、西原善明

所属 住重試験検査株式会社

1. はじめに

コンクリート建造物の塩害とは、様々な要因でコンクリート中に混入した塩化物イオン(Cl-)によって構造物中の鋼材が腐食し、その腐食生成物の影響によって鋼材に体積変化が生じ、その結果コンクリートにひび割れ、剥落がおり、部分体力に問題を生じさせる現象を総じたものである。

コンクリート中の塩化物イオンの測定には、一般的には電位差滴定法が用いられている。しかし、試料調整・分析に手間がかかり、分析コストが高い。本実験は、試料調整が比較的容易で、短時間で分析が行える即発ガンマ線分析を、コンクリート中の塩素イオンの測定に適用することを目的とする。その一例として、海岸沿いにあるコンクリート中に含まれるセメント中の塩分濃度の測定を行った。

2. 実験方法

実験はJRR-3 に設置されている即発ガンマ線分析装置を用いて行った。セメント中の塩素濃度を決定するのに用いる検量線を作成する為に、セメントに任意量の塩化アンモニウムを0.1%~10%の範囲で混合させた試料を作成した。中性子ビーム照射後、塩素とカルシウムから放出される即発ガンマ線の計数比を測定し、塩素濃度との相関を調べた。

コンクリート試料は、満潮時には海面下になる箇所と、海岸沿いにさらされていた箇所のコンクリートをコア抜きし、成形した。写真1は後者のコンクリート試料採取風景、写真2はコア抜きしたコンクリート試料である。表面から約5cmの位置に腐食した鉄筋が存在した。コンクリート試料を中性子照射し、塩素とカルシウムから放出された即発ガンマ線の計数比から、塩素イオン濃度を決定した。

3. 実験結果

① 検量線の作成

セメント中の塩素イオン濃度と塩素とカルシウムからの即発ガンマ線計数率比の関係を調べた。

図1に塩素イオン濃度とガンマ線計数比から決定した塩素とカルシウムの重量比の関係を示す。塩素イオン濃度0~8%の間で良い相関が有ることを確認した。0.1%程度までは検出可能であった。

② コンクリート中に含まれる塩素イオン濃度測定。

海沿いにあり、海風にさらされたコンクリート中の表面から鉄筋近傍まで至る塩分濃度を調べた。海岸沿いに放置されていたからコンクリートの塩分イオン濃度分布を表面から10cm程度まで調べた。

表面から約5cmの位置に腐食した鉄筋が存在した。測定結果を図2に示す。深さ30mmから塩素が検出され、40mm位置を最大にして、それ以降は減少した(黒丸)。腐食していた鉄筋近傍の塩素イオン濃度は約2.5wt%であった。深さ70mmのデータが全体の傾向からはずれていたため、試料の向きを変えて、数回測定した(白丸)が、統計誤差5%の範囲でほぼ一致した。

まとめ

当社では、これまでに軽元素に対する荷電粒子放射化分析やPIXEなどの分析事業を行ってきたが、多種多様なニーズに応じるために、中性子による分析を新たな事業展開として取り組みたいと考えている。そこで、コンクリート中の塩分濃度の測定を即発ガンマ線分析によって行い、適応が可能であることがわかった。今後は、オンサイト分析システムを構築する為に、パルス照射での実験を行いたいと考えている。



写真1 コンクリート試料採取風景



写真2 コア抜きしたコンクリート試料

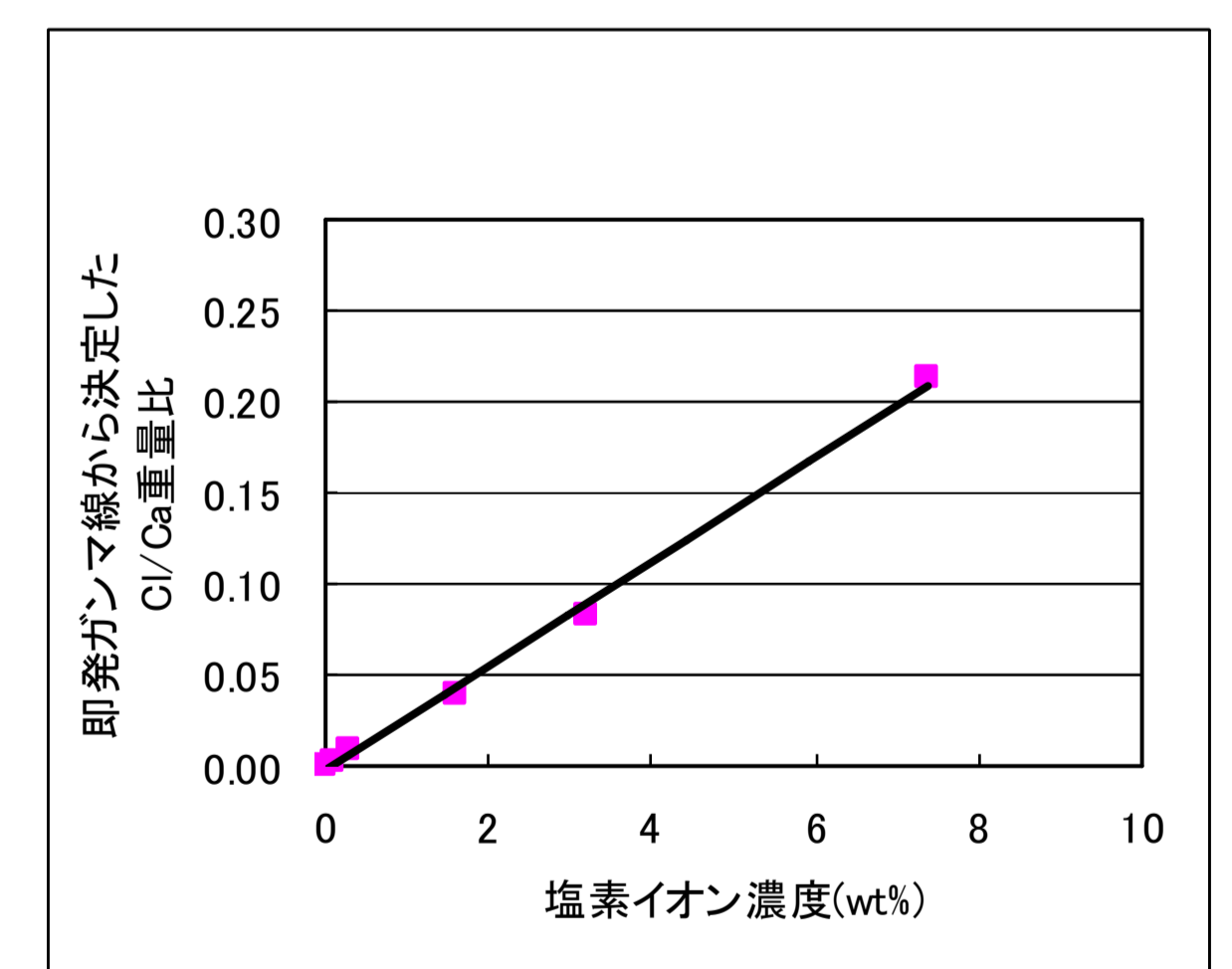


図1 コンクリート中に含まれる塩分濃度とCa/Clの即発ガンマ線計数率比の関係。

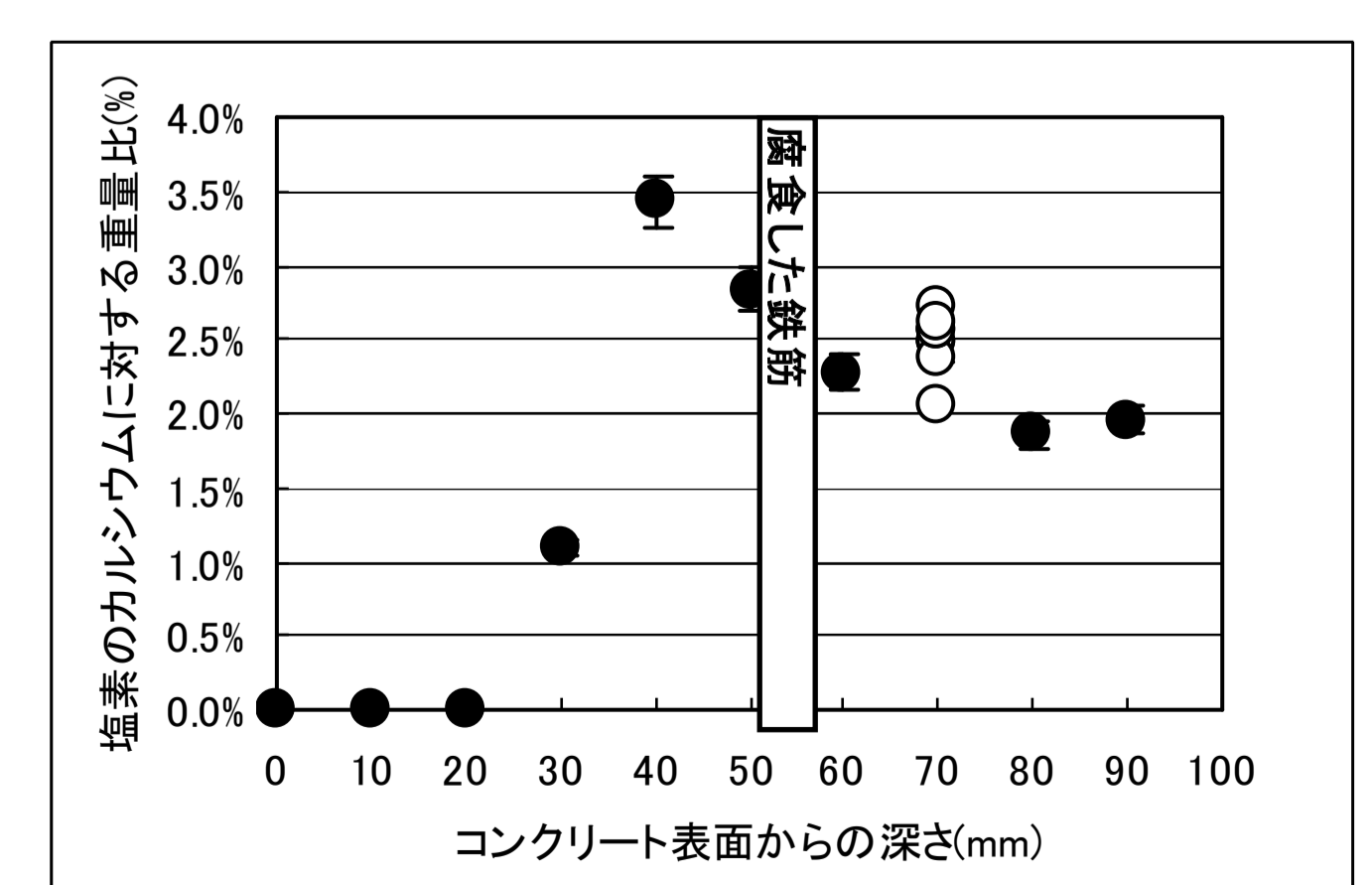


図2 コンクリート中に含まれる塩分濃度の深さ方向分布。

コンクリート中に含まれる塩素の 非破壊検査方法の開発

利用者 ○坂根 仁¹、氏家 勲²

所属 ¹住重試験検査株式会社、²愛媛大学

実験内容と結果

① 新たに組み込まれたTOF装置を用いて、コンクリート中の特定深さに存在する塩化物イオンの測定手法開発を目的とした予備実験を行った。写真1は、2次元測定装置と組み合わせて設置したTOF装置である。図1は設置した試料の断面図である。中性子チョッパーのスリットを中性子が通過した時点から、試料の各位置に到達する飛行時間が異なる事を利用して、塩化アンモニウム中の塩素から発生した即発ガンマ線のための弁別を試みた。



写真1 TOF装置

図2はエネルギーと時間情報を含んだ2次元測定ウィンドウである。横軸がガンマ線エネルギー(0~2MeV)で、縦軸が時間(0~5ms)を意味する。

横にはしる濃いラインは、モルタルと塩化アンモニウムが存在する位置と思われる。

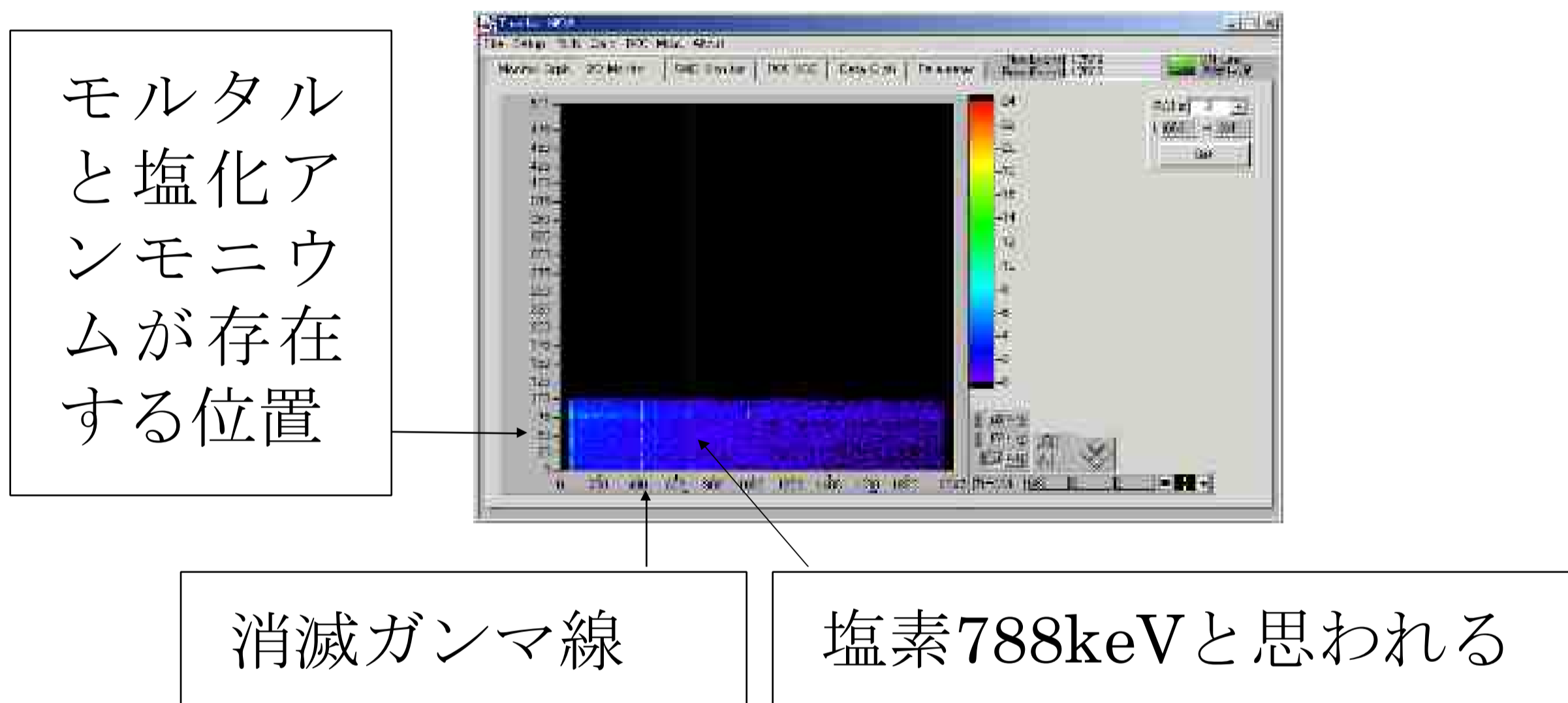


図2 即発ガンマ線のTOF測定による2次元分布

塩化アンモニウム試料の厚みが2mmであるのに対して、この時間幅は30cm程度の厚みに相当する。原因として、①元々の中性子スペクトルのエネルギー拡がりがあること、②物質中での散乱が多く時間情報が非常に曖昧になることが考えられる。

以上に関しては、克服すべく現在検討中である。

② 中性子ビームがモルタル中において、どの程度の深さまで到達できるのかを調べた。厚みを変化させたモルタルを通過した中性子が、入射側とは反対に取り付けた塩化アンモニウムと反応し、そこで発生した塩素からの即発ガンマ線を測定した。モルタルが無いときのガンマ線計数率を基準として、モルタル厚みに対する透過率の変化を図4に示す。

③ 塩素の浸透プロファイル測定を行う為の予備実験として、モルタル試料のコーティング剤の検討を行った。連続ビーム照射で500秒測定した。重量は、すべておおよそ0.25gである。結果を表1に示す。

エポキシ樹脂、フッ素ゴムは塩素が多く、塩素プロファイルを測定するには適していないことがわかった。テフロンシートを溶かすか、テフロン溶液の使用を検討する。

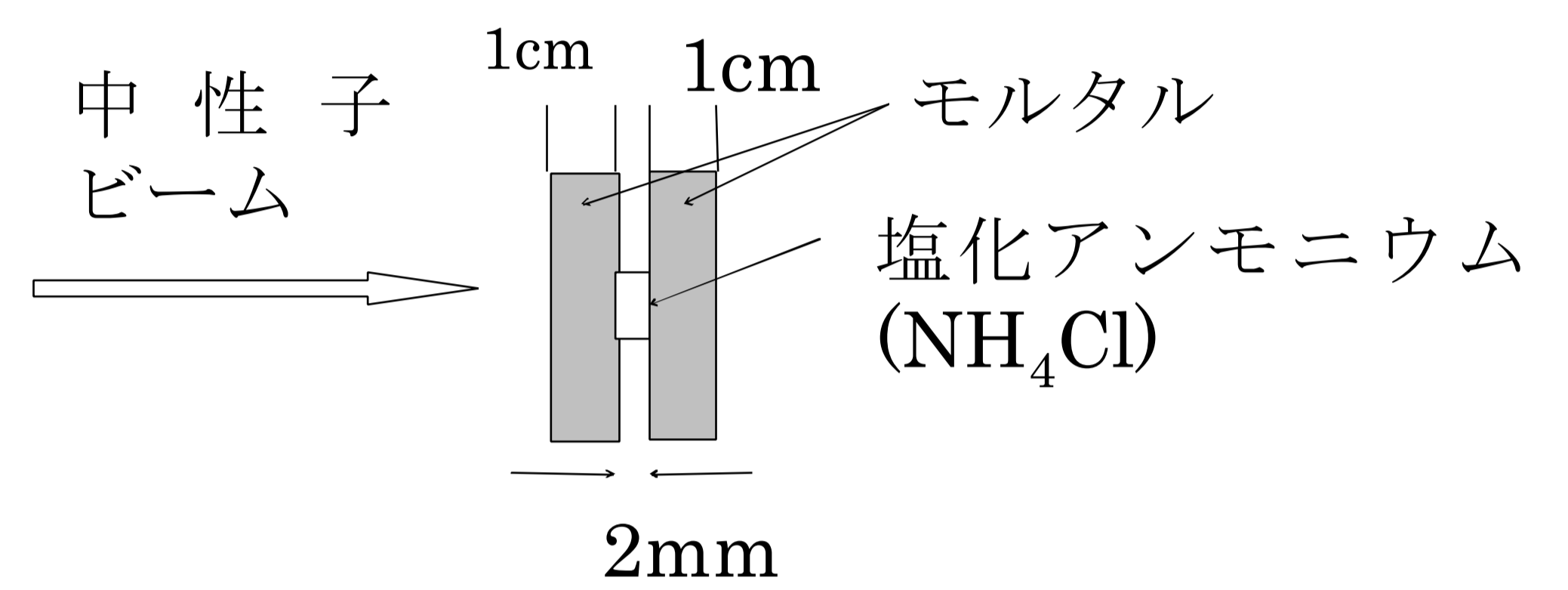


図1 照射試料

塩素788keVのガンマ線のエネルギー領域のみの時間分布を図3に示す。左側がビーム上流側で、右側の塩素が存在する深い位置あたりになると計数が増加している。

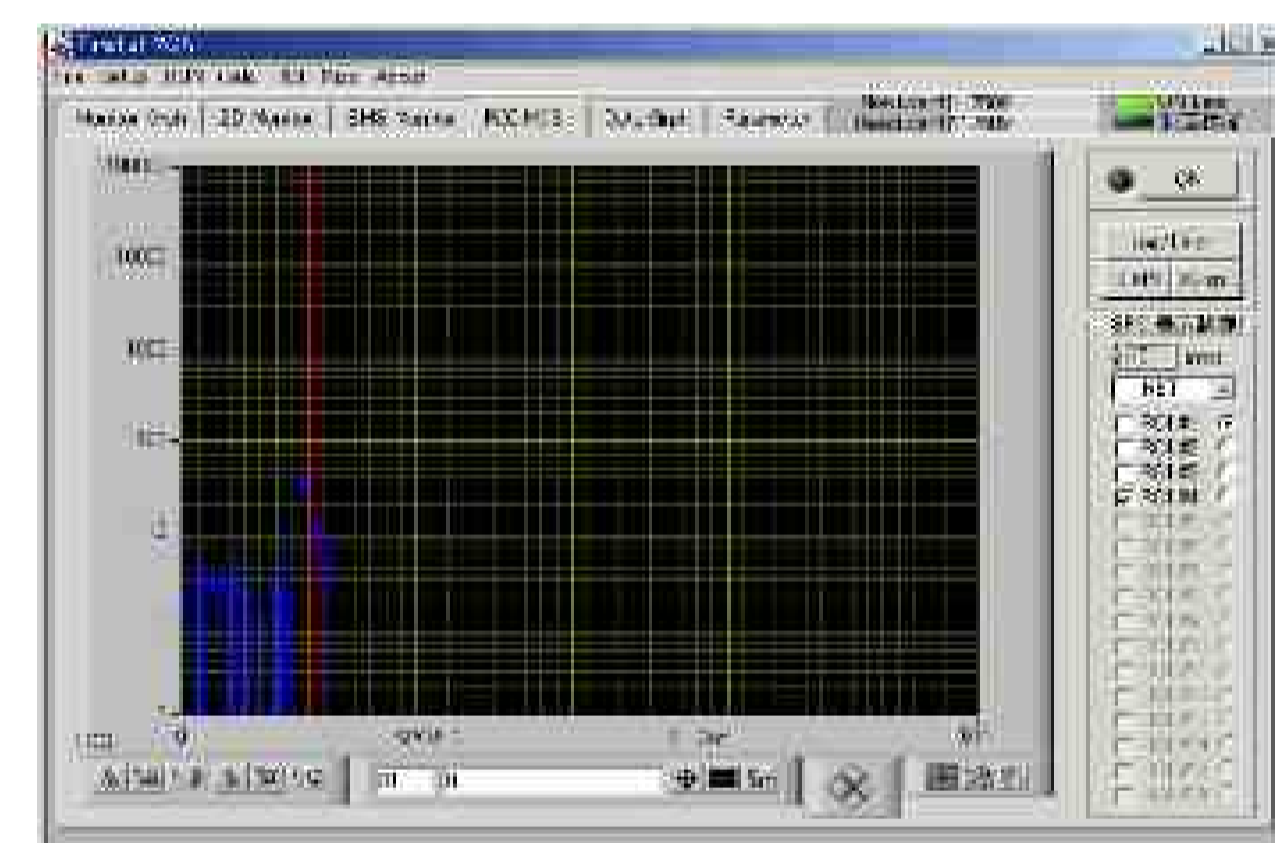


図3 塩素からのガンマ線の時間分布

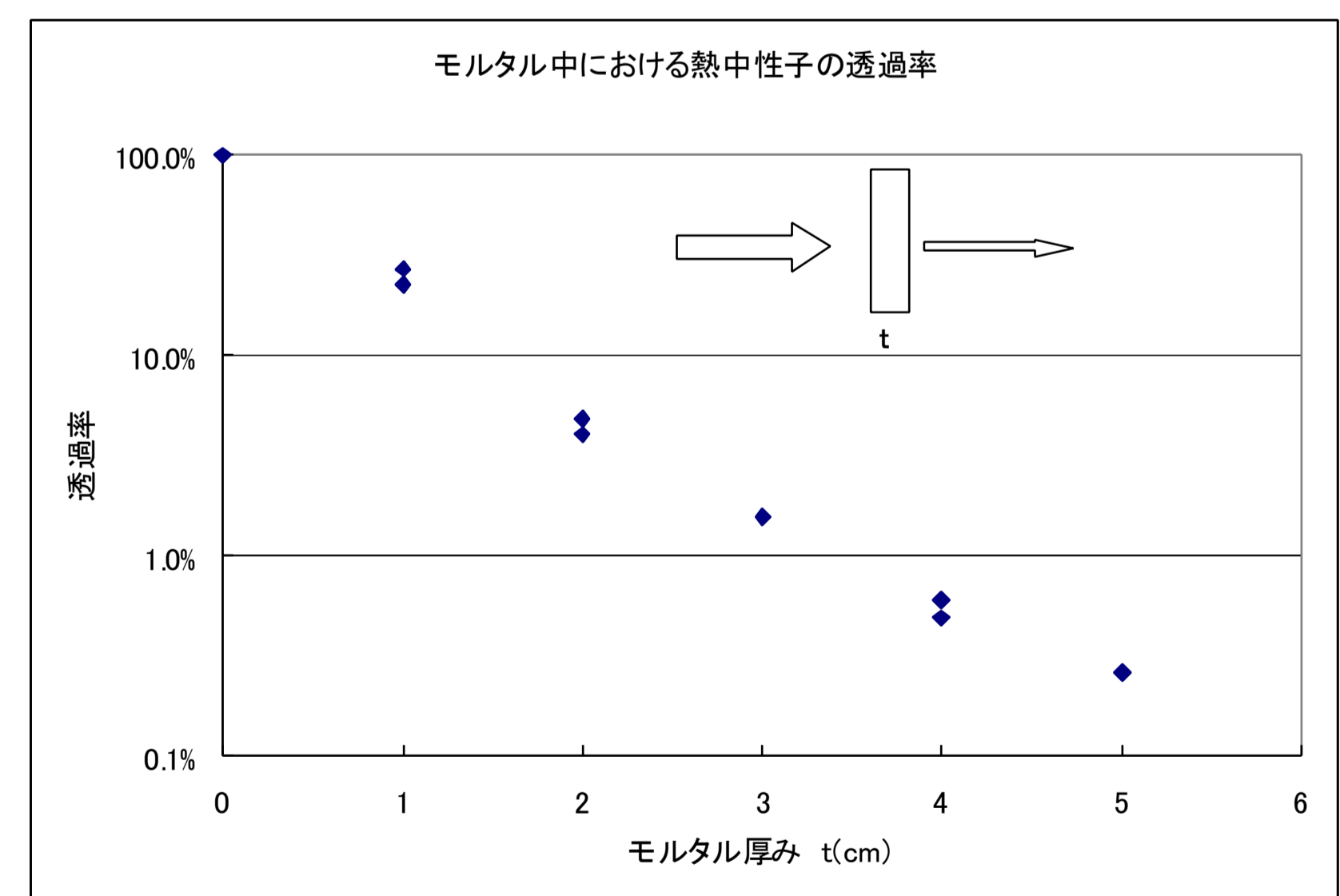


図4 モルタル中の中性子ビーム透過率

表1 コーティング材料から放出されるガンマ線の計数率

試料	塩素(cps)	水素(cps)
エポキシ樹脂	0.8	32
フッ素ゴム(商品名エイトシール)	0.8	5.7
テフロンシート(商品名トヨフロンFEPフィルム)	ND	0.15
バックグラウンド	ND	0.02

コンクリート中における塩化物イオンの浸透プロファイル測定

利用者 ○坂根 仁¹、氏家 勲²、山田耕大²

所属 ¹住重試験検査株式会社、²愛媛大学

1. はじめに

近年、コンクリート構造物における維持管理技術が大変重要になっており、特に重要な技術としてコンクリート構造物の耐久性診断が挙げられる。耐久性診断は外観上でひび割れなどの変状が確認されるより以前に劣化現象の予兆を把握するところに耐久性診断の意義がある。コンクリート構造物の劣化現象の中で最も関心が高いものは塩害による鉄筋腐食であり、凍害や化学的浸食による劣化現象がコンクリートの変質を伴うのに対し、塩害による劣化は腐食ひび割れが生じるまでは、外観観察のみでは劣化の進行を評価できない。コンクリート構造物における塩害では、主に外部からコンクリート中へ侵入した塩化物イオンの影響により不動態被膜が破壊され、鋼材の腐食時期が著しく早まる。従って、鋼材が腐食するまでの塩害の進行を評価するには、鉄筋周辺におけるかぶりコンクリート中の塩化物イオン濃度の分布状況を知る必要がある。塩化物イオンの測定については、コア供試体やドリル穿孔屑を採取して、粉末試料の調整を行った後に電位差滴定法により塩分量を測定する方法が一般的である。この手法はもっとも確実である反面、試料採取や試験に手間と費用を要し、構造物に損傷を与える上に同じ位置で何度も測定できない。

上半期は、即発ガンマ線分析装置に取り付けられた中性子パルスチョッパー装置を用いて、塩化物イオンの深さ方向分布測定の可能性を検討し、現段階の装置で測定できる深さ位置の弁別能力を確認した。その結果、鉄筋が存在する深さ5cm程度までの塩化物イオンの測定は現システムでは困難であることがわかった。表面近傍の塩化物イオン濃度から深部の濃度をある程度推定する必要性を感じ、コンクリート中の塩化物プロファイルの推定を行うための基礎データを取得する事にした。下半期は、同一試料のコンクリートへの塩化物浸透試験を非破壊で行える方法を検討した。

2. 実験方法

測定には、海風にさらされて塩化物イオンが既に浸透したコンクリート体からコア抜きしたコンクリート（写真1）を深さ方向に沿って厚さ5mm程度にスライスした試料（写真2）を使用した。昨年度は、コア抜きした試料から1cm刻みに1g程度のコンクリートを切り出して、各位置での塩化物イオン濃度測定を実施している。

実験は即発ガンマ線測定分析装置に取り付けられた、二次元元素分布測定装置（写真3）を利用して行った。試験体は中性子ビームに対して垂直に取り付けられており、写真の赤矢印の様に垂直方向に移動させる事で、自動測定が可能である。今回は測定時間を考慮して、表面（左側）から1cm刻みに測定した。測定時間は各500秒である。

今回は行うことができなかったが、同一試料を塩水に浸けて浸透させた後、塩化物イオン分布を測定し、終了後はまた塩水に浸けて浸透させるというサイクルを繰り返すことで試験体を破壊することなく、正確な浸透試験ができると考えている。

浸透試験を長期にわたって行う際は、コンクリート表面からの水分蒸発が影響するため、コンクリートを保護する必要がある。即発ガンマ線分析により、適当と思われるコーティング剤の成分分析も行った。



写真1 コア抜きしたコンクリート体。



写真2 スライスしたコンクリート試料。左側がコンクリート体の表面。



写真3 二次元元素分布測定装置。スライスしたコンクリート試料が固定されている。

3. 実験結果

同一試料（写真1）の表面から1cm間隔で切り出した試料を用いる測定方法（破壊測定）で得られた塩化物イオン分布と今回の測定方法（非破壊測定）で得られた結果を図1に示す。絶対値はずれているが、全体の傾向は一致しており、浸透分布の測定を行うには十分な結果が得られた。

コーティング剤の検討を行った。連続ビーム照射で500秒測定した。重量は、すべておおよそ0.25gである。結果を表1に示す。エポキシ樹脂、フッ素ゴムは塩素が多く、塩素プロファイルを測定するには適していないことがわかった。テフロンシートを溶かすか、テフロン溶液の使用を検討する。

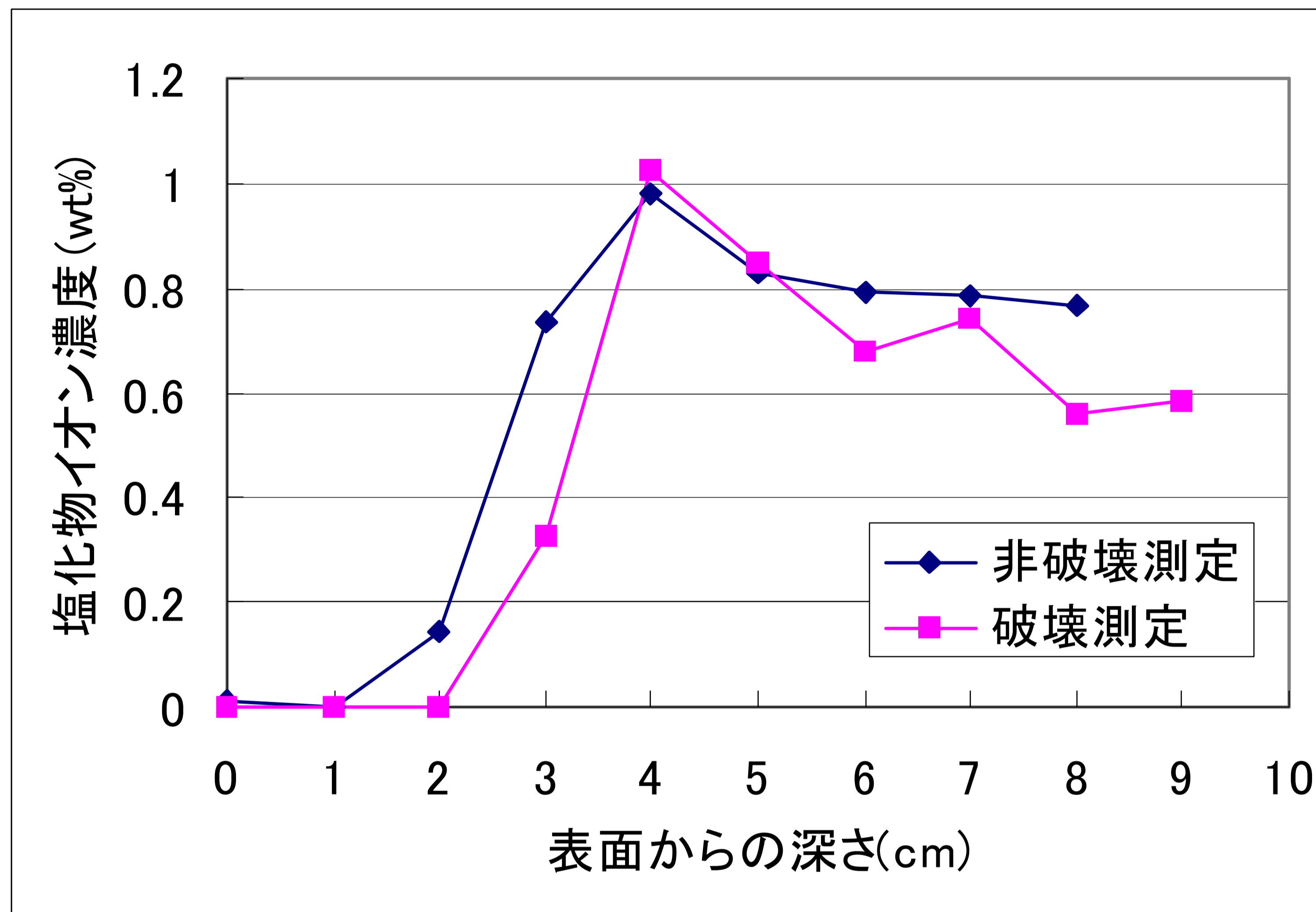


図1 塩化物イオン濃度の浸透プロファイル

表1 コーティング材料から放出されるガンマ線の計数率

試料	塩素(cps)	水素(cps)
エポキシ樹脂	0.8	32
フッ素ゴム（商品名エイトシール）	0.8	5.7
テフロンシート（商品名トヨフロンFEPフィルム）	ND	0.15
バックグラウンド	ND	0.02

4. まとめ

今回はデータを得ることはできなかったが、試料のコーティングを工夫する事で正確な浸透試験が行えると考えられる。

ケイ素原料中のホウ素非破壊分析

利用者 ○飯田伸仁、佐守広志

所属 株式会社トクヤマ

1. はじめに

近年、半導体向けシリコンの余剰・オフグレード分や、スクラップなどを原料とした太陽電池用シリコンの需要が増加している。シリコン中のリン・ボロン濃度測定には、フォトルミネッセンス（PL）分析、ICP-MS分析、抵抗値測定等が使用されている。しかし、これらの分析を太陽電池用シリコンに適用する場合、PL分析法では単結晶化が必要かつ高濃度の分析が困難、ICP-MS分析法では溶解が必要かつホウ素のイオン化率が低い、抵抗値測定の方法ではリン・ボロンそれぞれの濃度が不明、などの問題がある。太陽電池用シリコンで対象となる濃度範囲（100 ppb - 数十ppm）について、先述の分析法の信頼性を高めるために、非破壊分析でホウ素の微量分析が可能な、即発 γ 線分析法を適用した。

2. 実験方法

試料：ケイ素標準品は、試料を溶解した後ICP-MS（溶液化法）でホウ素を定量し、47ppmの値付けがなされているものである。また、ドーピングケイ素は、抵抗値換算で0.1ppm相当量のホウ素を添加したもの、原料用ケイ素は、太陽電池用原料として使用されるものである。

測定：上記の量の試料を、フッ素樹脂製フィルムに入れて、測定器にセットした。

試料	重量/g	詳細
ケイ素標準品・顆粒状	0.4813	ICP-MSホウ素定量値 47ppm
ドーピングケイ素・板状	0.4701	ホウ素0.1ppmドーピング品
原料用ケイ素	0.5976	太陽電池原料用ケイ素
ホウ素標準品・ろ紙吸着	0.000010	ホウ酸水溶液より調製

3. 実験結果

本測定では、感度向上のため、集光中性子ビームを用いた。まずホウ素標準品のガンマ線計数を元に、ケイ素標準品のホウ素濃度(48.8ppm)を算出し、ケイ素標準品のホウ素計数とケイ素計数の比により、ホウ素の濃度換算係数(13.4ppm)を算出した。その他の試料については、ケイ素を内標準（ケイ素100%と仮定）として、ホウ素濃度換算係数により定量した。ホウ素は476keV、ケイ素は3540keVのガンマ線を定量に用いた。ホウ素濃度換算係数を用いる定量法は、試料による中性子及び γ 線の自己吸収が相殺されるメリットがある。ホウ素標準品の信号強度で比較すると、並行中性子ビームを使用した場合に比べて、約1.7倍の信号強度が得られた。この場合の、ホウ素の感度は、1710cps/mgである。

ケイ素標準品の定量値は48.8ppmで、溶液化法と良く一致し、両者の信頼性の高さを示した。溶液化法における前処理工程で、ホウ素の揮散等の妨害が無視できるレベルであることが確認できた。ドーピングケイ素は、測定時間1000秒では、定量下限以下の信号が観察されたため、25000秒（約7時間）の長時間測定を行った。定量値0.28ppmが得られたが、実際の測定としてはほぼ限界である。原料用ケイ素については、信号が全く検出されず、0.1ppmをはるかに下回っていると推定される。

試料	ビーム	測定時間/sec	計数	ホウ素濃度/ppm
ケイ素標準	集光	1000	40068±225	48.8
ドーピングケイ素	集光	25000	4684±395	0.28±0.03
原料用ケイ素	集光	2000	N.D.	N.D.(≪0.1)
ホウ素標準品	集光	1000	17109±145	
ホウ素標準品	並行	1000	10036±116	

4. まとめ

- ①各試料のホウ素含有量は、ケイ素標準 48.8ppm, ドーピングケイ素 0.28ppm, 原料用ケイ素では0.1ppm以下であった。
- ②即発ガンマ線分析結果は、溶液化法に良く一致し、両者の信頼性を示している。
- ③ホウ素の感度は、1710cps/mgである。
- ④シリコン中ホウ素の定量には、シリコンそのものを内標準としたホウ素濃度換算係数を用いる方法が適用でき、その定量下限はおよそ0.3ppmと推定される。
- ⑤中性子集光ビームを使用した場合、並行ビームに比べ1.7倍の信号強度が得られる。

放射線ホルミシス効果を謳った 化粧品の成分分析

利用者 ○坂根 仁¹、古田 悦子²

所属 ¹住重試験検査株式会社、²お茶の水女子大学

1. はじめに

低線量放射線によって、高線量で起こる障害とは異なるプラスの刺激効果が生じることを「放射線ホルミシス効果」と呼ぶ。低線量放射線生体影響の評価が各種研究機関において行われているが、その殆どは、X線照射による小型動物あるいは細胞レベルでの研究であり、効果の研究は未だ途中と言える。放射性同位元素に関するホルミシス効果としては、土中の高濃度放射性同位元素による居住者への影響研究が地域別に行われているが、放射性同位元素そのものによるホルミシス効果の研究が進んでいるとはいえない。

EURATOM(European Atomic Energy Community: 欧州原子力共同体)などでは、放射性同位元素を添加した日用品(放射性コンシューマプロダクト:RCP)の禁止対象として、食品、化粧品、玩具、装身具、飼料を挙げている。一方、日本にけるRCPの規制は、放射線障害防止法の規制下限値があり、特にNORM(Naturally Occurring Radioactive Material:天然放射性同位元素を添加した)製品に関しては原子炉等規正法による規制があるのみであり、禁止対象品目は無い。

インターネットを通してマイナーなメーカーのホルミシス効果を謳った化粧品が販売されている。欧州では禁止されている、放射性同位元素を添加した化粧品である可能性が高い。化粧品は、成分表示が義務つけられている。放射性同位元素を含むと思われる鉱石由来成分の表示が一部の商品に見受けられるが、放射線源の表示はない。成分表示が正しくなされているのか、人体に有害な微量成分が含まれていないか、疑問が残る。本照射実験では、ホルミシス化粧品に含まれる成分を定性、定量することを、目的とする。

2. 実験方法

試料は、ホルミシス化粧品として売られている、石鹸2種類、ジェル2種類、粉体1種類、クリーム1種類(計6種類)、対象として一般に売られている泥パック2種類を用いた。写真1

試料は、FEPフィルムに溶封、またはスクリュウキャップマイクロチューブ自立型2.0mlに封入した。(写真1) これら試料、および比放射能既知のGd,Sm標準試料をPTFE系(0.3 mmφ)を用いて、サンプルホルダー中央に固定した。試料は、He雰囲気(約1,000 ml/min)中で300~36,000秒測定した。

中性子照射及び即発γ線測定は、JRR-3の熱中性子ガイドビームポート(T1-4-1)に設置された即発γ線分析装置(PGA)を用いた。

3. 結果及び考察

全ての試料において、GdとSmが高濃度に含まれていた。GdとSmの試料中の濃度とGd/Sm濃度比を表に示す。試料No.1,2,4,5,6の各試料は製造元が異なるにもかかわらず、Gd/Sm比が一定であった。一方、対象とした一般土壌を原料とすると考えられる試料No.7,8は「ホルミシス化粧品」とは違う比を示した。GdとSmは希土類元素であり、Th、Uなどの放射性同位元素と同一の鉱石に含まれている場合が多い。すなわち、全試料の放射線源として扱われている鉱石は、希土類鉱石であり全製造元に共通であると考えられる。

これらホルミシス化粧品には、HPGeによるγ線測定から、Th系列、U系列の核種が含まれていることは、あらかじめ確認済みであった。加えて、Gd,Smの含有が確認された他、試料No.3,5ではNa,Clの存在が確認された。一方、一般化粧品である試料No.7,8中に存在したTi,Fe,K,Al,Caなどの元素の存在は確認されず、ホルミシス化粧品は極めてGd,Smが豊富であった。

Sample	ug/g		Gd/Sm
	Gd	Sm	
No.1-jell	341	475	0.72
No.2-jell	69.5	101	0.69
No.3-soap	44.5	64.2	0.69
No.4-cream	1340	2020	0.66
No.5-soap	ND	ND	-
No.6-powder	419	595	0.71
No.7-cray	1.21	1.47	0.82
No.8-yellow-powder	1.54	1.53	1.01

4. まとめ

水分含有率の高い化粧品の成分をそのままPGAを用いて分析した。これら「ホルミシス化粧品」の特徴は、Gd,Smの含有率が高いことであった。今後、NAA, SEMなどの手段による分析と統合しホルミシス化粧品の成分分析を進め、MTAA-12、放射化学討論会において発表する予定である。

建築廃材処理物中の有害元素の探索

利用者 ○小野智史、 清藤禎久
 所属 丸勝小野商事

1. はじめに

利用者は建築廃材を加熱処理したリサイクル材料『ウッドセラミックス』の開発を行っている。この材料の利用に際して含有される有害元素の含有量を確認しておくことは重要なことである。すでに従来法である、ICP-発光分析法などにより微量元素分析が行われてきたが、このたび非破壊・多元素同時定量が可能な即発ガンマ線分析法を用いてさらに詳細な分析を試みた。実施日は平成19年5月21日から22日にかけて行った。

2. 実験方法

- 1) 分析試料は木材などの建築廃材を加熱処理したもので大きく分けて微粉末になっているものと、元の形を留めたまま炭化しているものに大別される。そこで試料をこの2種に分けてそれぞれをさらにメノウ乳鉢で細かくすりつぶした後に、秤量しテフロン袋に封入して測定試料とした。
- 2) 各試料2回ずつ2000秒から50000秒の即発ガンマ線分析を行い、試料から発せられた即発ガンマ線をゲルマニウム半導体検出器で測定を行った。
- 3) 廃材試料の分析結果より観測されたCd,B,Cl,Fe,Tiの標準試料の測定を行い試料の定量分析を行った。

試料重量は以下のとおりである。

F 616.03mg

R 777.69mg

3. 実験結果

即発ガンマ線分析により、試料中から水素、カドミウム、ホウ素、塩素、鉄、チタンのガンマ線が放出していることがわかった。

それぞれの元素の標準物質を同時に測定することによりそれぞれの元素の定量に成功した。

2回に測定においてもそれぞれ良い再現性を示し定量結果の信頼性の高さを確認した。

報告書を添付するので結果の詳細については参照のこと。

測定はすでに微粉末になっているもの（F）と元の廃材の形を留めて炭化しているもの（R）の2種に大別し、それぞれ秤量後にテフロン袋に入れて行った。

以下に得られた分析値を示す。

元素名	F	R
ホウ素	45.6±0.2ppm	17.60±0.05ppm
カドミウム	5.5±0.4ppm	1.3±0.1ppm
塩素	0.978±0.003%	0.786±0.002%
水素	0.73±0.01%	1.09±0.01%
鉄	1.2±0.1%	0.34±0.03%
チタン	0.21±0.1%	0.104±0.004%

Fは微粉末試料

Rは廃材の元の形を留めて炭化しているもの

4. まとめ

一般に炭化された時点で細かく細粒化していた試料（F）のほうが木材の原型を残して炭化した試料（R）より微量元素を多く含んでいるのがわかった。これは微量元素が木材そのものに含まれているのではなく廃材に付着している塗料などからが起源であることを示している。またカドミウムの分析結果が従来法で得られた0.004ppmと比べると非常に大きな値を示す。この原因として（1）試料の不均一性、（2）分析法の問題点の2点が考えられる。（2）に関しては従来法が試料を化学薬品により溶解し、この溶液の分析を行うのに比べ、PGA法では全くの非破壊で分析が行えるのでより信頼性が高いと考えられる。

Nal粉体材料及びNal (TI) 結晶における 不純物解析

利用者 ○今瀬肇¹、馬場康雄²
 所属 ¹茨城県企画部、²(株)堀場製作所

1. はじめに

Nal (TI) 結晶の生産における結晶収率は、コスト採算面で重要な要素である。

γ カメラ等放射線入力に対する画像情報センサとしての用途では、シンチレーション光の透過に影響する濁りは、現在1 mm以下に収まるよう要求される。このため、不純物の集合による点在欠陥を少なくするため、原料精製、結晶成長プロセスの工夫等効果的な生産プロセス改善を続けている。

本測定においては、これらの工程プロセスの種々の条件水準を変えて、原料粉体、結晶片、原料精製プロセスの中間物質等をサンプル試料として、微量元素の測定を実施した。

2. 実験方法

中性子ビームを照射し、発生する即発ガンマ線をGe半導体検出器で測定し、Nal粉体、及びNal(TI)、Nal精製プロセスでの捕集物質に含まれる微量元素を確認した。

3 実験結果

図1に典型的なNal(TI)結晶の即発ガンマ線図パクトルを示す。結晶の構成要素である、Na、I、以外にもCl、Hが微量に確認された。その他、工程プロセスの水溶液及び結晶のPGAスペクトルの測定を行ったが、不純物としては100 ppm程度の微量塩素、結晶試料では水素の即発ガンマ線ピークが確認できるのみであった。

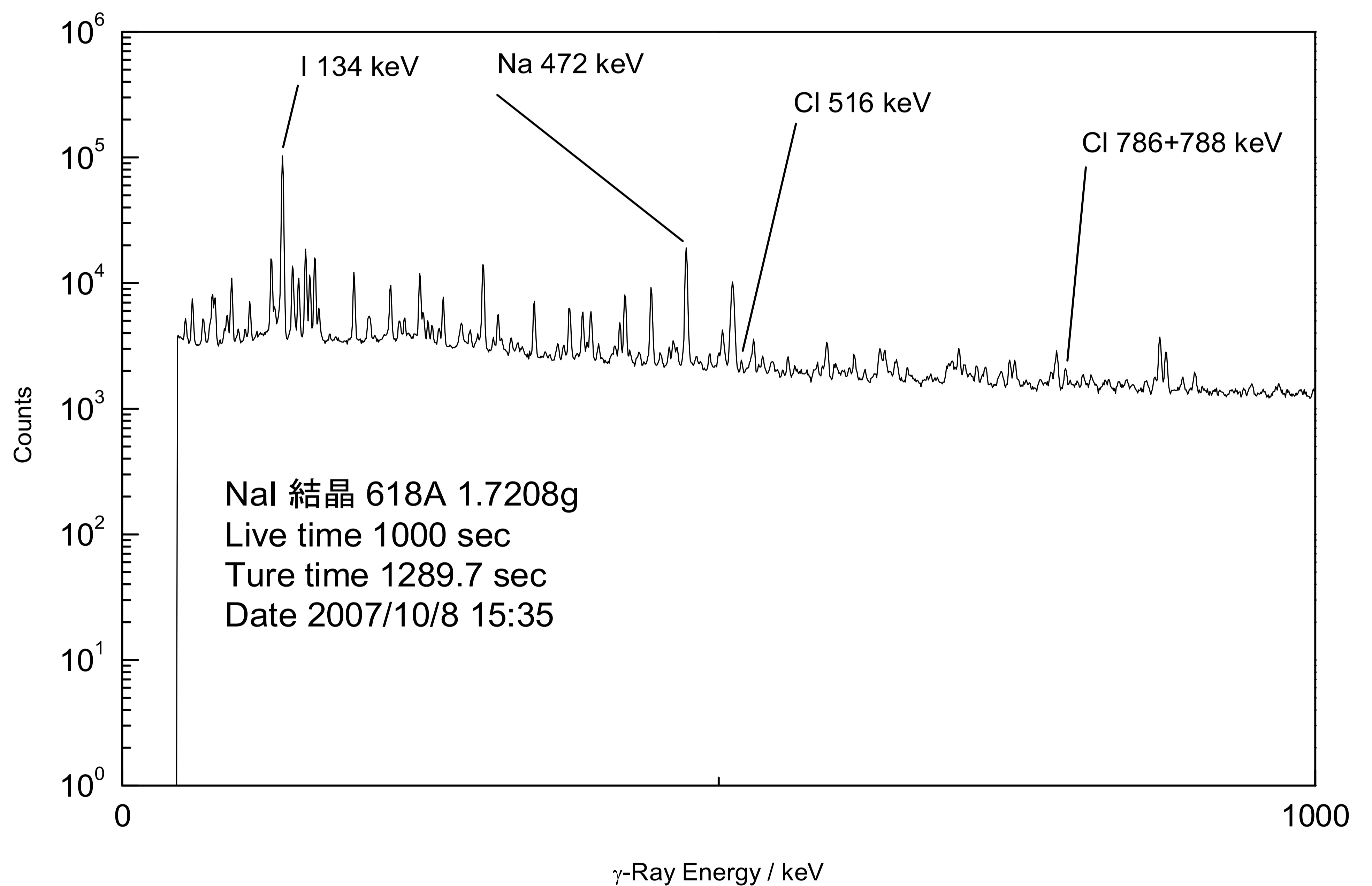


図1 NaI(TI)結晶の即発ガンマ線スペクトル

4. まとめ

原料中不純物については、問題ない量であり、現状の原料精製工程に満足できる結果を得た。今後、結晶成長プロセスに特化して、歩留まり改善を進めるための知見となった。

ルテニウム金属中の塩素の非破壊分析

利用者 ○丸子智弘、渡邊俊一、秋葉崇、鈴木雄、住谷拓志
 所属 (株)フルヤ金属

1. はじめに

汎用コンピュータの記録装置として使用されるハードディスク（HDD）は、近年、記録層の一部に金属ルテニウムを用いた人工多層膜のものが主流となりつつある。記録層の作製は通常、スパッタリング法にて行われるが、その元となるスパッタリングターゲットは金属ルテニウムを加工して作製され、製品の安定性の面から高い純度が要求される。そのため、金属ルテニウム中の不純物分析にも高い精度が要求され、一般的にグロー放電質量分析法(GD-MS) や誘導結合プラズマ発光分析法(ICP-AES) を用いて定量分析を行っている。しかし、ルテニウム中の塩素（Cl）分析に関しては、前処理方法や分析精度の問題から課題が多い。

そのため本研究では、高い精度を持つ中性子即発 γ 線分析によって金属ルテニウム中の塩素を非破壊で検出し、濃度既知の塩素標準試料を用いて比較法および標準添加法（※共に検量線法）による定量が可能か検証した。

2. 実験方法

試料：ルテニウム試料は、粉末試料とバルク体試料を使用した。また、比較法および標準添加法の標準試料として塩化アンモニウム(和光純薬、JIS特級)を用いた。なお、ルテニウムバルク体は、GD-MS分析から塩素の濃度が100ppm程度と推定されている試料である。

手順：

①比較法による定量

塩化アンモニウムおよびルテニウム中の塩素を測定し、一定時間における測定カウント数と試料重量のそれぞれの比からルテニウム試料中の塩素を算出した。なお、Clを定量するために用いた分析線は1165keVである。

②標準添加法による定量

①の比較法で測定したのと同じルテニウム粉末を507.63mg、501.56mg、506.57mgに小分けし、それぞれに塩化アンモニウム粉末を、5.31mg、10.23mg、20.76mg加えて十分に混合した試料を作製した。これらの試料を測定し、塩素—ルテニウム重量比と、塩素—ルテニウム計数比から検量線を作成し、①で測定したデータとの相関から塩素量を算出した。ルテニウムに起因する分析線は540keVを、塩素に起因する分析線は517keV、788keV、1165keVであることを確認した。

3 実験結果

① 比較法による定量 塩化アンモニウムの測定結果と、そこから算出したルテニウム粉末およびバルク体の測定結果を表1に示す。バルク体に関しては、サンプリング箇所、測定時間に関して条件を振り分け、3回測定したが、ほぼ100ppm程度の分析値となり、GD-MS分析値と近い値となった。

② 標準添加法による定量

表2に標準添加法による塩素の計数比を、図1に計数比を用いたルテニウム—塩素の重量比の検量線を示す。いずれの分析線においても、直線性を示した。この結果から、1165keVの数値を採用して比較法で測定した試料の塩素濃度を算出すると、パウダーは 132 ± 4 ppm、バルク体No.1~No.3はそれぞれ、 85 ± 3 ppm、 105 ± 1 ppm、 106 ± 2 ppmという値が得られた。

表1 比較法による塩素濃度測定結果

試料名	試料重量(mg)	測定時間(sec)	計数	塩素濃度(ppm)
NH4Cl	5.394	1,000	9,263 ± 109	—
Ru Powder	611.66	4,586	558 ± 192	116 ± 32
Ru Bulk No.1	863.78	3,956	493 ± 180	84 ± 31
Ru Bulk No.2	798.91	35,890	4,959 ± 515	101 ± 10
Ru Bulk No.3	798.91	19,000	2,880 ± 443	102 ± 16

表2 標準添加法による塩素の計数比

試料名	Cl/Ru (g/g)	517keV	788keV	1165keV
No.1	0.00693	0.1282 ± 0.0022	0.1427 ± 0.0184	0.1303 ± 0.0017
No.2	0.01352	0.2274 ± 0.0030	0.2677 ± 0.0028	0.2399 ± 0.0024
No.3	0.02716	0.4452 ± 0.0052	0.5254 ± 0.0049	0.4656 ± 0.0043

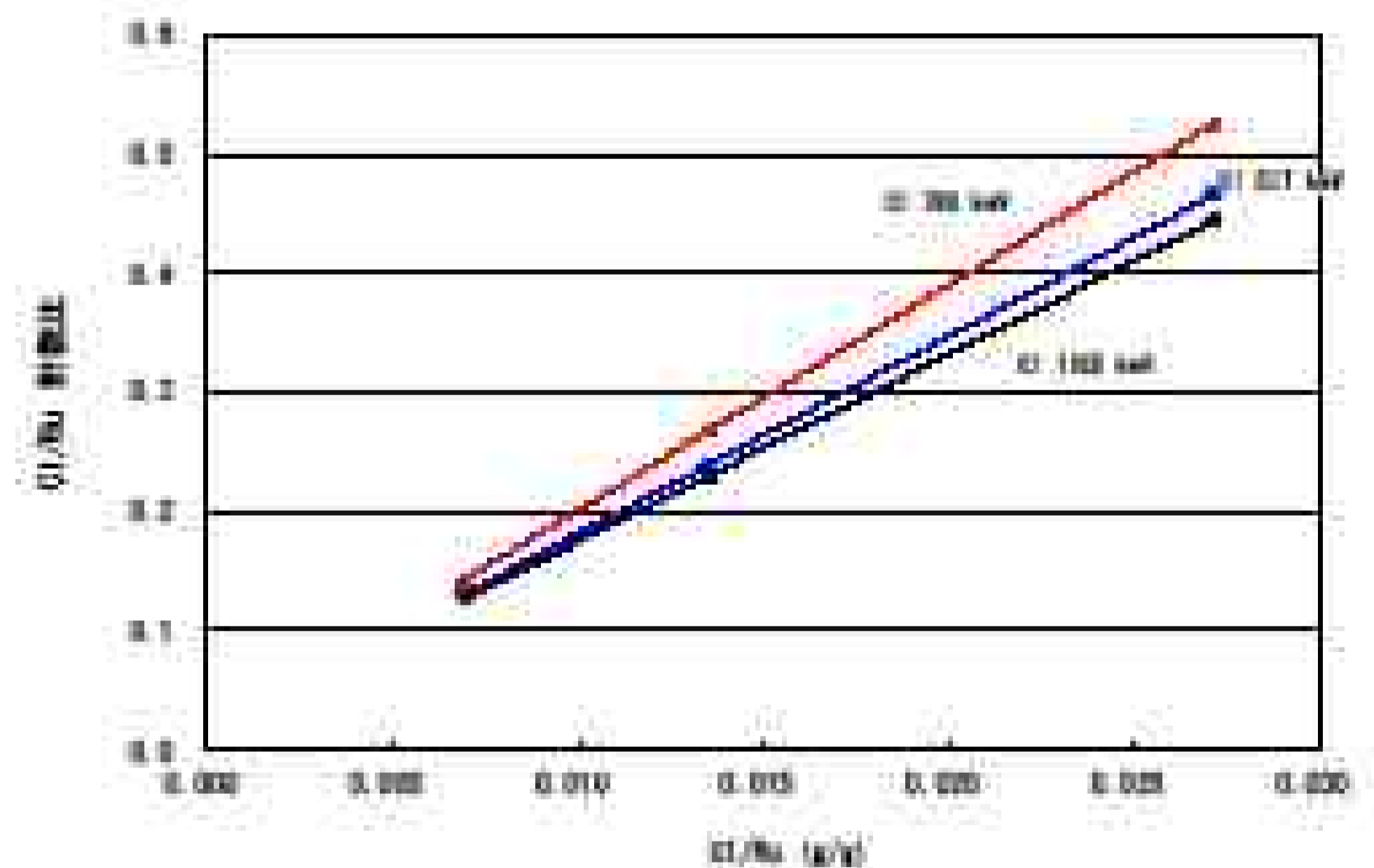


図1 ルテニウム—塩素の重量比と計数比

4. まとめ

金属ルテニウム中の塩素を、即発 γ 線分析によって非破壊で分析する事が出来た。比較法による分析では、他の分析法と同等の値を示し、また同一試料間での再現性も得られ、即発 γ 線分析の精度の良さが伺えた。また、標準添加法では計数比に直線性が得られた。測定回数を増やしてプロット数を多く取ることにより、さらに精度の高い分析手法になると期待している。

ホタテ貝殻粉末中の重金属の分析

利用者 ○鎌本 修一、橋本 宏道、阿部 佑司

所属 アンデス電気(株)

1. はじめに

製品開発を行う際、その製品の安全性を評価することは非常に重要なことである。その中でも重金属は微量でも毒性が高い場合があるため、高感度な重金属分析装置による評価は不可欠である。そこで、多くの元素を高感度で分析できる即発ガンマ線分析装置(PGA)を利用し、我々が商品開発に用いているホタテ貝殻およびその成形品の重金属分析を行った。また、参考としてホタテ貝殻と同じ主成分である石灰岩の分析も行い、ホタテ貝殻と同様に安全性の面で評価した。なお、ホタテ貝殻は青森県むつ湾で1年から2年以内に水揚げされた稚貝、そして石灰岩粉末は広島県産の物を用いた。

2. 実験方法

ホタテ貝殻粉末、ホタテ貝殻由来の粉末、石灰岩粉末は図1のようにFEPフィルムに封入および固定し、PGA測定試料とした。ホタテ粉末入り成形品はその場で割り、数センチ角の破片を粉末と同様にFEPフィルムに封入および固定し、PGA測定試料とした。作成したPGA試料は、図2のように分析装置に入れて測定を行った。



図1 測定試料の設定 (a)



図2 測定試料の設定(b)

3. 実験結果

図3、図4にそれぞれホタテ貝殻および石灰岩粉末での測定結果を示す。いずれも主成分である炭酸カルシウム由来のCa(カルシウム)が強く出ていることが分かる。相違点としてはホタテ貝殻にはNa(ナトリウム)が含まれていること、そしてB(ホウ素)がより多く含まれていることが挙げられる。いずれもホタテ貝殻が海産物であるからだと考えられる。また、今回の目的である重金属分析として、PGA分析で特に検出しやすいCr(クロム)およびCd(カドミウム)で評価を試みた。結果としては、いずれでもCrは検出されず、Cdは原料として添加される石灰岩で約0.5ppm検出されたが、今回測定したいずれのホタテ貝殻粉末を利用した製品からも検出されなかった。以上の結果から、ホタテ貝殻および石灰岩は非常にCa含有量が高く、同時に不純物が少ないことが分かった。そして、安全性についても問題ないことが確認できた。また、石灰岩のCd含有量は問題がないものと判断される。

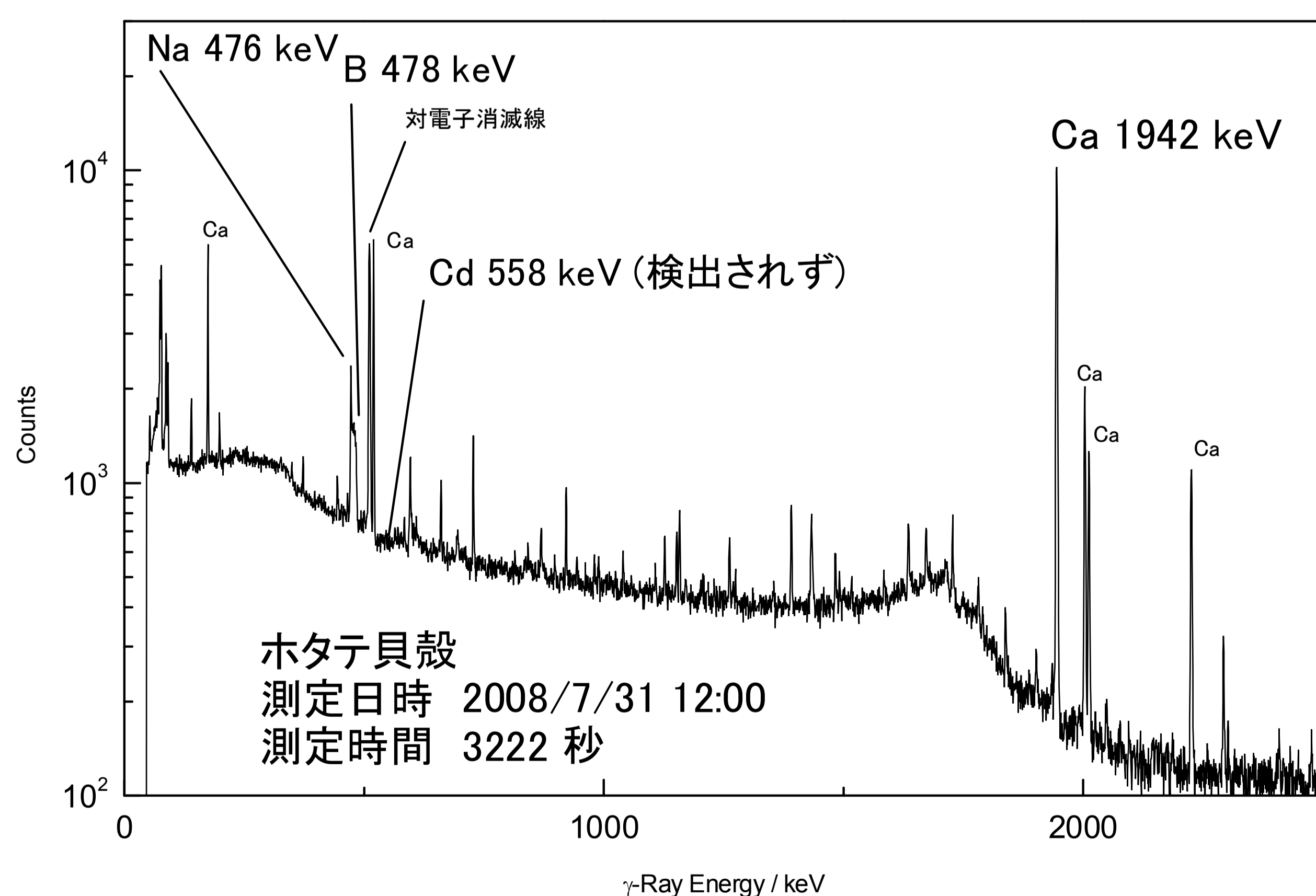


図3 ホタテ貝殻でのPGA分析

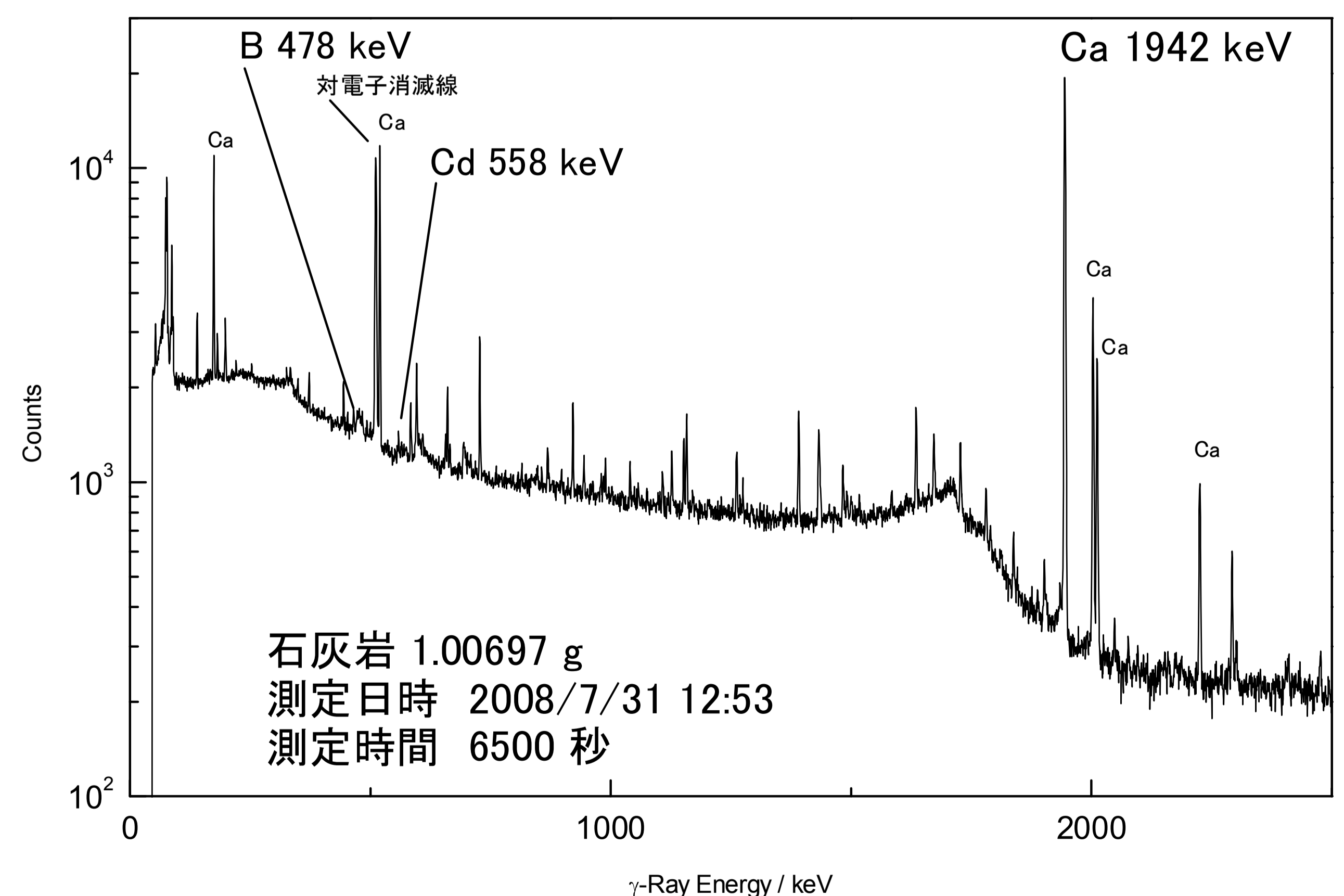


図4 石灰岩でのPGA分析

4. まとめ

ホタテ貝殻からはCr、Cdなどの重金属が検出されず、安全性が高いことを証明するデータが得られた。また、非常にCa含有量が高く、不純物が少ないことも同時に分かった。

中性子による次世代半導体プロセス用 極浅プラズマ・ドーピング層のホウ素の評価

利用者 金 成国¹、○今瀬 肇²

所属 ¹株式会社 ユー・ジェー・ティ・ラボ、²茨城県科学技術振興室

1.はじめに

プラズマドーピングは高い生産性と優れた接合特性（低いシート抵抗と急峻な不純物分布）を持っており、半導体産業では45 nmテクノロジーノード以後の極浅ジャンクションの作成において、低エネルギーイオン注入の代替の最有力候補として有力視されている。通常、不純物の深さ分布は二次イオン質量分析（SIMS）により測定するが、10 nm以下の極浅領域では相対感度係数の変化を従う遷移領域が存在するためSIMSでは正確に評価出来ない。Spring-8の硬X線光電子分光装置（HX-PES）は励起X線のエネルギーが6 keV~10 keVと非常に高いため、原子番号の大きいケイ素の1sスペクトルの検出深さが丁度約10 nmとなって我々の作製する極浅ジャンクション領域のケイ素の結合状態を見ることが出来た^[1]。しかし、原子番号の小さいホウ素では、光イオン化断面積が極めて小さいためにホウ素の検出は極めて困難である。ホウ素は熱中性子の捕捉反応によって¹⁰B(n, α)⁷Li反応を起こし、α粒子と⁷Li反跳原子を放出する。この反応の断面積は3837 barn (¹⁰B)と非常に大きい。日本原子力研究開発機構の研究炉JRR-3に設置された即発γ線分析（PGA）装置において、核反応により放出されるα線のエネルギーロススペクトルを測定することで、試料中におけるホウ素等の深さ方向濃度分布を求めることができる^{[2],[3]}。この分析法は中性子深さ方向分析（NDP, Neutron Depth Profiling）と呼ばれ、半導体のp-型ドーパントとして重要なホウ素に最も高感度で、その検出下限はppmレベル以下と低く、深さ方向の分解能も約10 nmと優れている。本研究の目的は、NDP法で極浅（< 10 nm）プラズマドーピングしたサンプルのドーピングと深さ分布を評価する方法を確立することである。

2.実験方法

実験は原子力機構、研究用原子炉JRR-3において行った。中性子照射により発生したイオン（ここではα粒子及び⁷Li反跳原子）はシリコン半導体検出器を用いて測定し、さらにマルチチャンネルアナライザーによりスペクトルを得た。

3.実験結果

図1にn型Si基板にボロンをプラズマドーピングしたサンプルPDとホウ素のイオン注入サンプルII（標準サンプル）のスペクトルを示す。サンプルPDとサンプルIIのボロンの注入深さはそれぞれ約10 nmと200 nmである。極浅（< 10 nm）プラズマドーピングしたサンプルPDのα線ピーク信号は明瞭に観測されており、ドーピングと深さ分布を評価出来ることが分かる。サンプルPDと比べて、サンプルIIのα線ピークの位置は低エネルギー側にシフトしている。このピーク位置のシフトはそれぞれのボロンの注入深さに対応していて、NDP法では注入深さが違うサンプルも評価できることが判明した。

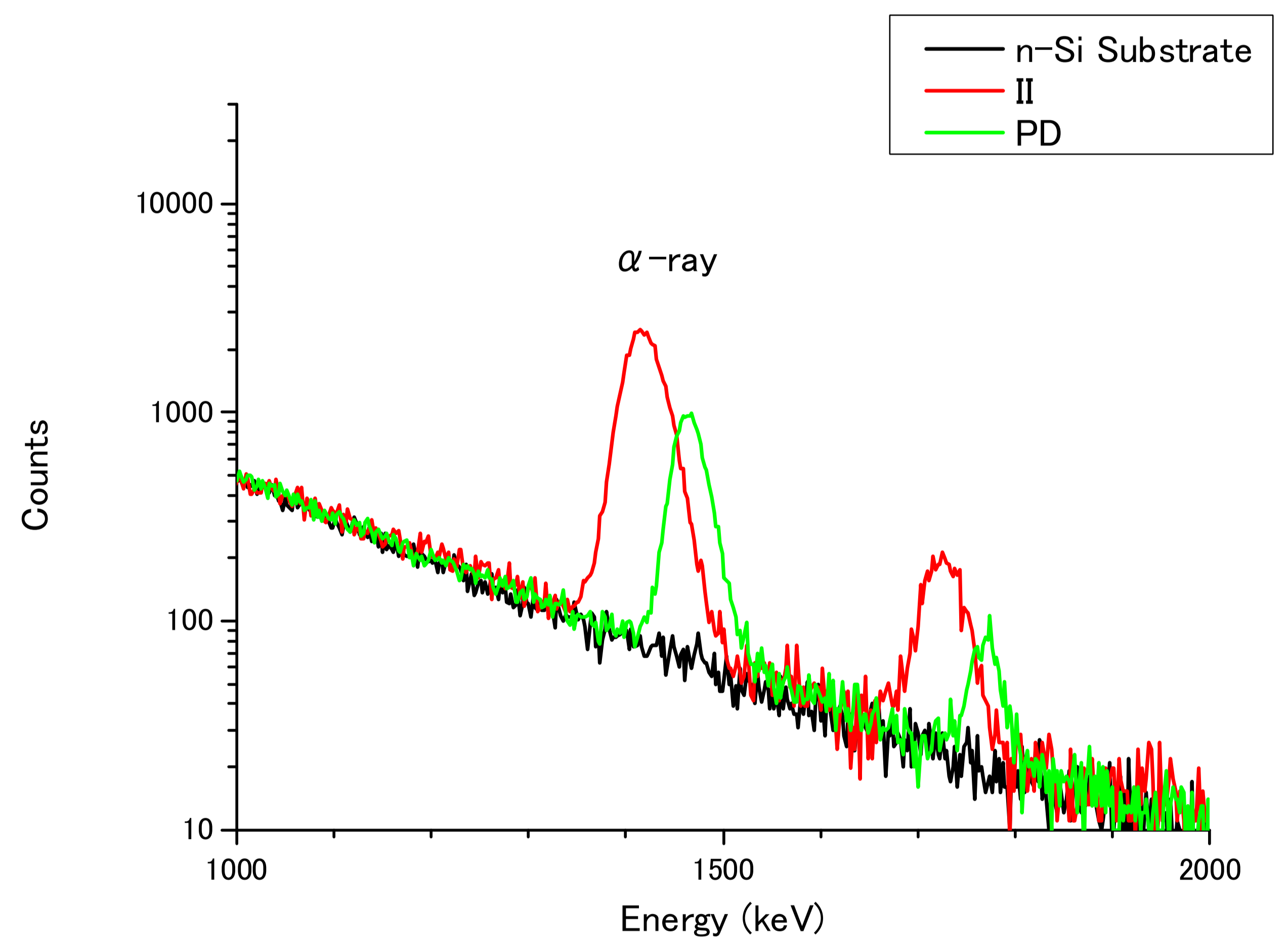


図1、プラズマドーピングサンプルPDとイオン注入サンプルIIのα線エネルギーロススペクトル

4.まとめ

中性子深さ方向分析法（NDP）で極浅（< 10 nm）プラズマドーピングサンプルを評価した。プラズマドーピングサンプルから明確なα線ピーク信号が確認でき、ドーピングと深さ分布を評価出来ることが判明した。ボロンの注入深さが違う二つのサンプルに関しては、注入深さに対応してα線ピーク位置のシフトが確認され、NDP法で注入深さが違うサンプルも評価できることが判明した。

参考文献

- [1] C.G. Jin, Y. Sasaki, K. Tsutsui, H. Tamura, B. Mizuno, R. Higaki, T. Satoh, K. Majima, H. Sauddin, K. Takagi, S. Ohmi and H. Iwai, International Workshop on Junction Technology (2006), 116.
- [2] 山本 博之、山田 洋一、松江 秀明、曾山 和彦、江坂 文孝、笹瀬 雅人、日本鉄鋼協会 第156回秋季講演大会（熊本）2008年9月
- [3] 放射線利用技術データベース:「中性子による元素の深さ方向分析」
<http://www.rada.or.jp/database/home4/normal/ht-docs/member/synopsis/040237.html>

カーボン粉末中の不純物分析

利用者 ○小林一穂、八木康洋

所属 1日立化成工業（株）

1. はじめに

天然黒鉛は、各種カーボン素材の原材料として用いられている。製品の特性と品質確保の観点から、各用途に応じてグラファイトの物性を最適化して使用する必要がある。これら管理すべき物性の一つとして、天然黒鉛中の金属不純物が上げられる。そこで今回、天然黒鉛中の金属不純物の分析として即発ガンマ線分析（PGA）を行った。

2. 実験方法

精製前の天然黒鉛を試料に用いた。錠剤成型器により粉末状カーボンからペレットを作製し、これをテフロンフィルムで挟んでシーラにより封入し、試料台に固定した。PGAの測定はJRR-3原子炉のT1ビームラインに設置されたPGA測定装置を用いて行った。本測定試料と併せて標準試料の測定を行い、ピークの強度と試料重量から各元素の含有率を算出した。

3. 実験結果

PGAの結果を図1に示す。主成分であるC（1.26 MeV）以外に観察されたピークはB（477 keV）、K（770 keV）、Al（1.78 MeV）、H（2.22 MeV）に由来するものであった。各ピークの強度と試料重量から元素の含有率を計算した結果を表1に示す。Alはバックグラウンドからも多く検出される元素であるが、今回、バックグラウンド以上にピーク強度があったため、試料中に含まれているものと判断した。Alの含有率を計算したところ、0.2%以上含まれている事がわかった。Hはカーボン粒子の表面に付いている官能基に由来するものと考えられる。Hの含有率は約200 ppmであった。Kは含有率約0.1%であり、比較的多い成分であると言える。Bは感度の高い元素であり、そのために検出されたものと考えられる。Bの含有率は1.7 ppmであった。

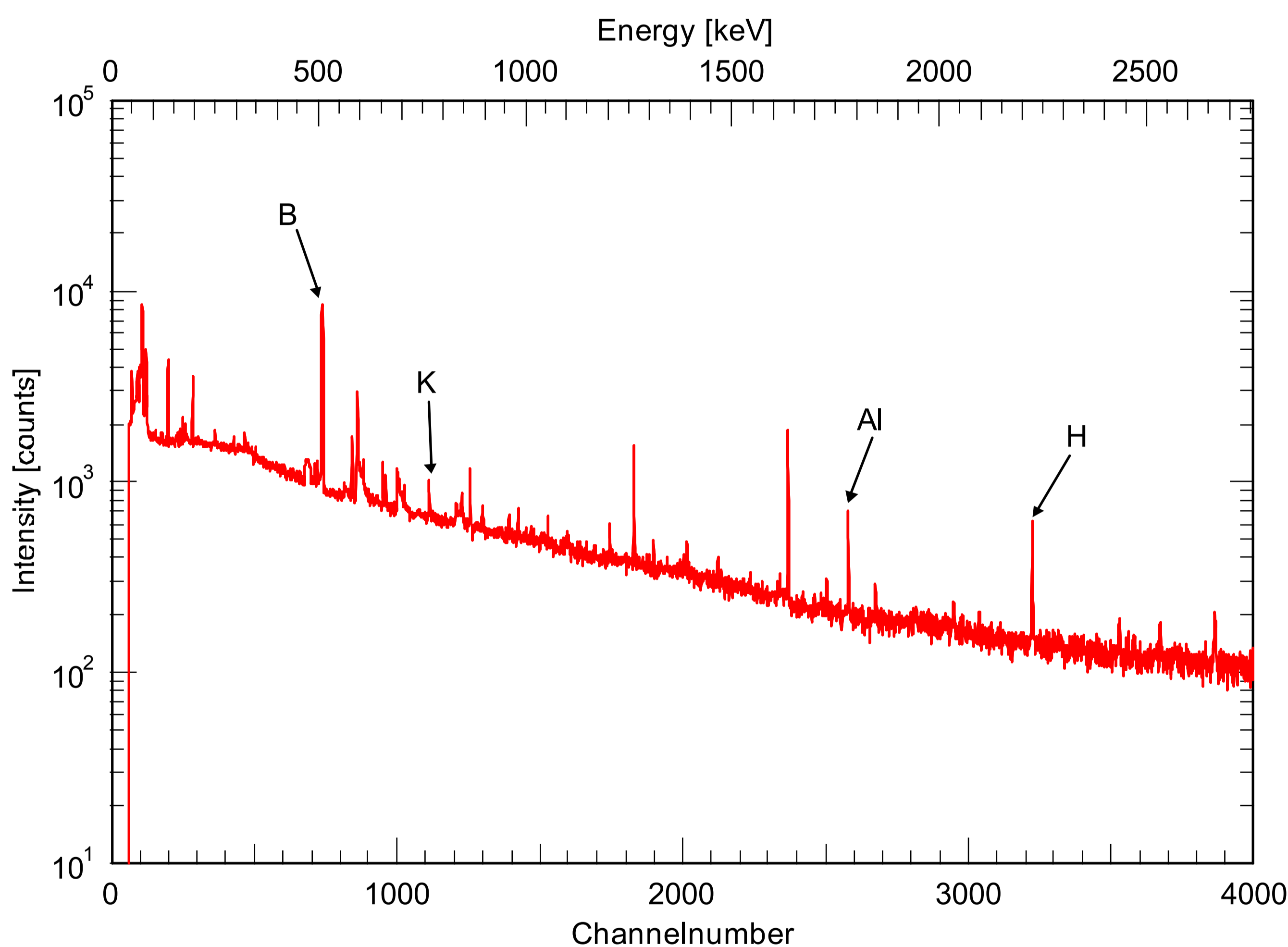


図1 PGAの結果

表1 元素の含有率

元素	含有率 [ppm]
B	1.7
K	934
Al	2232
H	196

4. まとめ

以上、精製前の天然黒鉛を用い、PGAの測定を行った。PGAの結果からその天然黒鉛中にB、K、Al、Hが含まれている事がわかった。今後、蛍光X線分析等を行い、他の元素についても調べる予定である。

花崗岩石材中の間隙構造および不飽和浸透流の研究

利用者 ○長 秋雄¹，吉田博和²，長谷川正一³

所属 ¹産業技術総合研究所、²茨城県工業技術センター、³羽黒石材工業株式会社

1. 目的・意義・背景

<目的>花崗岩石材の劣化要因の一つと考える花崗岩中の水の移動（流路となる間隙構造と不飽和浸透流）に係わり、中性子ラジオグラフィ実験により、花崗岩試料中の間隙構造の三次元可視化像の取得と不飽和浸透流（毛管力による）のin-situ観察を行う。

<意義>茨城県は、「稲田石」・「羽黒糠目石」・「真壁石」など、わが国有数の花崗岩石材産地である。茨城県石材業協同組合連合会は、石材製品の品質保証の観点から、県からの補助金により、茨城大学との共同で、石材の劣化要因と長期耐久性などの研究を行っている。花崗岩石材の劣化は、その内部間隙（間隙率1%未満）に水が流れることで、物理・化学的に進行すると考える。中性子ラジオグラフィ実験で取得される花崗岩石材内部の間隙構造の三次元画像や不飽和浸透流の可視化は、石材の劣化現象・長期耐久性評価において重要な基礎データとなる。茨城県の主要地場産業である石材産業の振興に寄与することができる。

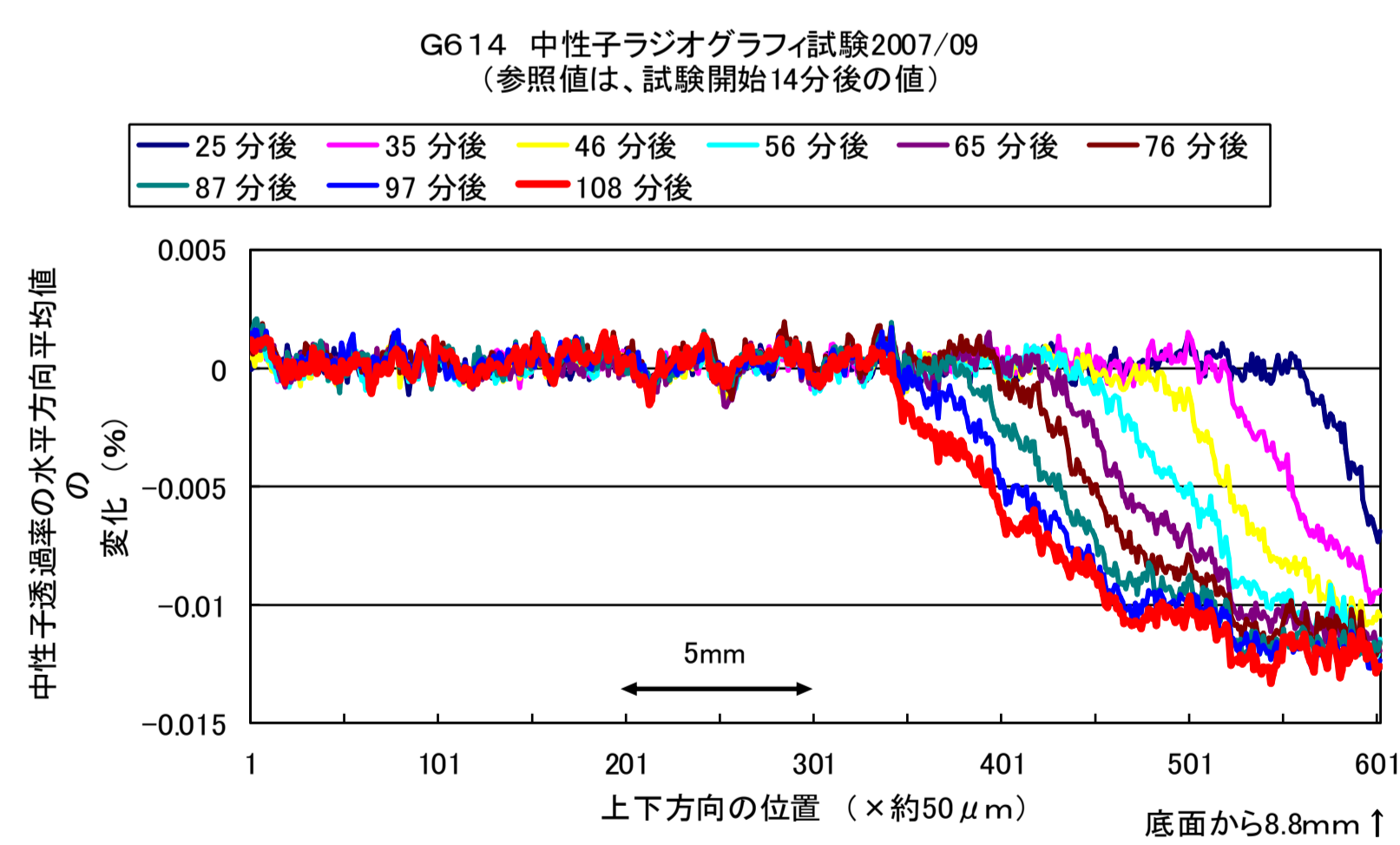
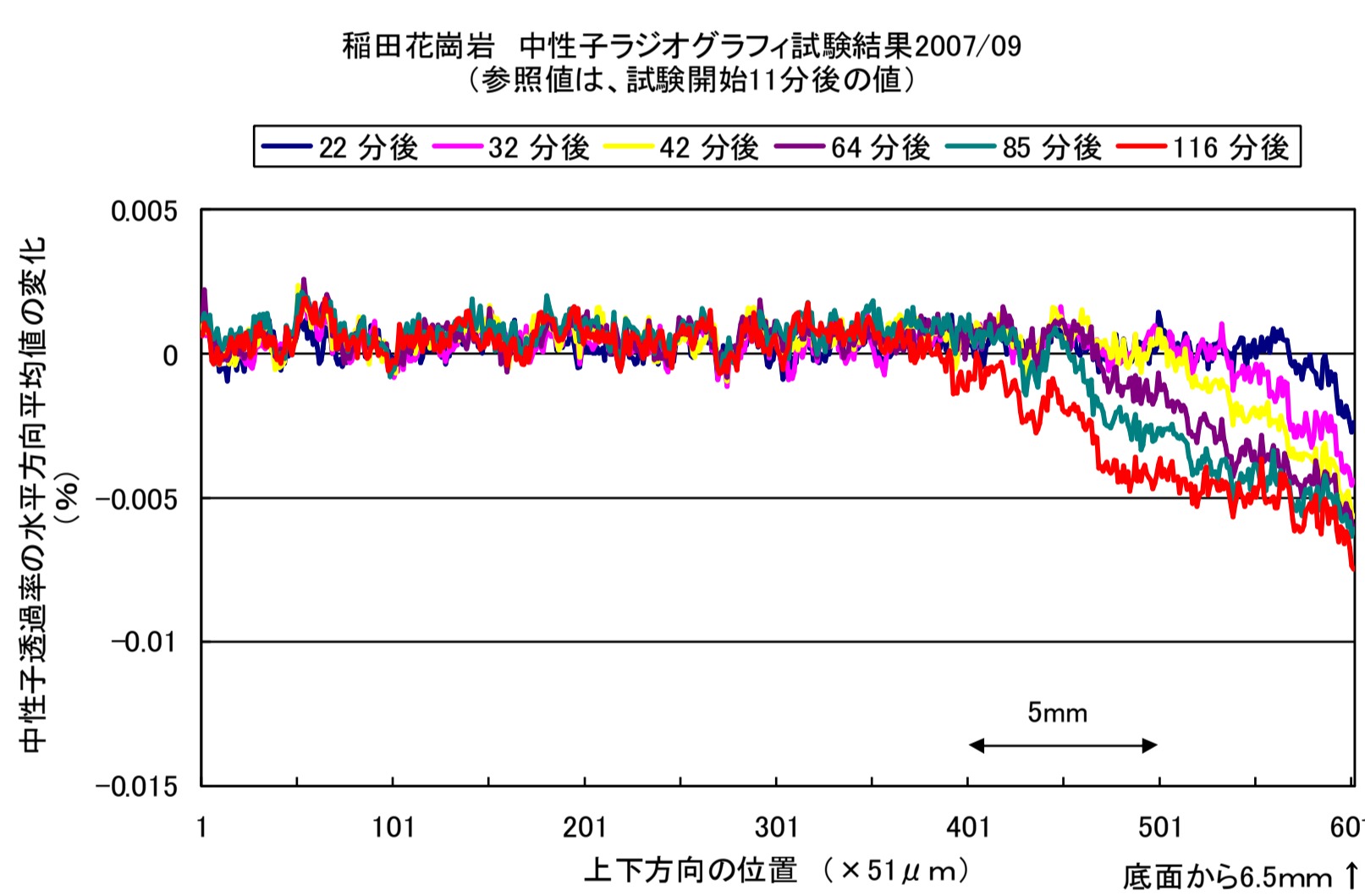
<背景>外国石材の輸入量が増加する中で、一部では墓石が数年で劣化するなどの問題が生じている。国内石材業界では、品質保証や産地証明などの取り組みを始めている。茨城県石材業協同組合連合会でも、茨城大学と共同して、国産石材と外国石材の比較研究・劣化要因の解明・長期耐久性の研究などを行っている。

2. 実施内容

茨城県産の稲田石・真壁石（小目）、中国産のG614・G623を供試体（40mm角）として、供試体中に浸透する水の様子を、中性子ラジオグラフィ試験により可視化した。

3. 実施結果

- ・ 中性子ラジオグラフィ試験結果の結果を、以下にまとめる。
- ・ 供試体に浸透する0.1g程度の水を可視化することができた。



稲田石とG614の中性子ラジオグラフィ試験結果（2007年トライアル1回目）

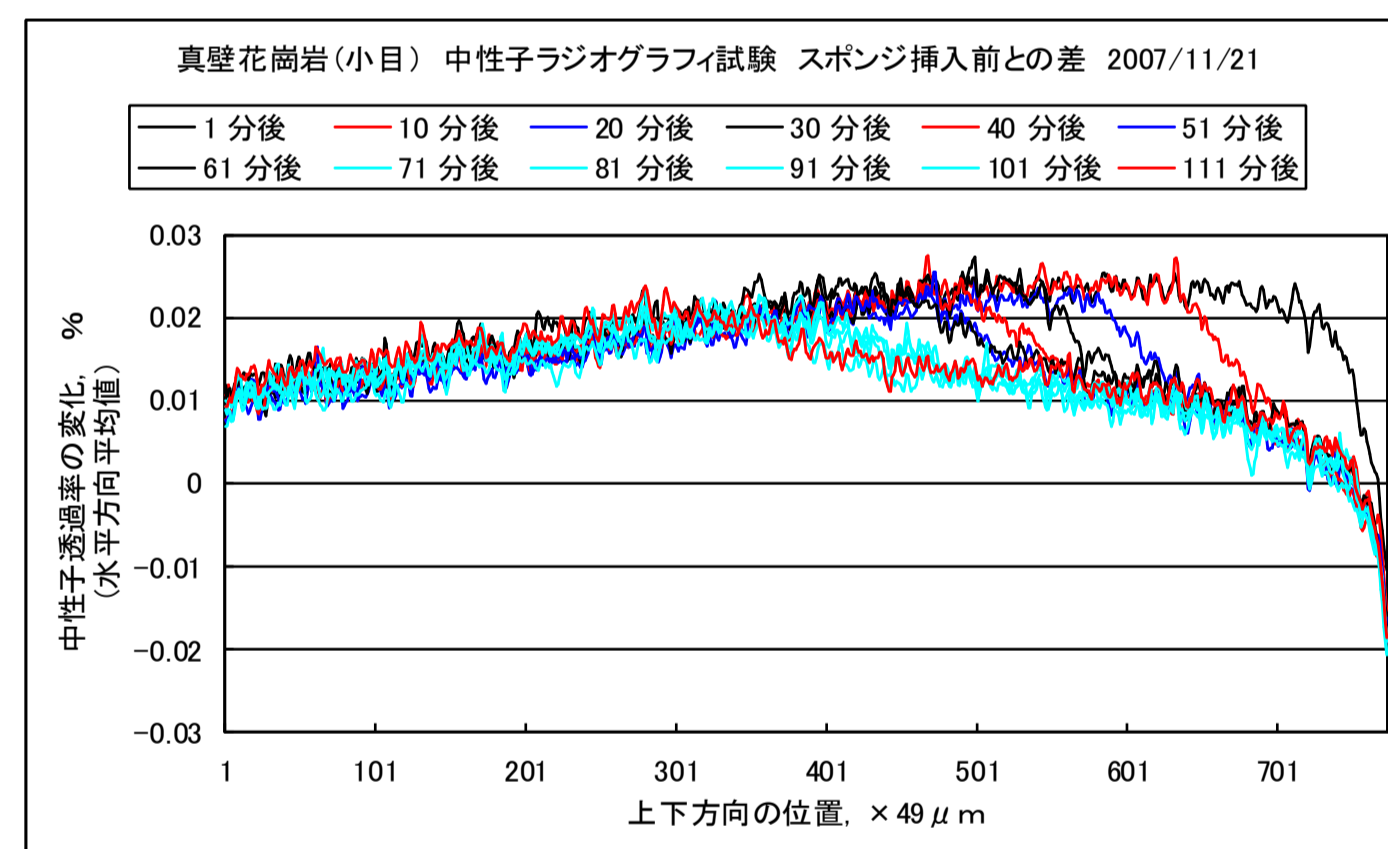
水を含ませたスポンジの上に40mm角のサンプルをおき、底面から水を浸透させた。水の浸透にともない、中性子透過率は低下する。稲田石とG614では、中性子透過率の低下の様子が違う（=水の浸透の仕方が違う）。

例えば、G614のほうが速い。G614の低下率が大きい。

これらの違いは、結晶粒の大きさや内部の間隙構造の違いのよると推察される。

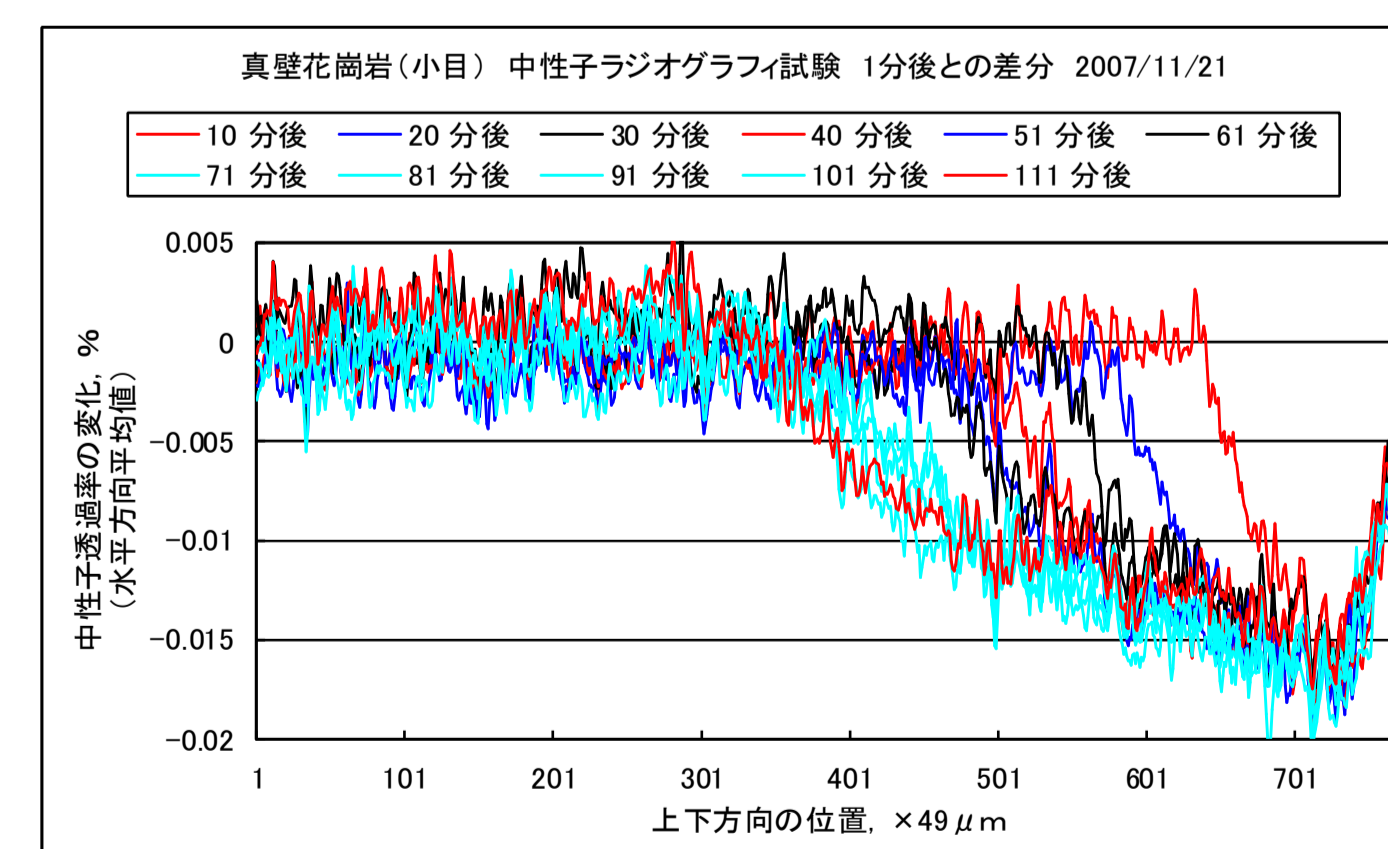
（→今後の研究課題である。）

中性子ラジオグラフィ試験結果 2007/11/21 その1 真壁石（小目）での中性子透過率の変化 A. 湿潤スポンジ挿入前との比較



注：透過率の増加はスポンジ（水入り）での中性子の散乱、低下は水の浸透による。

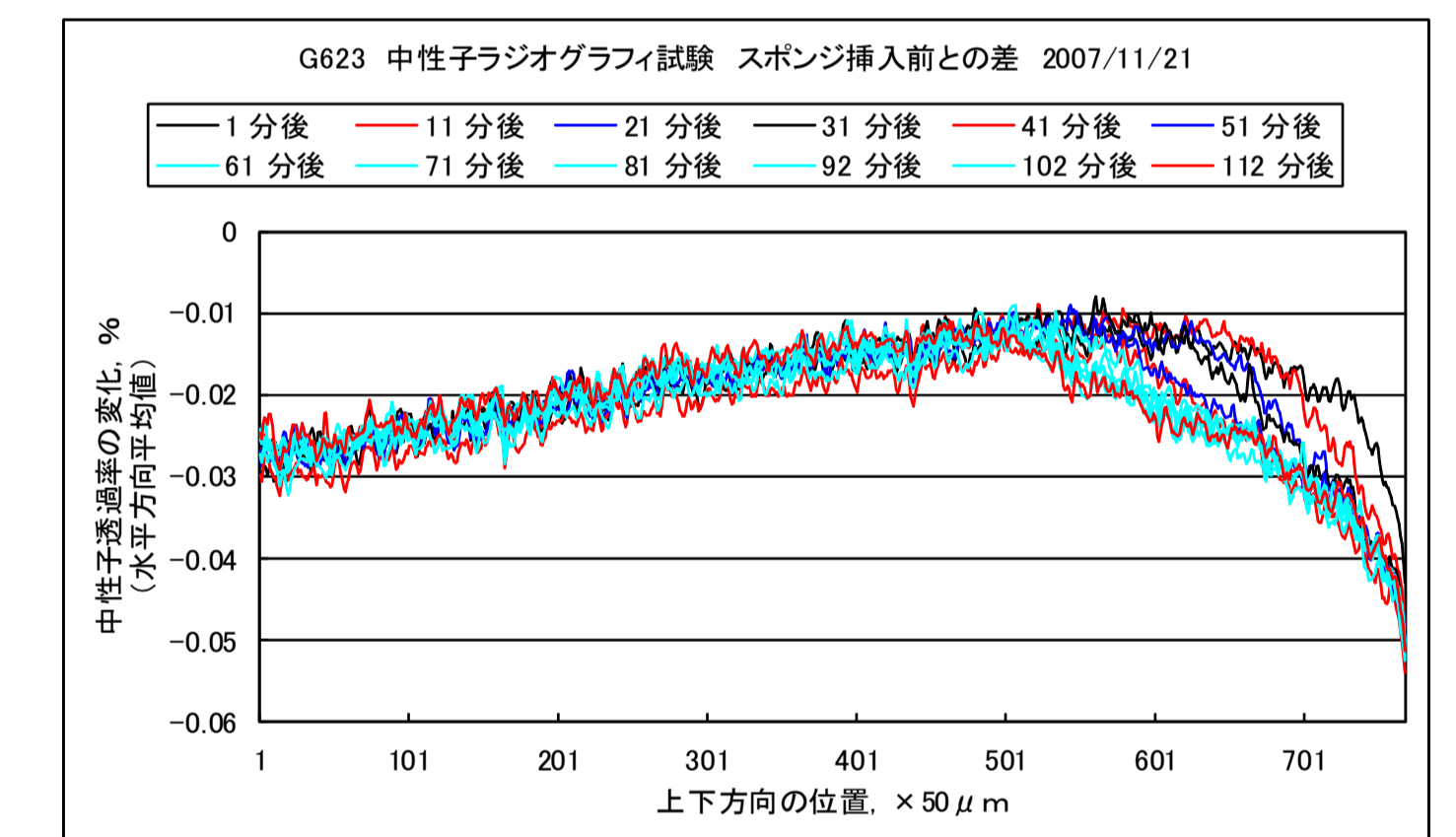
B. 湿潤スポンジ直後との比較



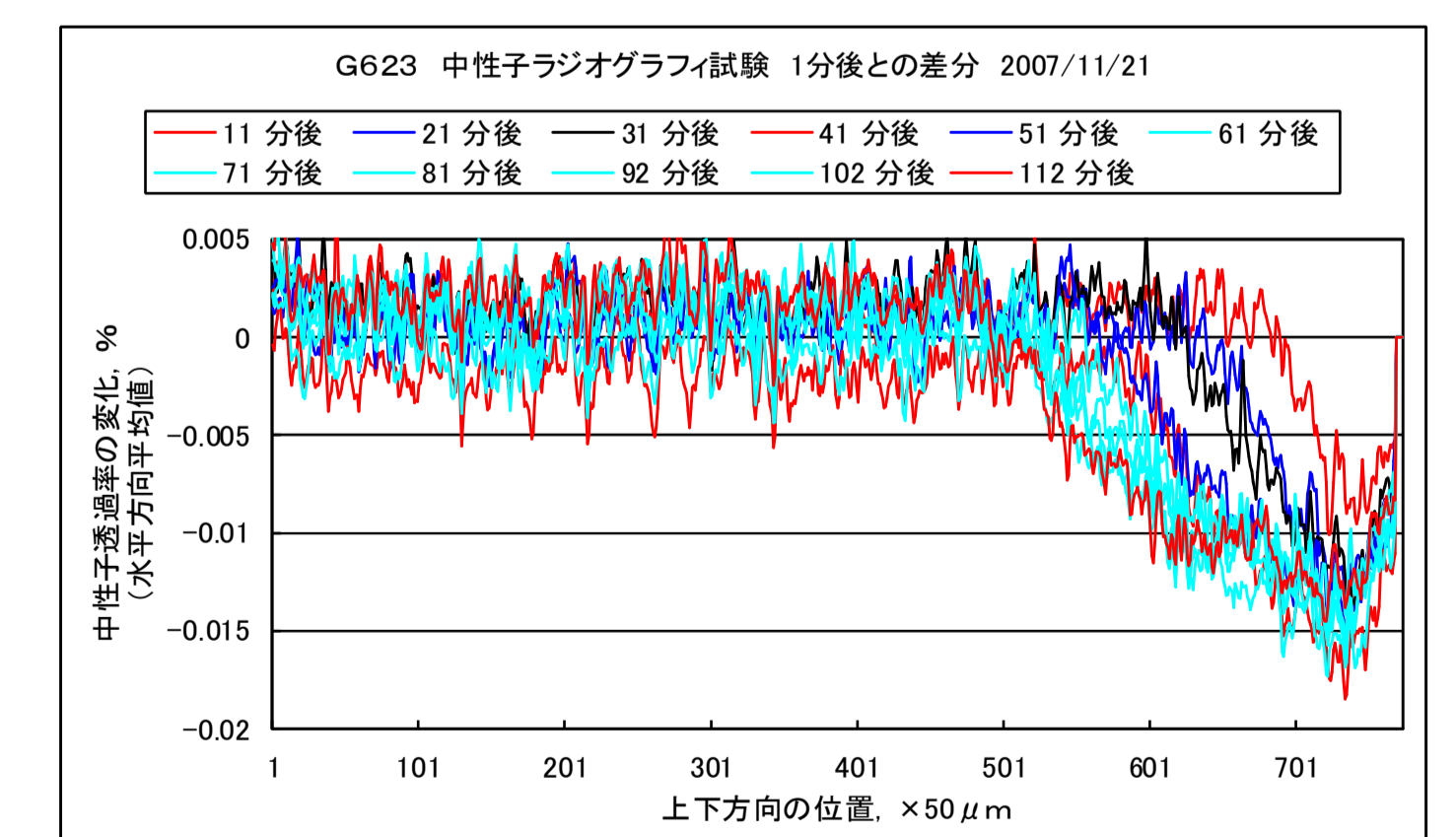
試験結果1. 真壁石（小目）では、71分以降は中性子透過率の変化はほとんど見られなかった。定常状態になったと考えられる。

試験結果2. 40mm角供試体の約20mmまで、水が浸透した。

中性子ラジオグラフィ試験結果 2007/11/21 その2 G623での中性子透過率の変化 A. 湿潤スポンジ挿入前との比較



B. 湿潤スポンジ直後との比較



試験結果1. G623では、61分以降は中性子透過率の変化は小さい。ほぼ定常状態になったと考えられる。

試験結果2. 40mm角供試体の約13mmまで、水が浸透した。

謝辞

中性子ラジオグラフィ試験実施とデータ解析において多大のご協力をいただいた松林政仁コーディネータに感謝します。本課題の実施あたり必要な手続きをしていただいた（財）放射線利用振興協会各位に感謝します。



中性子ラジオグラフィ供試体
稲田花崗岩
40mm×40mm×40mm
切り面・濡れ肌



中性子ラジオグラフィ供試体
真壁小目
40mm×40mm×40mm 切
り面・濡れ肌

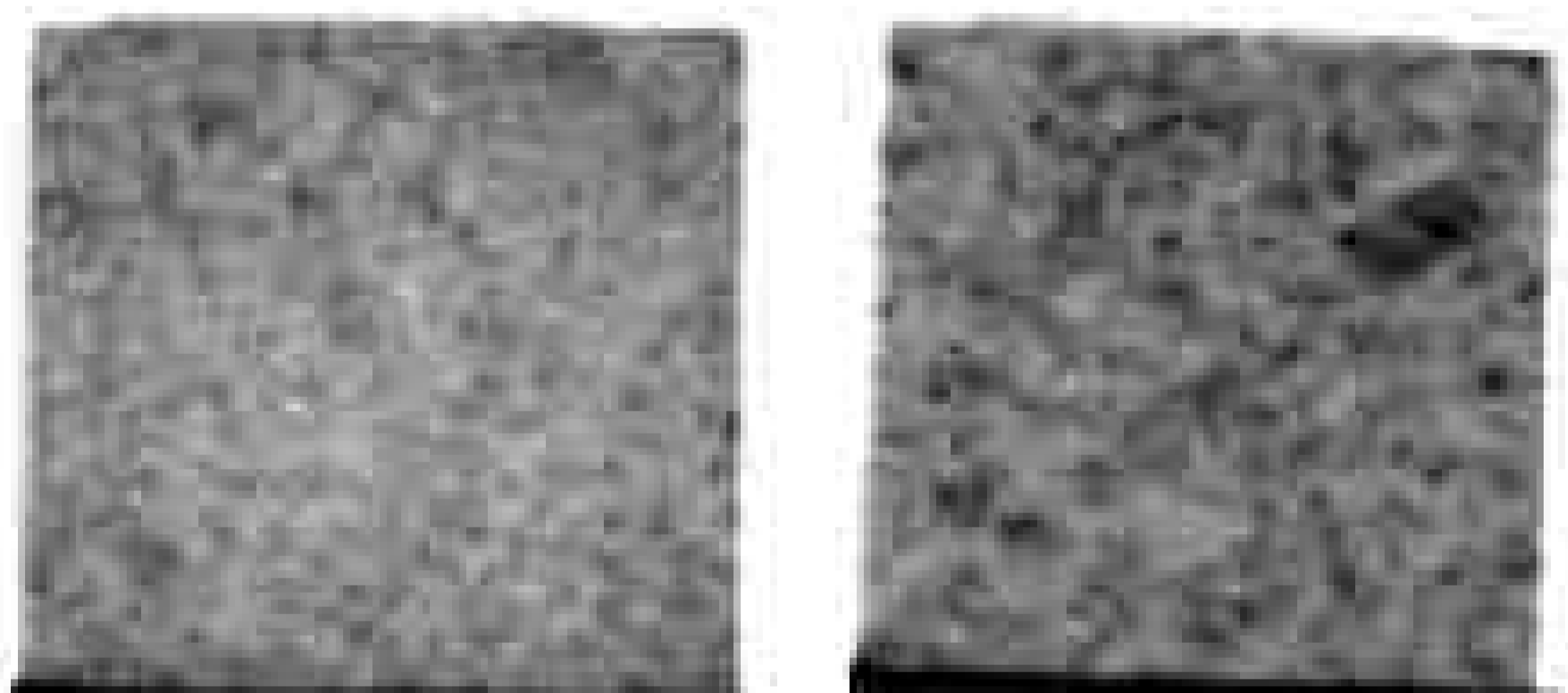


中性子ラジオグラフィ供試体
G614
40mm×40mm×40mm
切り面・濡れ肌



中性子ラジオグラフィ供試体
G623
40mm×40mm×40mm
切り面・濡れ肌

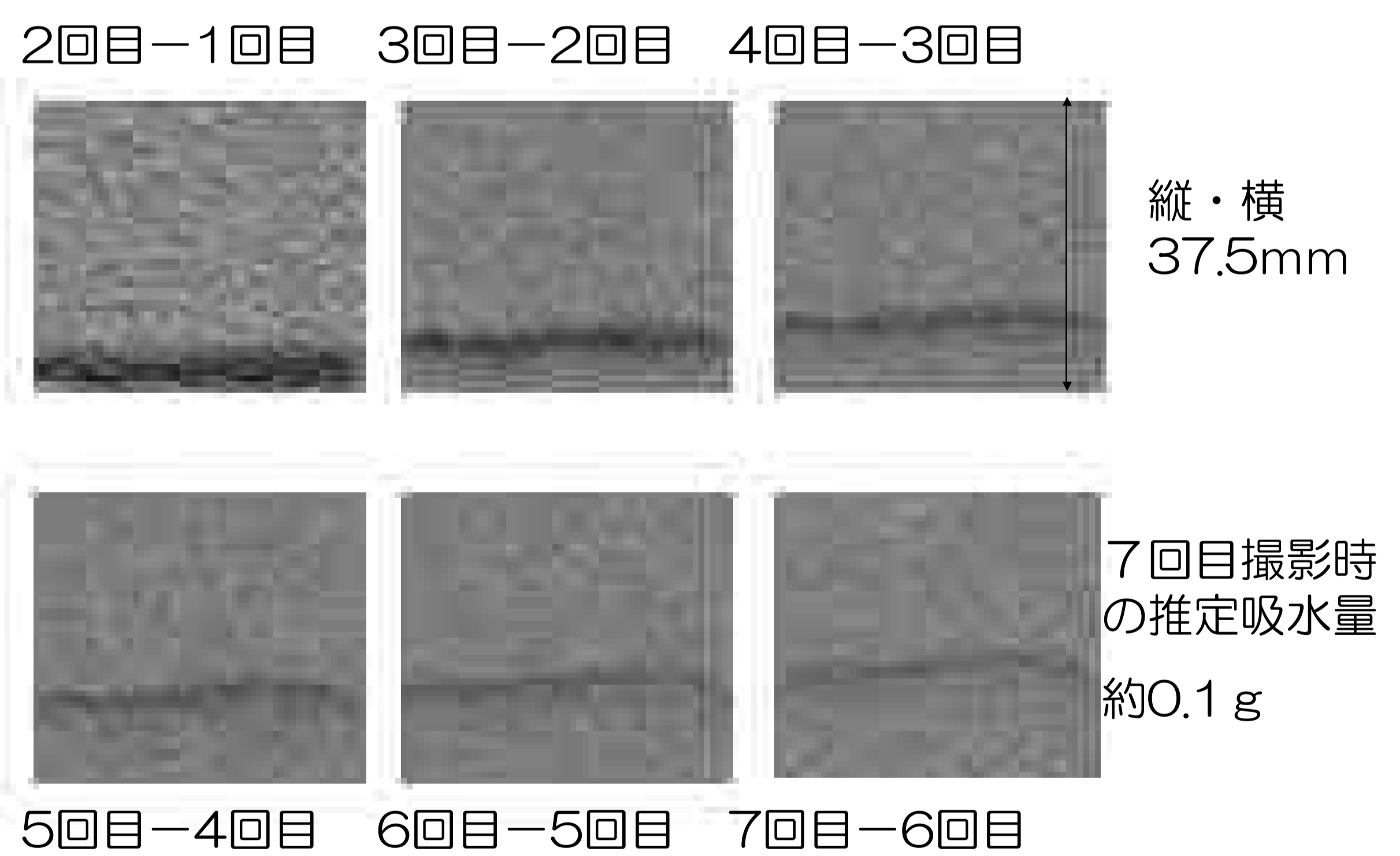
G614 (左) と稲田石 (右) の中性子ラジオグラフィ像
2007年トライアルユース 1回目



G614 40mm角

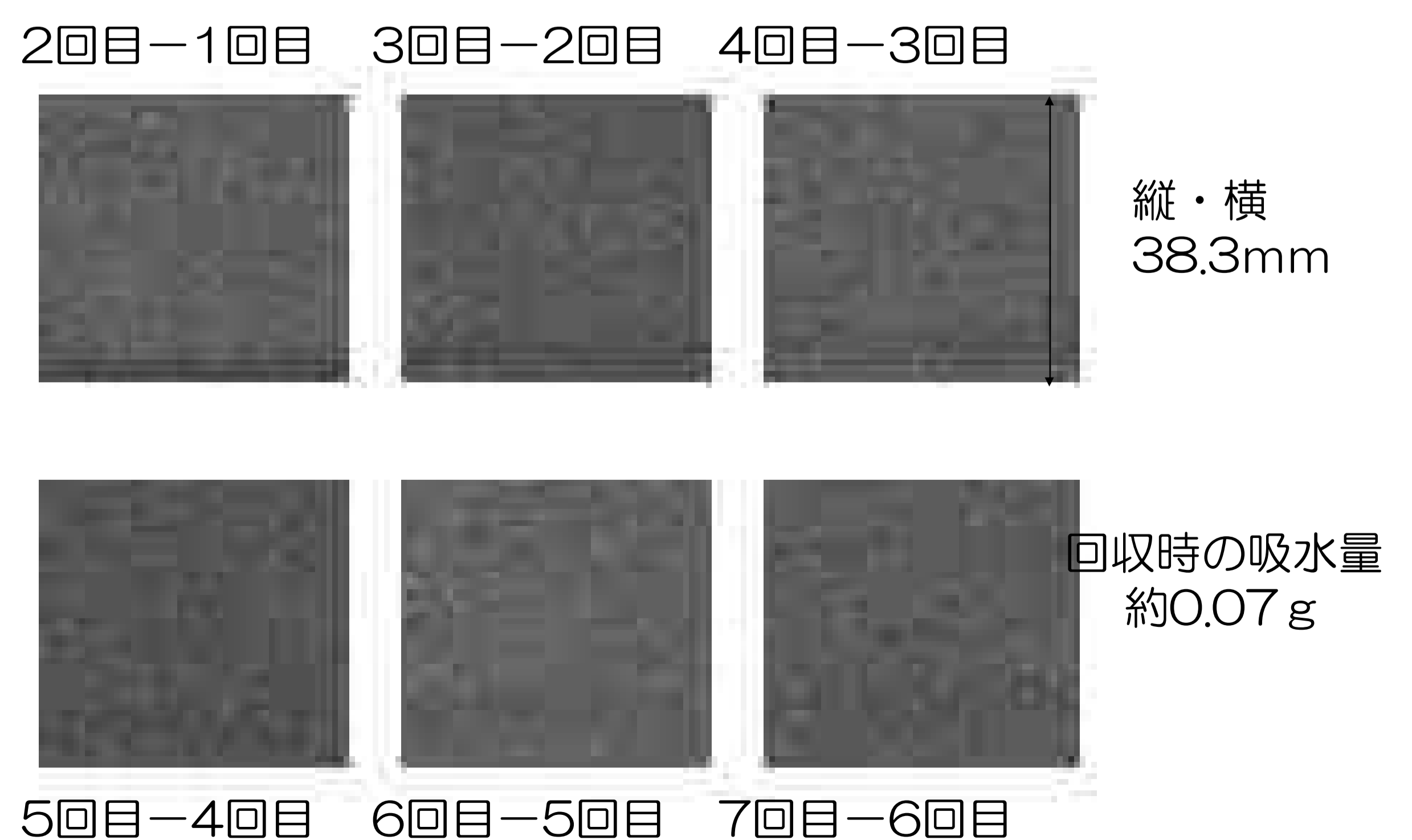
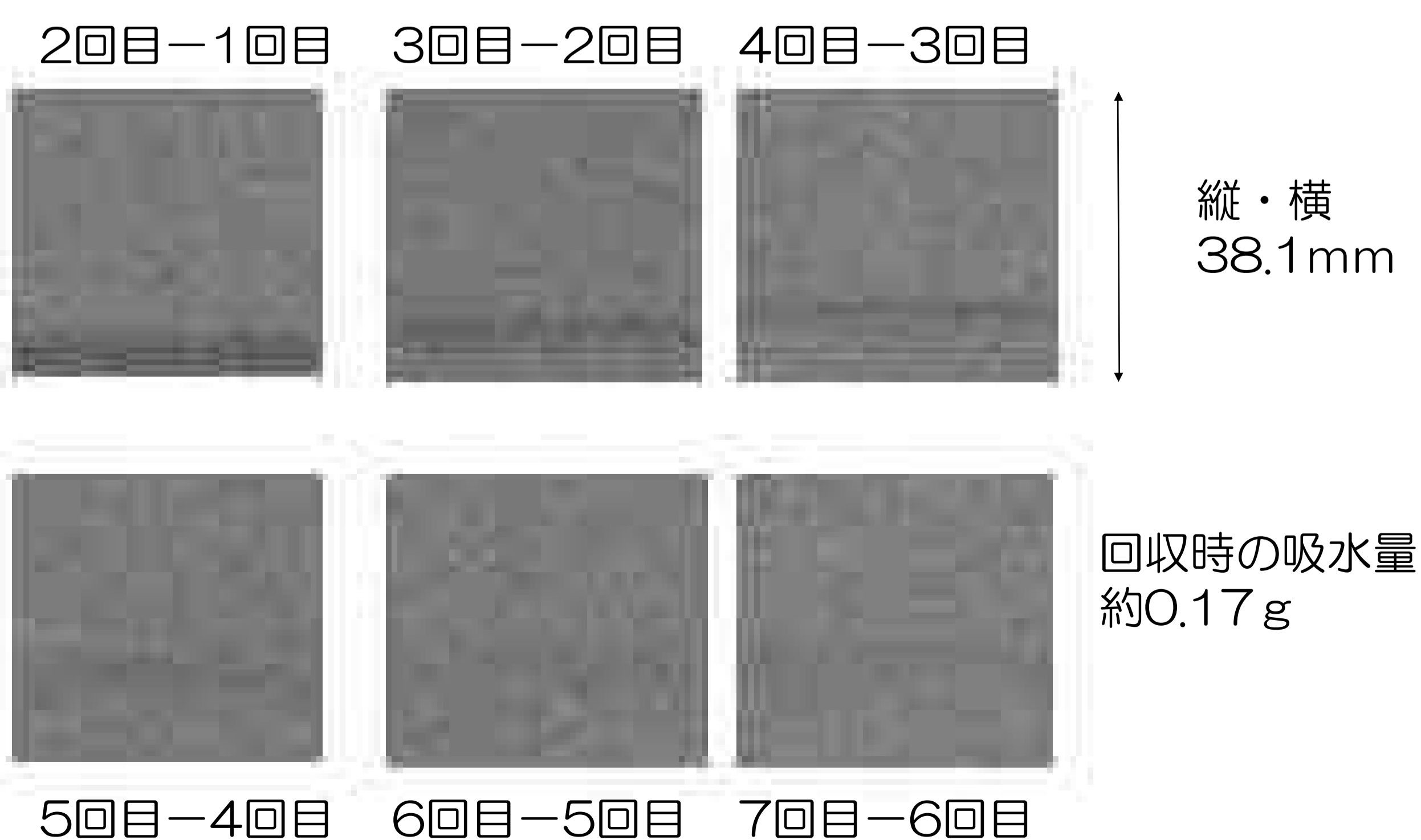
稲田石 40mm角

G614 中性子ラジオグラフィ試験結果 (10分後との画像の差分)
黒い部分が新たに水が浸透した箇所を示す。



真壁石 (小目) 中性子ラジオグラフィ画像 (10分毎の差分)
黒い部分が新たに水が浸透した箇所を示す。

G623 中性子ラジオグラフィ画像 (10分毎の差分)
黒い部分が新たに水が浸透した箇所を示す。



PGAに石材の産地同定

利用者 ○小島 均¹、吉田 博和²、浅野 信子³、長谷川 正一、長 秋雄⁴

所属 ¹(株)ひたちなかテクノセンター、²茨城県工業技術センター、

³羽黒石材商工業協同組合、⁴(独)産業技術総合研究所

1. はじめに（背景、目的等）

石材は舗装や床、外壁の仕上げ材料として用いられている。近年、国内産石材に比べ安価であることから、多様な外国産石材が多く使用されている。しかし、石材の産地同定は石材業者の経験から判断される場合がほとんどであり、より客観的な判別手法が必要とされている。これまで、色彩評価、帯磁率及び鉱物粒度分布特性による種別判定等の検討を行ってきたが、十分な判別能を有してはいない。そこで、即発γ線分析（PGA）による元素組成分析による石材の産地判定方法の検討を行なった。また、帯磁率及び画像解析による産地判定方法の比較検討を行なった。

2. 実験方法

測定用の試料を表1に示す。試料は、羽黒石材商工業協同組合より提供された100mm×100mm×5～10mmの試験体を50mm×50mm×5～10mmに切断して測定に供した。稲田石とG655、やさともかげとG688、羽黒糠目とG632が概観の似た石材である。

2.1 即発ガンマ線分析（PGA）

研究炉JRR-3の熱中性子ビームポート（T1-4-1）に設置された即発γ線分析装置を使用した。石材試料は、そのまま図1に示すようにFEP袋に入れ試料ホルダにセットし、ヘリウム雰囲気下500秒間の測定を行った。

2.2 帯磁率

帯磁率計KT-6を用い、100mm×100mm×5～10mmの試験体を5枚重ね、各5回測定を行った。

2.3 画像解析

試験体をフラットベッドスキャナ上に置き画像を収得した後、所定の画像処理を行い試験体の黒色全面積、黒色平均面積及び黒点の面積割合(%)を算出した。

3. 実験結果

3.1 即発ガンマ線分析（PGA）

PGAの結果を、各元素の即発γ線強度をシリコン（Si）の強度で除した値を表2に示す。各石材の主成分であるナトリウム（Na）、カリウム（K）、鉄（Fe）、アルミニウム（Al）に大きな差異は見られなかったが、微量成分であるホウ素（B）に大きな差異が認められた。図2にY軸に[B/Si比]をX軸に[Fe/Si比]をプロットしたグラフを示す。各石材とも分布は明瞭に分かれ、産地判別の手段として利用可能であった。

表1 試料

国産材	中国産材	試料寸法	試料数
稲田石 羽黒石材工業(株) 笠間市福田字福田沢国有林242林班イ小班	G655 中華人民共和国 福建省	50mm × 50mm × 5~10mm	各20
やさともかげ (株)石原石材 石岡市大塚字道坂国有林227林班イ小班	G688 中華人民共和国 福建省		
羽黒糠目 川俣石材工業 桜川市犬田字東山1882(外7番)	G632 中華人民共和国 福建省		



図1 測定試料のセットアップ

表2 石材のPGA測定結果

	稲田			G655			やさともかげ			G688			羽黒糠目			G632		
	平均	標準偏差	C.V(%)	平均	標準偏差	C.V(%)	平均	標準偏差	C.V(%)	平均	標準偏差	C.V(%)	平均	標準偏差	C.V(%)	平均	標準偏差	C.V(%)
B/Si	0.618	0.084	13.6	0.204	0.034	16.5	0.450	0.051	11.4	0.833	0.055	6.6	0.755	0.083	11.0	0.170	0.044	25.6
K/Si	1.656	0.216	13.1	1.621	0.187	11.5	1.537	0.218	14.2	1.233	0.156	12.6	0.986	0.055	5.6	1.179	0.024	2.1
Na/Si	2.084	0.408	19.6	2.456	0.310	12.6	1.995	0.237	11.9	2.974	0.500	16.8	2.827	0.132	4.7	3.800	0.106	2.8
Ti/Si	0.084	0.018	21.9	0.105	0.015	13.9	0.172	0.014	8.1	0.301	0.027	9.0	0.264	0.020	7.6	0.170	0.012	6.9
Fe/Si	0.170	0.024	14.3	0.136	0.019	13.9	0.273	0.022	8.0	0.391	0.043	11.0	0.399	0.016	4.0	0.245	0.010	4.0
Ca/Si	0.097	0.025	26.0	0.099	0.012	12.6	0.144	0.013	9.2	0.237	0.013	5.5	0.249	0.011	4.3	0.178	0.010	5.8
H/Si	0.117	0.010	8.6	0.107	0.010	9.4	0.189	0.016	8.4	0.260	0.012	4.7	0.278	0.008	2.8	0.132	0.007	4.9
Gd/Si	0.826	0.132	15.9	0.967	0.121	12.5	1.139	0.111	9.7	0.801	0.126	15.7	0.799	0.025	3.2	0.559	0.014	2.6
Sm/Si	0.630	0.129	20.5	0.594	0.075	12.6	0.700	0.081	11.6	0.573	0.105	18.3	0.539	0.015	2.8	0.451	0.013	2.8

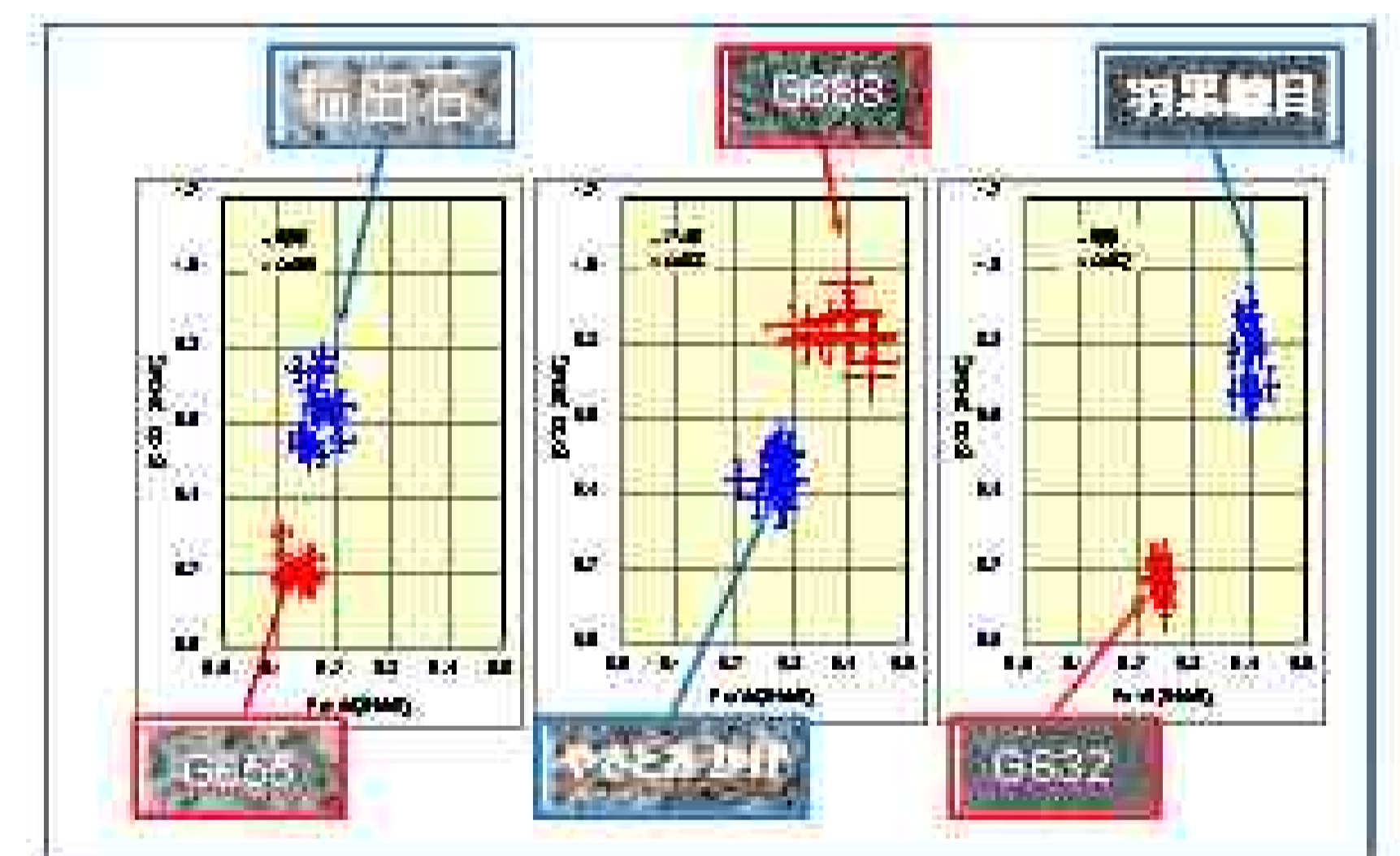


図2 PGA測定結果 ホウ素/ケイ素比-鉄/ケイ素比

3.2 帯磁率

石材の帯磁率は、筑波西部地域産材で約0.07～0.17（×10⁻³SI）であるのに対し、中国産石材は約8.0～15.0（×10⁻³SI）となり大きな差異があった。磁化鉱物に多く含有される鉄分と帯磁率の関係を評価するため[Fe/Si]をY軸に帯磁率をX軸にプロットしたグラフを図3に示す。各石材の[Fe/Si]比には大きな差異が認められないが、[Fe/Si]比と帯磁率をプロットする事により明確に判別が可能であった。

3.3 画像解析

画像解析結果を表3に示す。また、石材中の黒色鉱物に多く含有される鉄分と黒色面積の割合の関係を評価するため各石材の黒点面積の割合をX軸に、[Fe/Si]比をY軸にプロットしたグラフを図4に示す。やさともかげvsG688及び羽黒糠目vsG632は明確に判別が可能であったが、稲田石vsG655は判別が困難であった。

表3 石材の画像解析結果(黒点の面積)

	稲田		G655		やさともかげ		G688		羽黒糠目		G632	
	平均	標準偏差	平均	標準偏差	平均	標準偏差	平均	標準偏差	平均	標準偏差	平均	標準偏差
黒色の全面積 (pixel)	9804	1945	9050	1388	26232	2719	42579	3973	53046	3481	13559	1555
黒色平均面積 (pixel)	31.8	5.2	23.7	3.7	25.9	2.8	39.2	5.5	18.2	1.2	5.9	0.5
黒色の割合 (%)	3.27	0.67	2.69	0.45	7.94	0.76	12.53	1.05	16.04	1.09	4.05	0.40

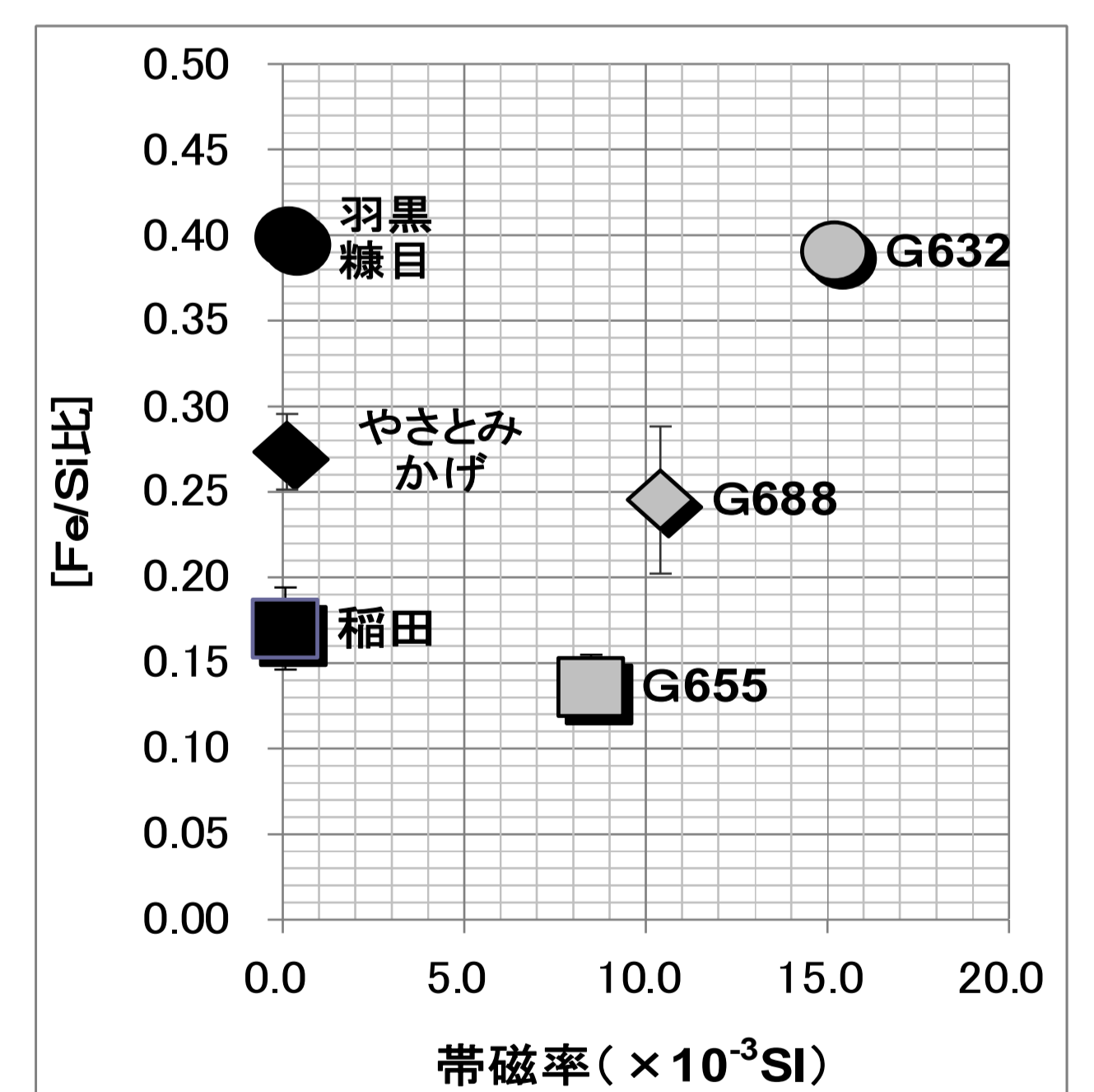


図3 帯磁率と[Fe/Si比]

4. まとめ

石材主成分であるケイ素（Si）と鉄分（Fe）の比を横軸にホウ素/ケイ素比を縦軸にプロットすることにより外観の似た筑波西部地域産材と中国産材の産地の判別が可能であった。帯磁率は、筑波西部地域産材と中国産材に大きな差異が認められ、産地判別の有効な手段と考えられた。画像解析を行い求めた各石材の黒色面積割合では、やさともかげvsG688及び羽黒糠目vsG632は判別可能であったが、稲田石vsG655は判別が困難であった。今後は、筑波西部地域産地間の成分変動の調査を実施し、中国産材との判別をより確かなものとする。エポキシ樹脂、フッ素ゴムは塩素が多く、塩素プロファイルを測定するには適していないことがわかった。テフロンシートを溶かすか、テフロン溶液の使用を検討する。

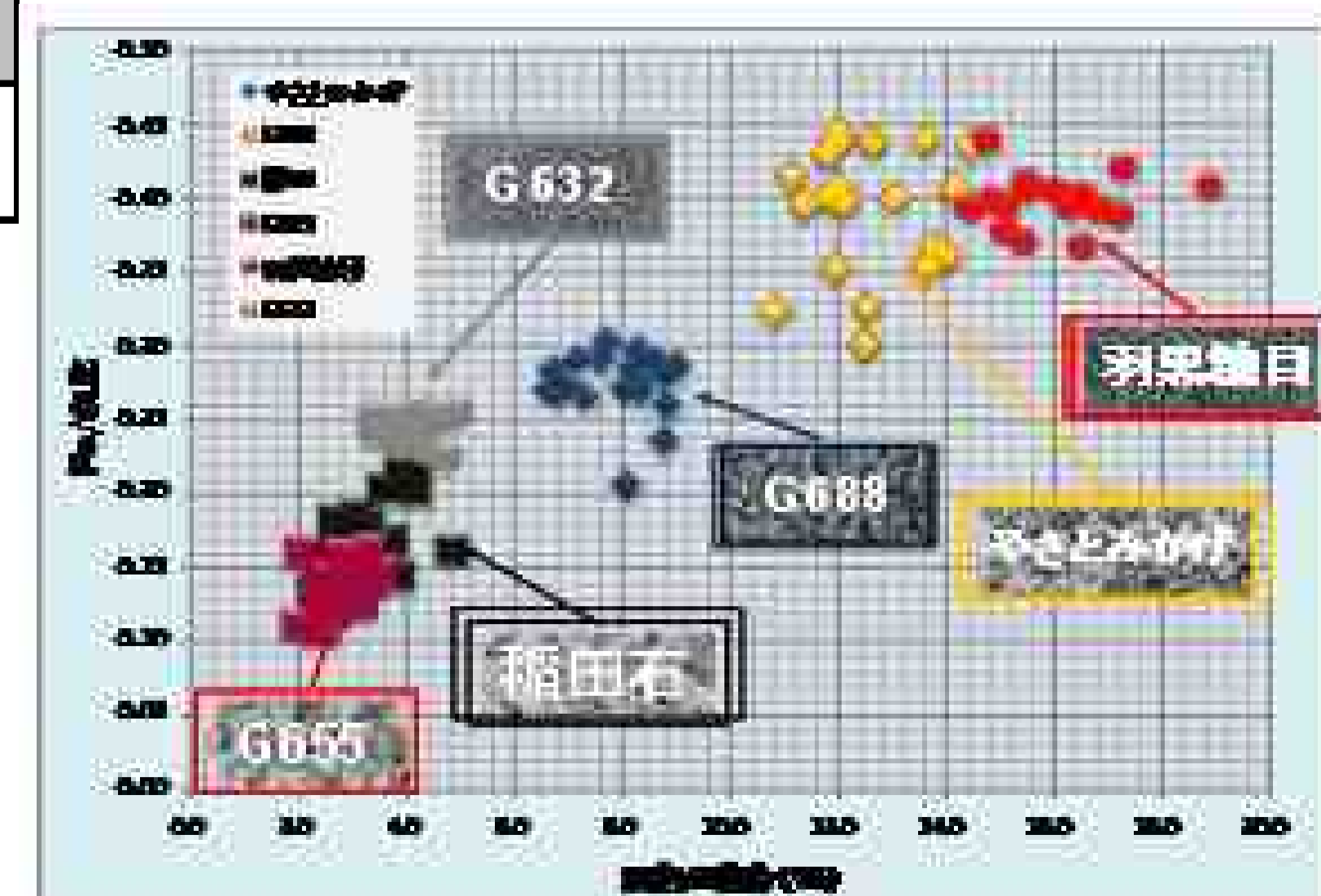


図4 画像解析結果:黒点面積の割合と鉄/ケイ素比

PGAによる石材の産地同定 (成分の産地内変動に石材の産地同定)

利用者 ○小島均¹、沼尾達弥²、舟川勲²、白土雅彦²、関根晋也²、吉田博和³、浅野信子⁴、長谷川正一⁴、長秋雄⁵

所属 ¹(株)ひたちなかテクノセンター、²茨城大学工学部、³茨城県工業技術センター、⁴羽黒石材商工業協同組合、⁵産業技術総合研究所

1. はじめに (背景、目的等)

石材は舗装や床、外壁の仕上げ材料として用いられている。近年、国内産石材に比べ安価であることから、多様な外国産石材が多く使用されている。しかし、石材の産地同定は石材業者の経験から判断される場合がほとんどであり、より客観的な判別手法が必要とされている。上期トライアルユース課題「課題番号20：PGAによる石材の産地同定」において、主に茨城県産材と中国産材別の元素分析を行い、PGAによる石材の産地判定方法の検討を行なった。また、帯磁率及び画像解析による産地判定方法の比較検討を行なった。下期では、茨城県産材の元素の変動幅を確認し、PGAによる石材の産地同定をより確実なものにすることを目的とした。

2. 実験方法

測定用の試料を表1に示す。試料は、羽黒石材商工業協同組合他より提供された100mm×100mm×5~10mmの試験体を50mm×50mm×5~10mmに切断して測定に供した。稲田石3種、やさとみかげ1種、真壁中目石1種及び、羽黒糠目石2種を試料とした。上期及び下期の測定試料の名称・採掘場所を表1に示した。

2.1 即発ガンマ線分析 (PGA)

研究炉JRR-3の熱中性子ビームポート (T1-4-1) に設置された即発γ線分析装置を使用した。石材試料は、そのまま図1に示すようにFEP袋に入れ試料ホルダにセットし、ヘリウム雰囲気下500秒間の測定を行った。

2.2 帯磁率

帯磁率計KT-6を用い、100mm×100mm×5~10mmの試験体を5枚重ね、各5回測定を行った。

2.3 画像解析

試験体をフラットベッドスキャナ上に置き画像を収得した後、所定の画像処理を行い試験体の黒色全面積、黒色平均面積及び黒点の面積割合(%)を算出した。

3. 分析結果

3.1 即発ガンマ線分析 (PGA)

PGAの結果の一部を表2に示した。茨城県産材の石材種別間の組成のうち、ホウ素 (B) の変動が大きいことが判明した。また、各石材の主成分であるナトリウム (Na)、カリウム (K)、鉄 (Fe)、アルミニウム (Al) に大きな変動は見られなかった。中目と小目では、県産材と中国産材に[Fe/Si]比の差異が認められた。図2にY軸に[B/Si比]をX軸に[Fe/Si比]をプロットしたグラフを示す。稲田石及び糠目石に類似した中国産材の判別は可能であったが、中目②のB/Si比とG688の分布が重なり、石種の判別は難しいと思われた。

3.2 帯磁率

大目材である稲田石の帯磁率0.07~0.09 (×10⁻³SI) に対し、中国産材 (G655) は、8.5 (×10⁻³SI) と大きな差異があった。中目材、小目材についても同様の結果であった。磁化鉱物に多く含有される鉄分含有量と帯磁率の関係の評価するため[Fe/Si]をY軸に帯磁率をX軸にプロットしたグラフを図3に示す。大目材では、[Fe/Si]比と帯磁率をプロットする事により明確に判別が可能であった。

3.3 画像解析

画像解析とPGAの結果を石材種別に、石材中の黒色鉱物に多く含有される鉄分と黒色面積の割合の関係を黒点面積の割合をX軸に、[Fe/Si]比をY軸にプロットしたグラフを図4に示す。稲田①②③④ Vs G655は判別が困難であった。また、中目①②vs G688及び糠目①②vs G632は明確に判別が可能であった。

4. まとめ

茨城県産材の石材種別間の元素組成のうち、ホウ素 (B) の変動が大きいことが判明した。また、各石材の主成分であるナトリウム (Na)、カリウム (K)、鉄 (Fe)、アルミニウム (Al) に大きな変動は見られなかった。B/Si : Fe/Si比をプロットしたグラフから、稲田石及び糠目石に類似した中国産材の判別は可能であった。しかし、中目② (真壁中目石) は中国産材であるG688と分布が重なり、石種の判別は難しいと思われた。帯磁率測定は、有効な判別法と考えられ、帯磁率と[Fe/Si]比をプロットする事により各石種とも明確に判別が可能であり、強い磁石を利用した現場・簡易型の判別法が考えられる。

黒点の面積割合と[Fe/Si]比をプロットしたグラフから、中目及び小目は産地判別が明確に可能であったが、大目である稲田石は判別が困難であった。これらのことから、茨城県産材と中国産材の産地判別には、帯磁率測定が最も有効と考えられ、また、PGAによる元素組成及び画像解析の手法を併用することでより確実な判定が可能となると考えられる。

表2 石材のPGA測定結果

区分	石種		B/Si	K/Si	Fe/Si
大目	稲田①	平均	0.62	1.66	0.17
		標準偏差	0.08	0.22	0.02
	稲田②	平均	1.54	1.47	0.15
		標準偏差	0.16	0.17	0.02
	稲田③	平均	1.04	1.40	0.15
		標準偏差	0.17	0.19	0.02
	稲田④	平均	0.93	1.53	0.15
		標準偏差	0.11	0.21	0.02
G655	平均	0.20	1.62	0.14	
	標準偏差	0.03	0.19	0.02	
中目	中目①	平均	0.45	1.54	0.27
		標準偏差	0.05	0.22	0.02
	中目②	平均	0.72	1.40	0.26
		標準偏差	0.13	0.31	0.02
G688	平均	0.83	1.23	0.39	
	標準偏差	0.05	0.16	0.04	
小目	糠目①	平均	0.75	0.99	0.40
		標準偏差	0.08	0.06	0.02
	糠目②	平均	1.43	0.82	0.38
		標準偏差	0.10	0.07	0.02
G632	平均	0.17	1.18	0.25	
	標準偏差	0.04	0.02	0.01	

表1 測定試料の概要

区分	試料No.	種別	採取場所在地	事業所名
大目	稲田①	稲田石	笠間市稲田字稲田沢	羽黒石材工業(株)
	稲田②	稲田石	笠間市稲田	中野組石材工業(株)
	稲田③	稲田石	笠間市稲田	(株)タカタ
	稲田④	稲田石	笠間市稲田字稲田沢	(株)堀石材工業
	G655		中国 福建省	
中目	中目①	やさと	石岡市大塚字這坂	(株)石原石材
	中目②	真壁	桜川市真壁町白井字北山	寺西石材(株)
	G688		中国 福建省	
小目	糠目①	糠目石	桜川市上城	(有)谷中石材
	糠目②	青糠目石	桜川市大田字東山	(有)川俣石材工業
	G632		中国 福建省	

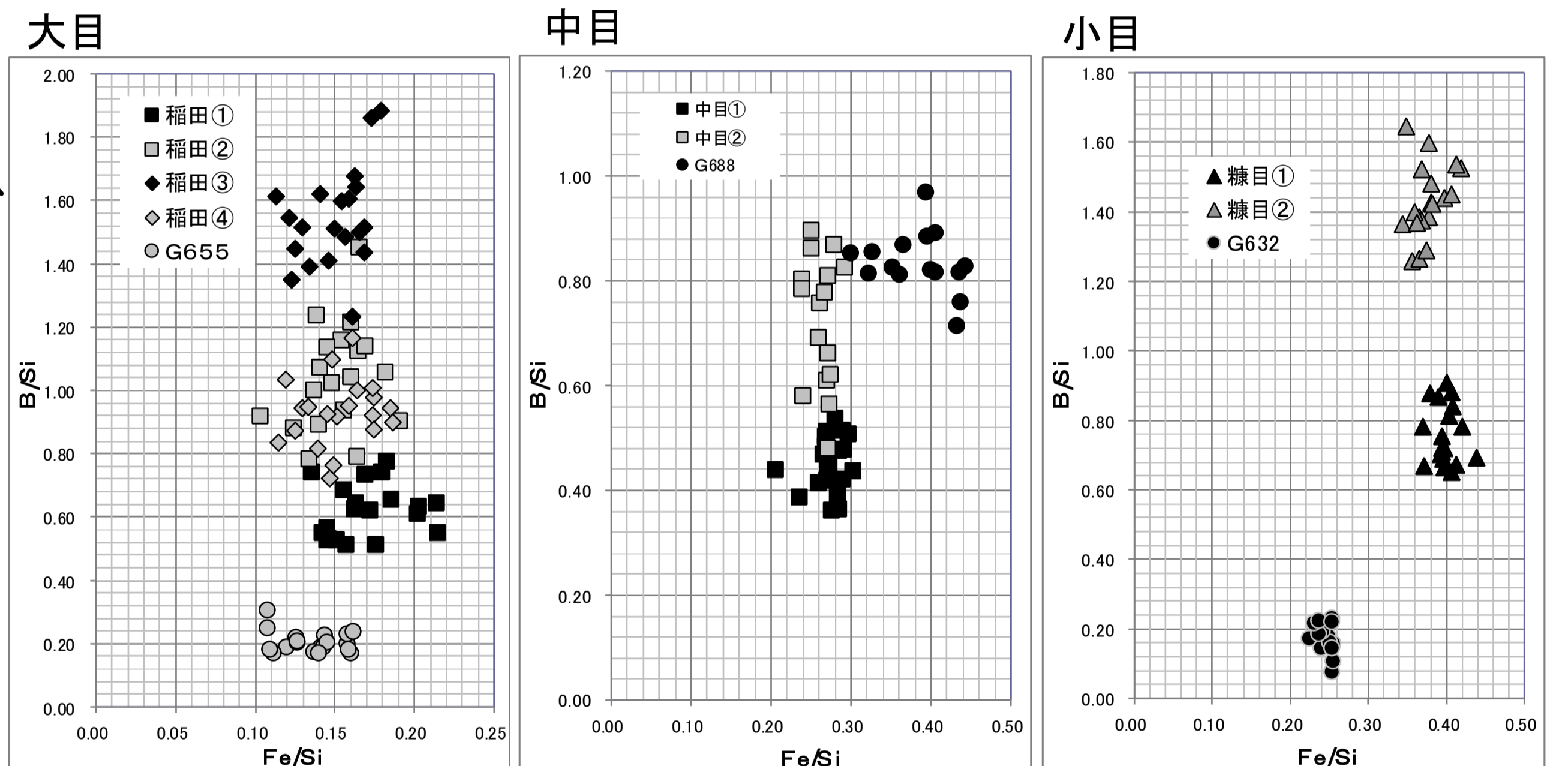


図2 PGA測定結果 ホウ素/ケイ素比:鉄/ケイ素比

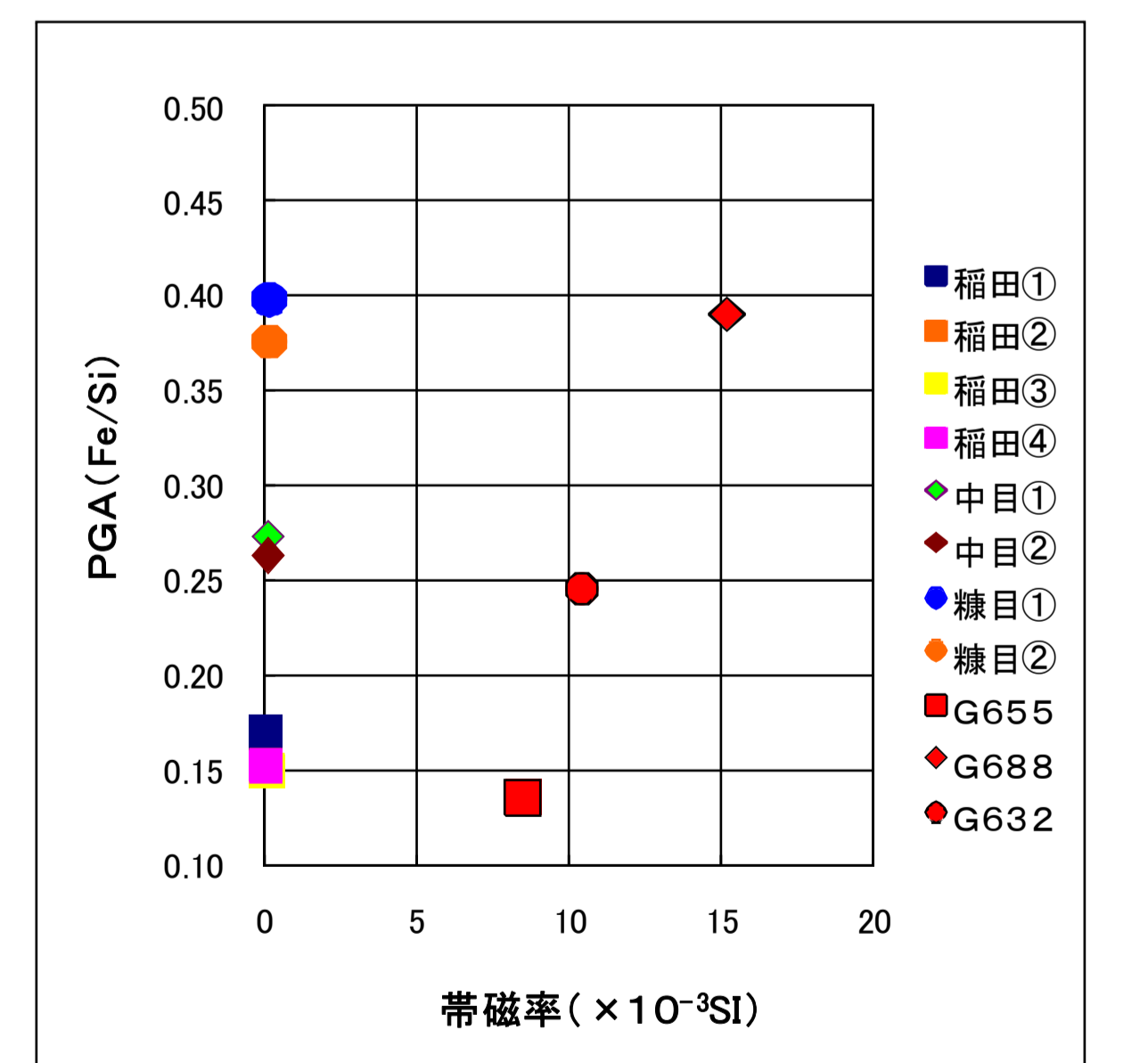


図3 帯磁率とFe/Si比

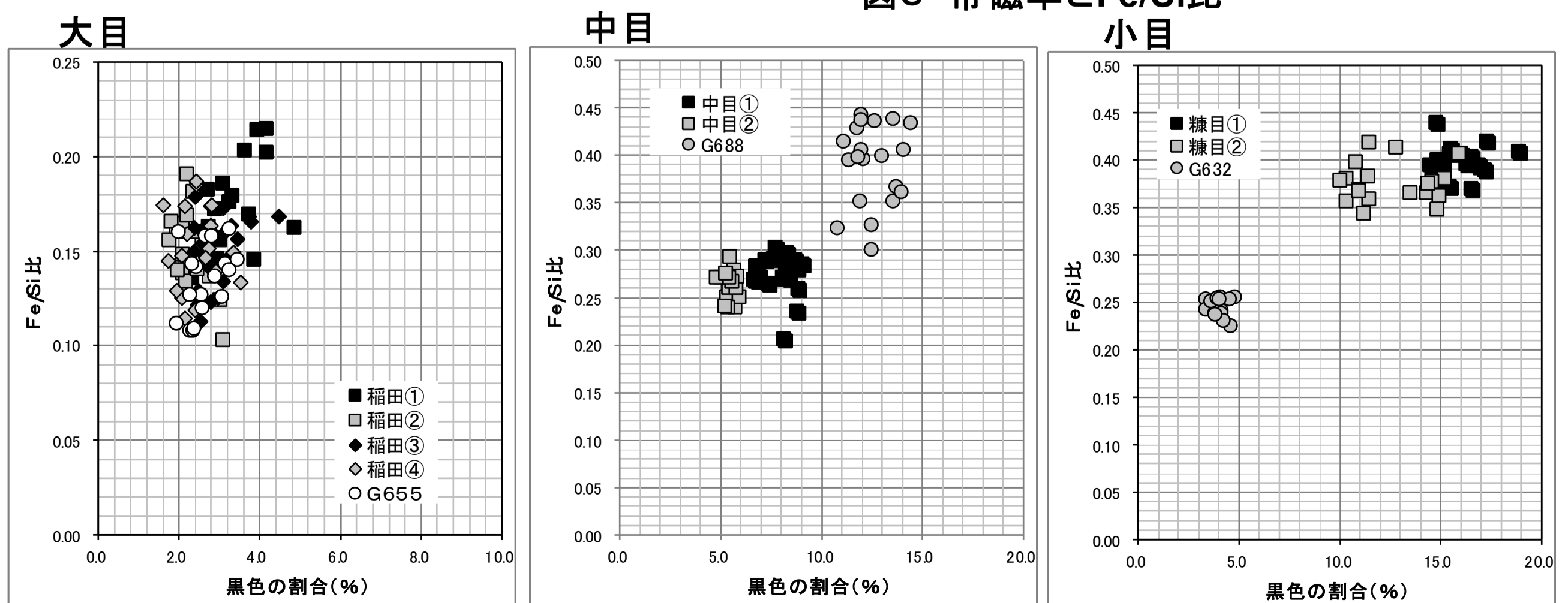


図4 画像解析結果 黒点割合とFe/Si比

高性能中性子遮蔽材料の遮蔽性能評価

利用者 ○柴草 茂樹¹、安藤 正博¹、重野 能徳¹、上野 寛之²

所属 ¹コバレントマテリアル(株) 、²(株)FNC JAPAN

1. 要旨

¹⁰B濃度を調整したSiC-BNセラミックス粉末を樹脂で固め、透過中性子強度と試料厚みとの関係性を評価した。その結果、¹⁰B濃度及びその吸収断面積から算出した値と実験値が良く一致した。

2. 実験目的

弊社では高性能な中性子遮蔽用材料を開発している。この材料は、SiC-BNから構成されたセラミックスであり、他の遮蔽材と比較して高密度にBを添加できるものである。この材料が高温においても健全性が高いこと、及び、¹⁰Bの高密度充填材であることから、薄くて軽い本材料は超高温環境下での中性子遮蔽材料として利用されるものと期待される。そこで、¹⁰B濃度の異なる高性能中性子遮蔽体試料を調製し、JRR-3の熱中性子ビームを利用して試料の吸収率の測定実験を実施した。開発したSiC-BNセラミックス粉末の吸収率についての実験結果を計算結果と比較検討し、設計通りの中性子遮蔽性能が出ているか否かを評価する。

3. 実験方法

先ず¹⁰B濃度を変えたSiC-BNセラミックス粉末を調製した。この粉末を樹脂と均一になるまで混合し、成形した後、直径約3cm、厚さ約1mmの円盤状の試料に複数枚加工した。測定は、JRR-3の即発γ線分析装置内に設置されている中性子モニター用の中性子検出器(³He検出器)を使用し、その前方に試料片を中性子ビーム方向に積み重ねて行き、それぞれの厚さにおける透過中性子を計測した。また、透過率は、SiC-BNセラミックス粉末を含まない樹脂のみの参照試料についても透過中性子を計測した。これは、試料中の樹脂による散乱及び吸収効果をキャンセルするためのものである。

4. 研究成果

樹脂中の水素原子によって、中性子が散乱及び吸収される。そこで、参照試料の中性子透過率の実測値を基に、各試料について透過度の補正をそれぞれ行った。¹⁰B濃度の異なる3つの試料について、中性子透過率の試料厚み依存性を図1に示す。縦軸には透過率の対数を、横軸には厚みをとった。この図から、濃度1試料及び濃度2試料について、透過率の厚み依存性は、直線関係を示していることが判る。また、¹⁰Bの中性子吸収断面積を基に計算した透過率の厚さ依存性をそれぞれ赤、黒色の線で示した。測定結果と計算値は非常に良く一致した。¹⁰B濃度の高い試料については、透過率が低いためバックグラウンドの影響が大きく、有効な測定点は一点のみであった。この高濃度な試料についても測定値と計算値が良い一致を示している。この実験から、要求される中性子遮蔽性能を持つ遮蔽体製品を設計どおり製作できることを確認した。

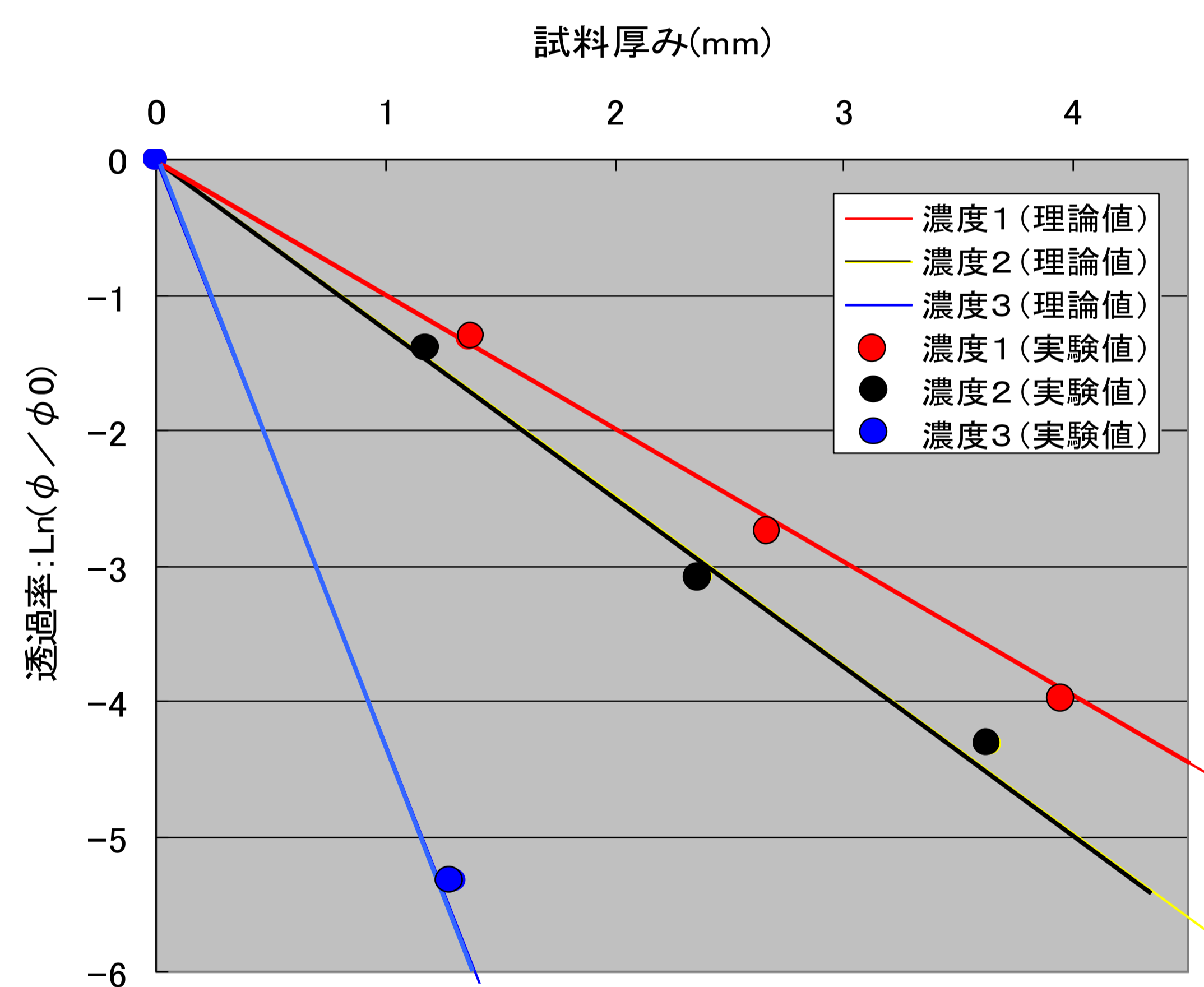


図1. 中性子透過率の試料厚み依存性

5. 結果・考察

中性子遮蔽材としてSiC-BNセラミックス粉末を開発し、設計値通りの中性子遮蔽性能が出ることを確認した。これにより、遮蔽材料スペックの重要な遮蔽項目を担保することができ、また、この中性子遮蔽材が原子力分野における安全性確保の向上に寄与する可能性が見込まれるので、本評価は極めて有意義なものである。今後、高いエネルギー(～MeV)の中性子を用いて、弊社遮蔽材について遮蔽性能の検証、及び樹脂を使用しないSiC-BNセラミックスの遮蔽性能の検証を実施したいと考えている。

6. 引用(参考)文献等

なし

99mTcジェネレータ用Mo吸着剤の Mo吸着能の直接観察

利用者 ○菱沼 行男¹、長谷川 良雄¹、鈴木 将¹、栗原 克宜¹、久保 陽介¹、児玉 弘人²

所属 ¹(株)アート科学、²茨城県商工労働部

1. 要旨

吸着剤中の吸着Mo量の直接測定及び不純物である塩素の測定が可能であり溶液側で評価した値と相関があることが確認できた。

2. 実験目的

医療用^{99m}Tcジェネレータの開発にとって、(n, γ)法⁹⁹Moを利用できるMo吸着剤PZCの開発は重要で、その性能として250mg/g-PZC程度以上にすることが求められている。現状は200-250mgとされているが、その評価法は、吸着後のMo溶液中のMo量からPZCに吸着された量を推測する間接的な方法である。正確なMo吸着量の直接測定と、医療用として利用する場合にはPZC中に含まれる不純物を即発 γ 線分析により把握しておくことが必須である。これらの分析により、PZCの改良と実用化を加速することができる。

3. 実験方法

PZCへのMoの吸着は、PZC中のClと化学量論的に置換して起こると推定されている。また、Mo溶液の温度が高いほど吸着速度は速いことがわかっている。したがって、吸着温度と時間をパラメータとして、PZC中のMo量とCl量あるいはClの加水分解により生ずると予想されるOHの相関を検討する。今回の測定では、PZC及びその改良品であるポリチタン化合物（PTC）について即発 γ 線分析を行った。

4. 研究成果

金属のPZCの即発 γ 線分析の結果を表1に、ポリチタン化合物（PTC）の即発 γ 線分析の結果を表2に示す。

表1 PZCの即発 γ 線分析によるMo吸着量と塩素分析結果

試料名	試料量 (g)	吸着量 (mg-Mo/g-PZC)	塩素 (重量%)	
ポリジルコニウム化合物	吸着後	0.17410	240	0.38%
	吸着前	0.18440	0	7.56%

表2 PTCの即発 γ 線分析によるMo吸着量と塩素分析結果

試料名	試料量 (g)	PGAによる Mo吸着量(mg/g)	ICPによる Mo吸着量(mg/g)	Cl (重量%)	
ポリチタン化合物	pH3	0.232680	178	205	0.14%
ポリチタン化合物	pH4	0.218700	151	202	0.14%
ポリチタン化合物	pH5	0.199640	169	185	0.12%
ポリチタン化合物	pH6	0.171060	118	133	0.10%
ポリチタン化合物	pH8	0.171060	80	85	0.06%
ポリチタン化合物	pH9	0.197460	81	82	0.06%

5. 結果・考察

即発 γ 線分析によるPZCのMo吸着量と塩素分析結果より、240mg-Mo/g-PZCの結果が得られ溶液分析結果を裏付ける結果が得られと共に、吸着剤の塩素分析結果より吸着剤の塩素が外れてMoが吸着しているとの確証を得ることができた。また、ICP-AES法による新吸着剤であるPTCのMo吸着量の評価結果と即発 γ 線分析法との相関が取れ、分析方法として成立することが確認できた。

6. 引用（参考）文献等

なし

ボールペン用ボール中の微量成分分析

利用者 ○豊崎 文博、大久保 晶夫、永木 武

所属 ペンてる株式会社茨城工場中央研究所

1. 要旨

ボールペンのボールを即発 γ 分析装置にて成分分析を行った。微量の不純物の検出による書き味の差を調べることが出来るかを調査した。

2. 実験目的

ボールペンの筆記特性の評価の1つとして書き味がある。一般的には、動摩擦測定器などを用いて、紙面上を筆記したときのボールの転がり抵抗値などで軽い書き味や重い書き味を代用特性として測定している。また、ボールの回転が悪い場合には、筆跡として点線になったり、綺麗な筆跡にならないことがある。ボールペンのボールは一般的には炭化タングステン（WC、タングステン・カーバイド）と結合剤（バインダ）であるコバルト（Co）を混合して焼結したものを指す。主に切削加工や金型などの耐磨耗性を要求される分野で使用され、ボールペンに近い物ではベアリングボールに相当する。一般的には超合金だが、ボールペンのインキとの反応抑制のためCrの添加やボールへのインキの乗り等を考慮し、種々粒子径や微量成分の添加配合、表面粗さ等をコントロールし最適なボールとして設計している。ボールペン筆記における問題として、同種のボールで筆跡の異なる現象が確認された。表面粗さは、Raで8~10 nmに研磨仕上げされているが、良いロットと悪いロットが発生した。配合成分のバラツキの差や不純物の混入によるのか分析を試みる。図1にボールペンのペン先の様子を示す。成分分析としてXMAは表面の成分であり全体を把握することが難しく、また、原子吸光、ICP等は溶解処理が必要となる。そこで中性子線を利用した即発 γ 線分析装置（PGA）により、ボールの成分比の違いやその他含まれている金属化合物、不純物の検出を行い、筆跡の良いボールと悪いボールの違いを調べた。

3. 実験方法

JRR-3の即発 γ 線分析装置により 書き味の異なる ϕ 0.7 mmのボールを約（250mg, 34個）フッ素樹脂フィルム製の袋に入れサンプルとした。測定時間は、2000秒とした。図2に測定試料と試料設置の様子等を示す。

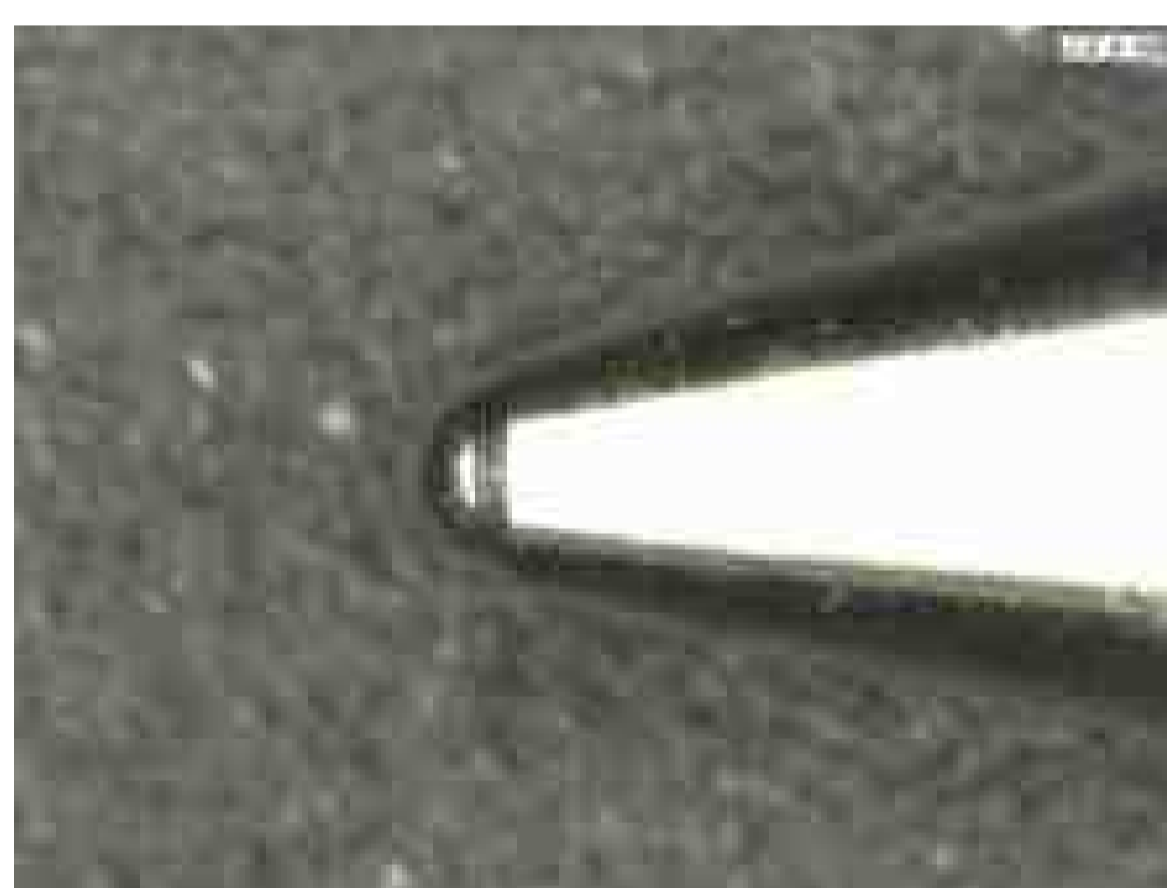


図1 ボールペンのペン先の様子



図2 PGAのためのボールペンのペン測定試料とその設置の様子

左：サンプル封入状態、中：サンプルをつるした状態、右：即発 γ 装置内部サンプルセット状態

4. 結果・考察

ボール試料の即発 γ 線測定の結果、主成分のW, Co, Crの即発 γ 線ピークが確認できた。主成分以外のものとして、Alの1779keVとHの2223 keVが確認できたが両者のピークは、バックグラント・ピークとしても存在しており、有意な不純物として判断できなかった。また、良いロットと不良のロットのボール試料の両者を即発 γ 線測定し比較した結果、良いロットのボールと悪いロットのボールの成分比、不純物の違いは、見いだすことが出来なかった。極わずかな不純物が筆跡に影響を及ぼしたかは、不明であるが、繰り返し筆記確認を実施しても筆跡は同様に良否に分かれる。即発 γ 線分析によれば、良品と不良品との差異は見出せなかったが、さらなる微量元素分析が可能な中性子放射化分析により原因となる不純物が検出される可能性もあり、中性子放射化分析の利用の検討も必要であると思われる。一方、書き味の差異の原因として、金属の構造欠陥あるいは表面状態の差異可能性も想定され、中性子散乱法、中性子反射率測定の見直しも始めたい。

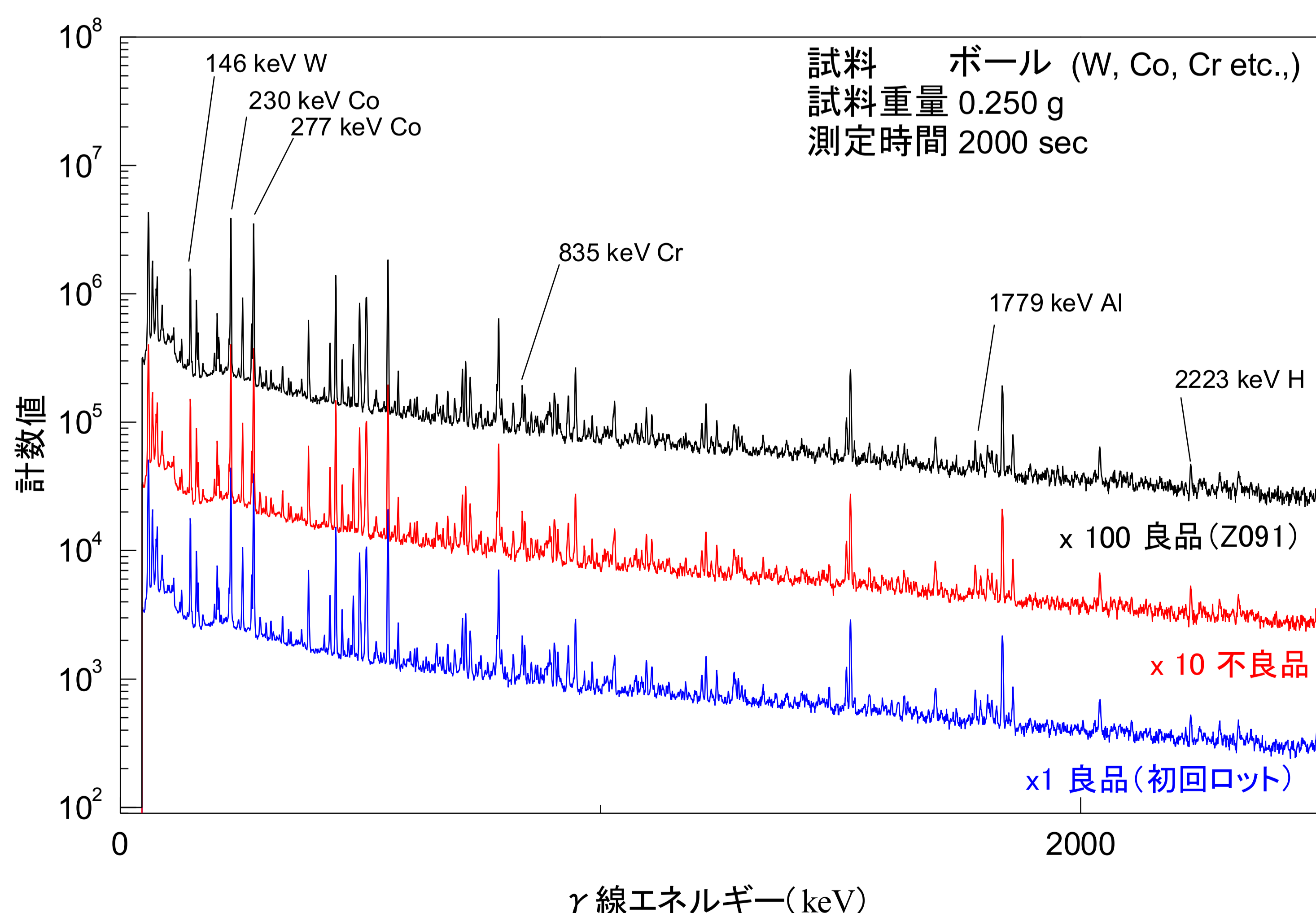


図3 良品のロット及び不良品のロットのボール試料の即発 γ 線スペクトル

5. 引用（参考）文献等

なし

Li₂B₄O₇単結晶中の不純物分析

利用者 ○江幡 吉美¹、小島 孝広²、筒井 紀彰²

所属 ¹茨城県企画部、²(株)秩父富士技術本部研究開発室

1. 要約

即発γ分析にてLi₂B₄O₇単結晶中の不純物分析を行い、光散乱体が発生の原因を探索した。

2. 実験目的

Li₂B₄O₇単結晶は表面弾性波の基板結晶として利用されている。近年はその広い透過帯域（170nm～3600nm）を利用したプリズム材へ適用され、また中性子捕獲断面積が大きくLiとBで構成されているため中性子シンチレータ等への光学的応用が検討されている。結晶中には製造方法によっては微小な光散乱体が発生する場合があります。光学的用途では光損傷や消光比の問題になる。しかし、光散乱体が発生する詳細なメカニズムはまだ明らかとなっておらず、Li₂B₄O₇単結晶の製造に係る品質管理において、当該結晶中に発生する光散乱体の原因を解明することが重要である。光散乱体の発生因子としては、不純物等に起因する結晶欠陥、結晶中に固溶した水分、局所的な組成変動等の様々な要因が想定されるが、現状においてはいずれも明確な確証が得られていない。本課題は、非破壊で多元素同時分析が可能である中性子即発γ線分析法を用いて、光散乱体の原因となりうる不純物元素の存在の有無を確認し、不純物元素による影響因子を減らすこと、あるいは不純物元素が明らかとなった場合にはその不純物元素の分析結果を当該結晶製造の品質向上に結びつけることを目的とする。

3. 実験方法

JRR-3の即発γ線分析装置によりLi₂B₄O₇単結晶試料200 mg程度をFEPフィルムに封入し測定試料とした。測定試料を測定はHe雰囲気下、即発γ線分析装置にて1000秒間行った。図1に測定試料と図2に測定試料をテフロン製測定フレームにセットした様子を示す。

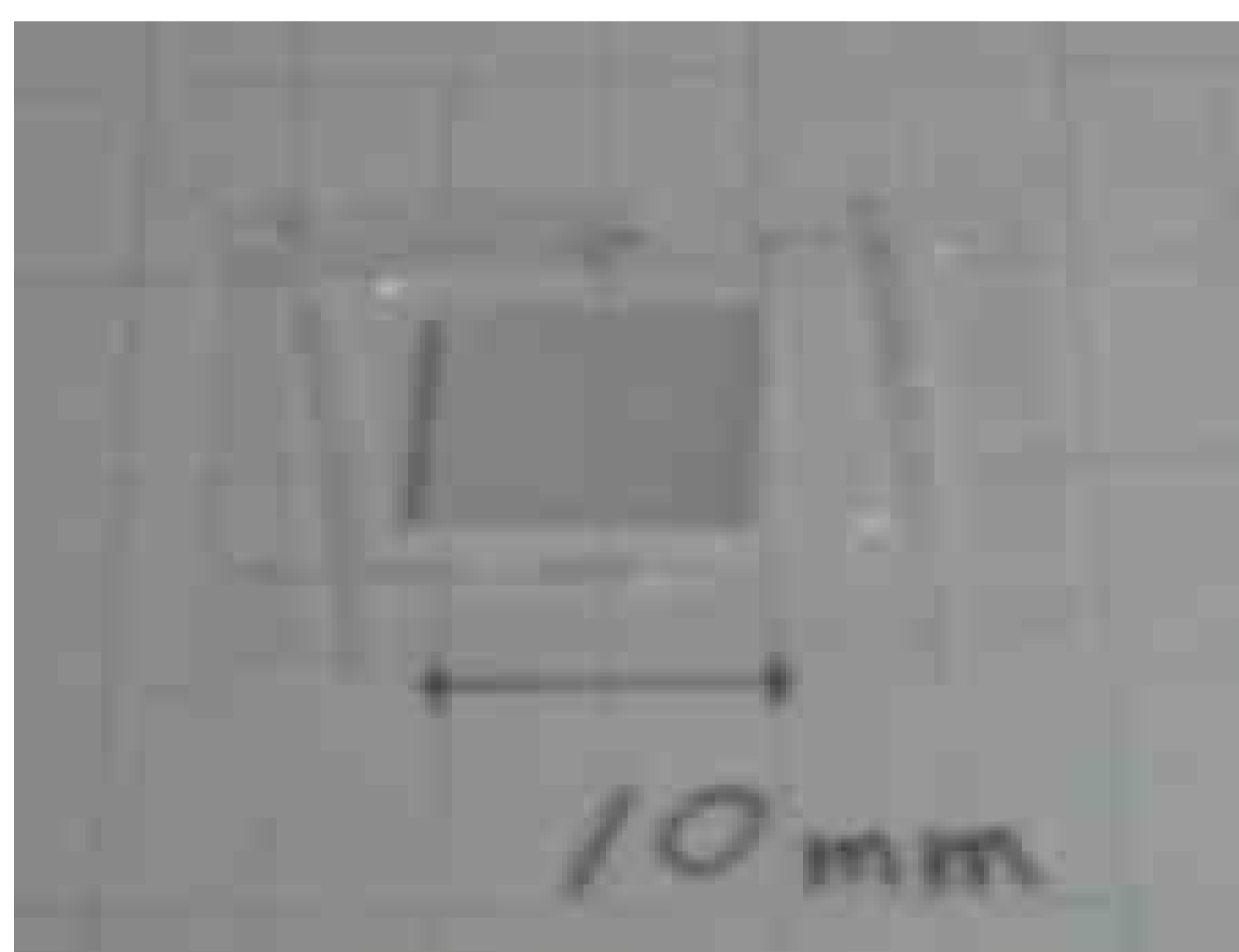


図1 Li₂B₄O₇単結晶



図2 Li₂B₄O₇単結晶をテフロン製測定フレームにセットした様子

4. 実験結果

測定スペクトルの一例を図3に示す。測定試料の主成分元素であるホウ素の即発γ線ピーク(476keVピーク及び952keV サムピーク)とリチウムの即発γ線ピーク(2032keV)ピークが確認でき、もう一つ、1779keVにアルミニウムの即発γ線ピークが確認できた。今回の測定では、主成分であるホウ素による計数が大きく微量成分の検出が困難であった。光散乱体のある試料とない試料との比較測定も行ったが顕著な差異を見出すことができなかった。アルミニウムの1779 keVピークもバックグラウンドのアルミニウムピークに比べ有意な物ではなかった。今度、即発γ線分析による分析有効にするためには、¹¹Li₂B₄O₇単結晶中を作成し測定を行うなどの工夫が必要である。また、さらなる微量元素分析が可能な中性子放射化分析により原因となる不純物が検出される可能性もあり、中性子放射化分析の利用の検討も必要であると思われる。

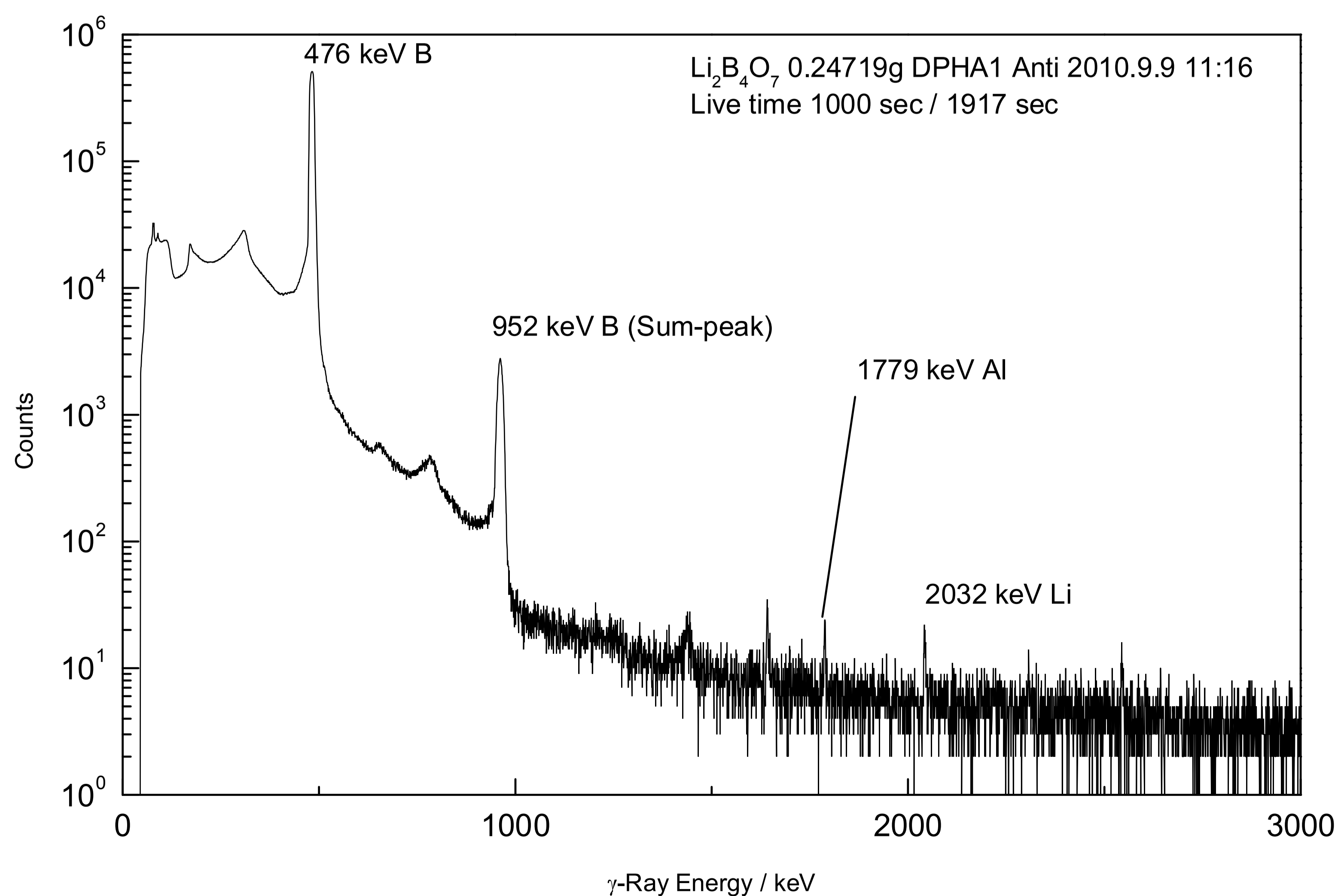


図3 Li₂B₄O₇単結晶試料の即発γ線スペクトルの一例

5. 引用(参照)文献等

なし

中性子遮蔽向け材料の微量元素分析

利用者 ○奥野 功一

所属 ハザマ技術研究所

1. はじめに

高性能な中性子遮蔽向け材料の微量元素分析を行い、遮蔽設計及び放射化解析に必要な微量元素の種類、含有量を求める。

2. 実験目的

測定には、高性能な中性子遮蔽向け材料は、装置や施設の経済性、コンパクト化に大きな役割を果たす。この遮蔽材料を実設計で用いるには、遮蔽特性を解析で求める必要が生じることがあり、解析を行うには含まれている微量元素の種類と含有量を求める必要がある。また、中性子が材料に当ることにより残留放射能の問題も生じる可能性があり、この量を解析で求めるには微量元素の種類・量を把握する必要がある。今回、即発 γ 線分析（PGA）装置を用いて各元素の標準試料の即発 γ 線スペクトル測定を行い、昨年度実施した試料の即発 γ 線スペクトルを用いて元素定性、定量評価を実施した。

3. 実験方法

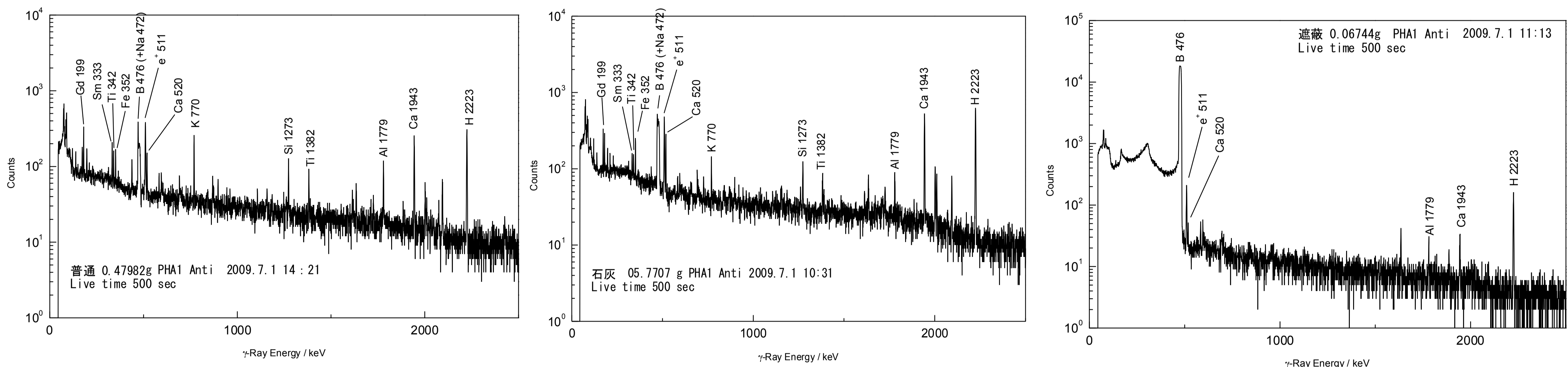
分析はJRR3のT1-4-1ポートに設置されているPGA装置を使用した。試料はホウ素入りの樹脂系遮蔽材料3検体、コンクリート系遮蔽材料を3検体を用いた。その他、定量を行うため標準試料も用いた。試料の測定は前回でほぼ終了したため、今回は定量分析を行うためH、Fe、B、Al、Caの各元素の標準試料について測定を実施した。平行して、前回実施した試料の即発 γ 線測定結果に対し、定性分析を実施した。

4. 研究成果

即発 γ 線測定結果に基づく定性分析結果を図1に示す。なお、測定した試料は以下の通りである。

- エポ：ホウ素砂入りエポキシ樹脂、耐熱：炭化ホウ素入りエポキシ樹脂、普通：普通コンクリート1（川砂利骨材）、石灰：普通コンクリート2（石灰石骨材）
- 遮蔽：ホウ素入りコンクリート

定性分析の結果、遮蔽、エポ、耐熱についてはホウ素のピークが非常に強く、即発 γ 線では定量分析が難しいことが判った。そこで、ホウ素のピークがほぼ見られない、普通、石灰について、ピークが強くなる元素に対し、標準試料の測定結果を基に定量解析を実施した。解析結果を表1に示す。



5. 結論・考察

定量解析の結果、特にホウ素については μg のオーダーで非常に精度よく分析できる事が判った。他元素についても、コンクリート骨材の特徴が判る。今後、放射化分析に準じた炉内照射を通じて、さらに長期の照射後に生成するコバルトなどの長半減期核種の評価を実施していく予定である。

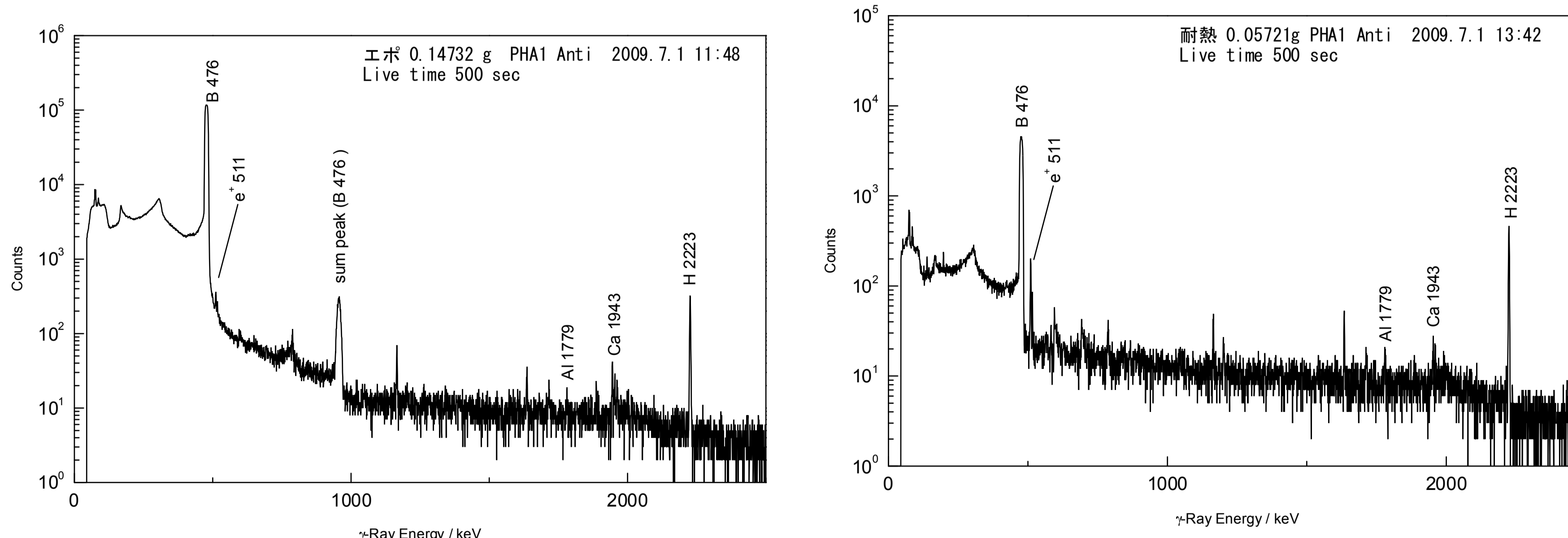


図1 各試料のPGAスペクトルによる定性分析結果

6. 引用(参考)文献等

なし

表1 定量解析結果

	H	Fe	B	Al	Ca
普通	1.43±0.04	8.99±0.87	$1.12 \times 10^{-4} \pm 2.0 \times 10^{-4}$	13.9±0.55	56.3±1.83
石灰	3.83±0.04	13.9±0.04	$2.17 \times 10^{-4} \pm 1.6 \times 10^{-4}$	24.6±1.37	141.9±4.86

単位:mg

天然ボロンを使用した中性子フィルターの特性調査

利用者 ○上村 雄介¹⁾、園田 雅之²⁾

所属 ¹⁾日本軽金属 ²⁾日軽金アクト

1. 目的

中性子核変換ドーピングシリコン (NTD-Si) 半導体は、単結晶シリコンに中性子を照射し³⁰Siを³¹Pに変換し得られる高品位の半導体であり、日本原子力研究開発機構ではこの照射技術の開発が進められている¹⁾。

弊社では、これに用いる中性子フィルター用材料 (炭化ホウ素含有のアルミニウム基複合材料) の開発を進めている。この中性子フィルター用材料において、中性子透過率は重要な特性のひとつであり、2008年度のトライアルユースでは日本原子力研究開発機構の研究用原子炉JRR-3MのPGA装置を利用して中性子透過率を測定した。本年度は、同様の装置を用いてB₄C濃度が60%までの材料に対して適正な測定条件の検討を行う。

2. 方法

試料は中性子フィルター用試作材料から採取した。その試料をPGA装置にセットし、透過中性子数を測定した。中性子透過率は、試料を透過した中性子数をblankでの透過中性子数で除して求めた。照射時間は最大3600secとした。また、ある程度試験を行う毎に、blankでの測定を実施し補正を行った。

3. 実験結果

本年度の中性子透過率の結果を図1に示す。また、2008年度の結果を図2に示す。ともに、横軸は試料のB₄C濃度、縦軸は中性子透過率である。2008年度の結果ではB₄C濃度が30%以上では中性子透過率が一定となり、それ以上のB₄C濃度では測定結果に差がでなかったが、本年度の結果では60%まで中性子透過率に差が見られる。これは本年度の条件で試験を行うことで、60%までのB₄C濃度の試料に対して本試験が対応できるということである。

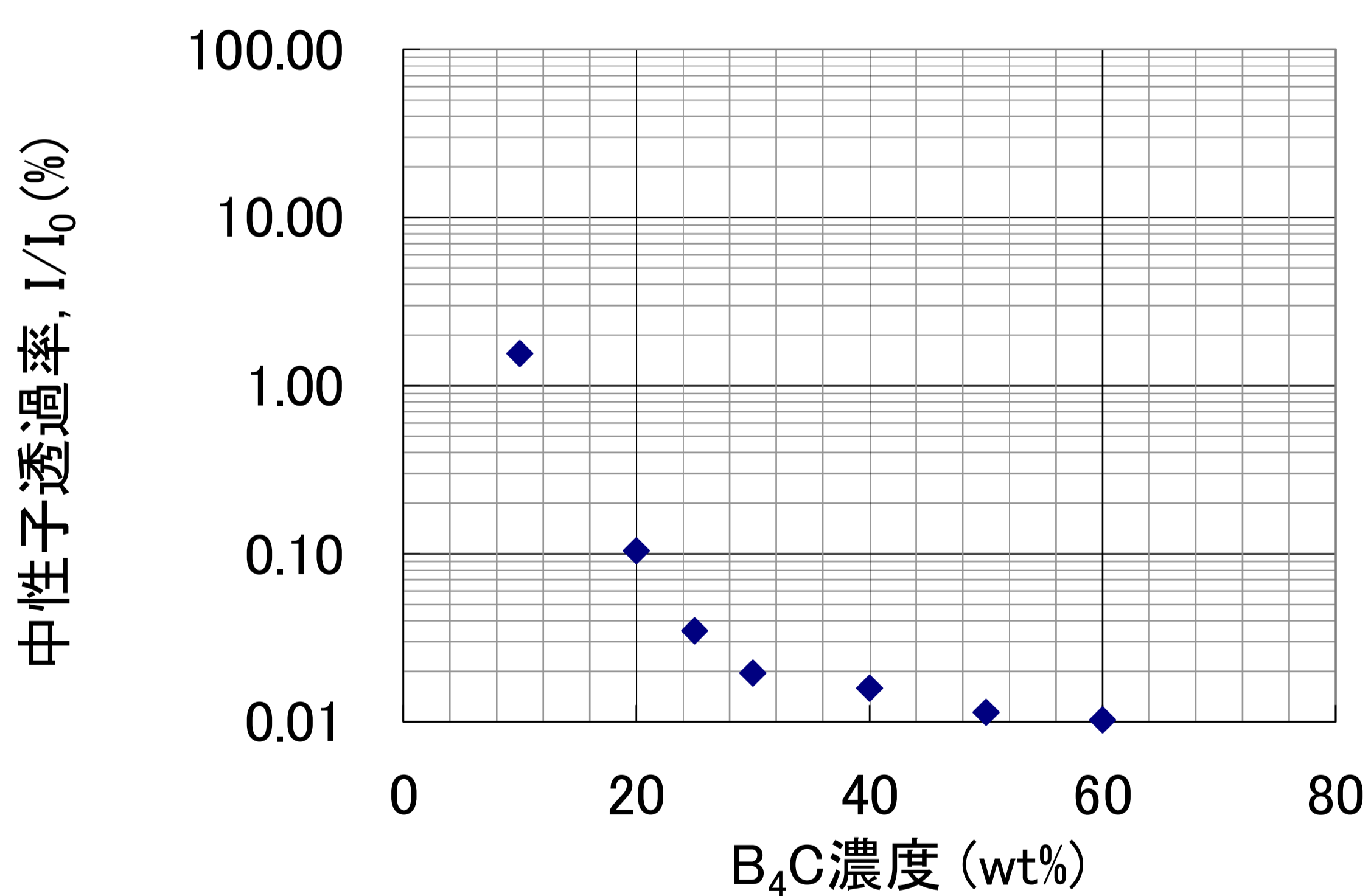


図1. 本年度の試験結果

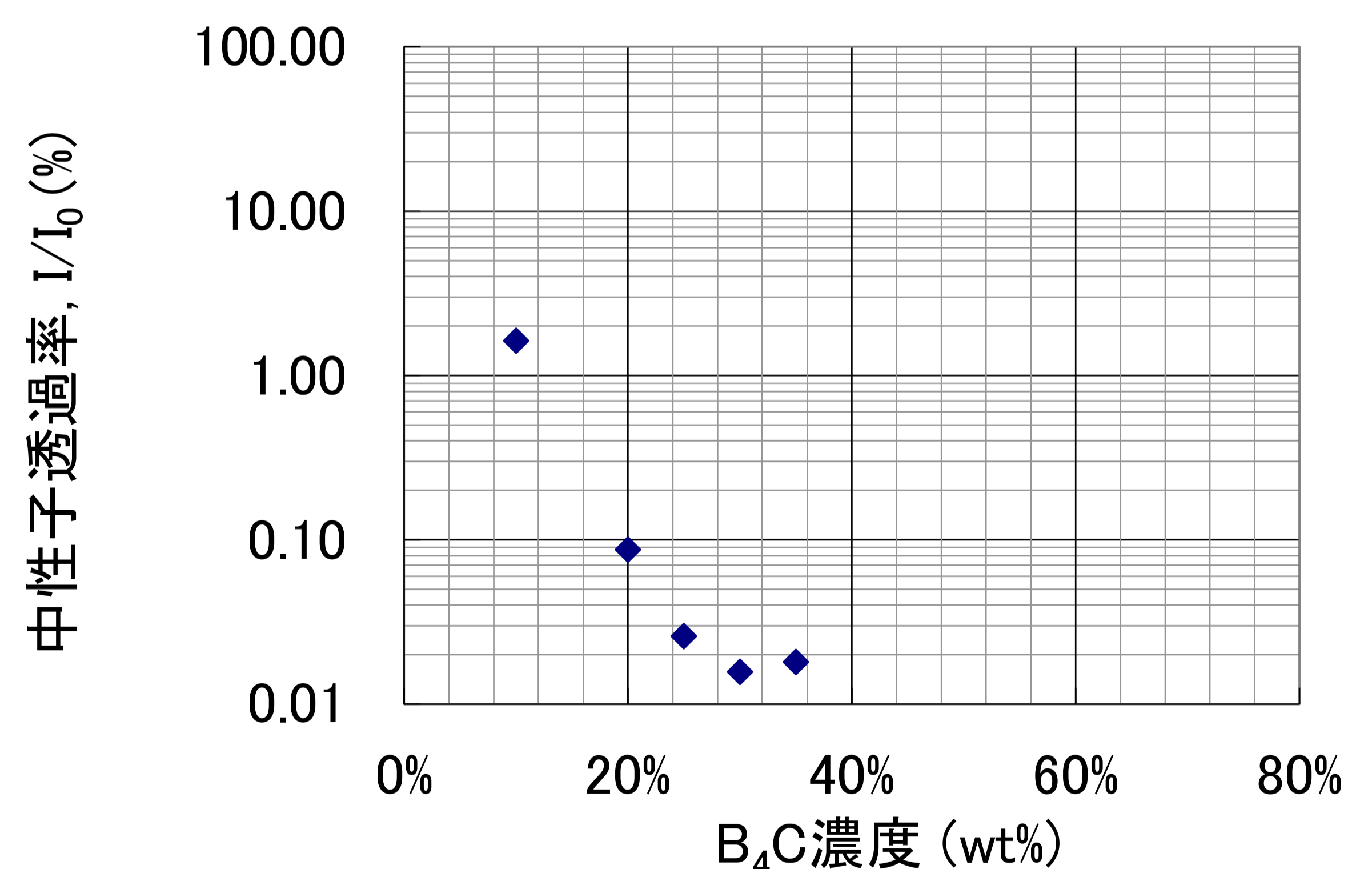


図2. 2008年度の試験結果

4. 結論・考察

天然ボロン含有量を任意に変えた中性子フィルター用材料に対して、日本原子力研究開発機構の研究用原子炉JRR-3MのPGA装置を用いて中性子透過率を測定した。本トライアルユースではB₄C濃度が60%までの中性子透過率を測定することができる試験条件を見出した。今後も中性子フィルター材料の開発に本試験を利用していきたいと考えている。今回の条件では測定時間が非常に長く、今後短時間で同様の計測が可能な装置の開発を期待したい。

5. 引用 (参照) 文献等

1) 日本原子力研究開発機構: JAEA Review, 2009-008(2009), 157-159.