

令和 3 年 5 月 20 日現在

機関番号：32689

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2020

課題番号：17K05123

研究課題名(和文)陽電子寿命測定による高分子材料の変形・ひずみのオペランド分析

研究課題名(英文)Operando analysis of deformed polymer materials by positron lifetime measurement

研究代表者

小林 慶規 (Kobayashi, Yoshinori)

早稲田大学・理工学術院総合研究所(理工学研究所)・客員上級研究員(研究院客員教授)

研究者番号：90357012

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：陽電子寿命測定は、高分子中のサブナノ空孔、金属中の欠陥分析に有効な実験手法であるが、従来の陽電子寿命測定では、試料の切り出しが必要であった。我々は、試料の切り出しを必要としないアンチコインシデンス法を考案した。高分子の陽電子寿命測定では、アンチコインシデンス法により、従来法と同等なデータが得られることを確認した。また、アンチコインシデンス測定を金属材料に適用した場合、陽電子寿命データの時間原点のシフトから金属材料の欠陥についての知見が得られることを見出した。オペランド分析・非破壊検査への適用のため、アンチコインシデンス可搬型陽電子寿命装置を試作した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

陽電子寿命測定は、高分子中のサブナノ空孔、金属中の欠陥分析に有効な実験手法であることから、動作環境下での材料中の超微細空孔や欠陥のオペランド分析や非破壊その場計測への適用が期待されてきた。しかしながら、従来の陽電子寿命測定では、試料片二枚が必要なため、その場計測には適用できなかった。我々は、試料の切り出し不要のアンチコインシデンス法を考案した。本研究では、アンチコインシデンス法により従来法と同等のデータが得られることを確認するとともに、アンチコインシデンス法を用いた小型可搬型陽電子寿命装置を試作した。陽電子寿命測定法による材料のオペランド分析や非破壊分析の可能性が開けたと考えられる。

研究成果の概要(英文)：Positron annihilation lifetime (PAL) measurement is useful for probing sub-nanometer free volumes in polymers and atomic vacancies in metals. However, conventional PAL measurement requires cutting of the object to be inspected. We devised the anti-coincidence (AC) method, not requiring the cutting. We have confirmed that proper positron lifetime measurement is possible for polymers with the AC method. Moreover, we have found that when applying the AC method to metals, it is possible to obtain defect information from the shift of time zero of the positron lifetime spectrum. In order to make the operando free volume and defect analysis of various materials by PAL measurement possible, we have constructed a prototype portable positron lifetime equipment.

研究分野：陽電子科学、材料分析、放射線化学

キーワード：高分子構造・物性 陽電子 非破壊欠陥分析

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

陽電子寿命測定は、高分子中のサブナノ空孔、金属中の欠陥分析に有効な実験手法であることから、材料動作環境下での超微細空孔や欠陥のオペランド分析、非破壊その場計測への適用が期待されてきた。しかしながら、従来の陽電子寿命測定では、陽電子線源として用いられる  $^{22}\text{Na}$  を二枚の試料片で挟み込む必要があるため、試料を切り出さなければならず、オペランド分析やその場計測には適用できないという問題があった。我々は、試料の切り出し不要のアンチコインシデンス法を考案し、企業と共同で一枚の試料片で陽電子寿命測定が可能な市販のアンチコインシデンス陽電子寿命測定装置を開発した。しかしながら、アンチコインシデンス陽電子寿命測定をオペランド分析や非破壊測定に利用するには、測定時間の短縮や装置の小型軽量化といった課題があった。そこで、これらの課題を解決するための研究を行った。

### 2. 研究の目的

アンチコインシデンス陽電子寿命測定法をオペランド分析や非破壊計測に適用することを旨として、以下を目的とした研究を行った。

- (1) 短時間金属欠陥測定法の開発
- (2) 試料の形状変化の補正法の開発
- (3) 小型軽量可搬のアンチコインシデンス陽電子寿命測定装置の開発・試作

### 3. 研究の方法

従来の陽電子寿命測定法では、測定対象から切り出した二枚の試料片で陽電子線源である  $^{22}\text{Na}$  をサンドイッチし、 $^{22}\text{Na}$  から陽電子の発生と同時に放出される 1.27 MeV のガンマ線と試料中で陽電子が消滅した際に放出される 0.511 MeV の消滅ガンマ線の時間差を計測する。これらのガンマ線の検出には、 $\text{BaF}_2$  シンチレータと光電子増倍管を組み合わせた一対のガンマ線検出器を用いる。ガンマ線検出信号の処理には、デジタルオシロスコープなどを用い、ガンマ線の時間差信号 100 万個程度を数時間かけて積算し、ガンマ線時間差信号数の減衰を表す陽電子寿命スペクトルを取得する。

格子欠陥を含まない金属試料では、陽電子寿命スペクトルは、平均寿命 100-300 ps の 1 成分となるが、格子欠陥が存在する場合は、欠陥中で消滅する陽電子による長寿命成分が出現する。この現象を利用することで、格子欠陥に関する情報を得ることができる。高分子試料では、陽電子の一部が電子と結合してポジトロニウムと呼ばれる束縛状態を形成する。ポジトロニウムは、陽電子と電子のスピンの向きが互いに反平行のパラポジトロニウムとスピンの向きが互いに平行のオルトポジトロニウムの二つの状態として生成する。そのため、高分子の陽電子寿命スペクトルは、平均寿命の短い順に、パラポジトロニウム (125 ps)、ポジトロニウムを形成しない陽電子 (数 100 ps)、オルトポジトロニウム (1-5 ns) による 3 成分となる。このうち、オルトポジトロニウムの寿命は高分子のサブナノメートルサイズの自由体積の大きさを反映し、自由体積が大きいくほど長くなる。このため、オルトポジトロニウムの寿命値から、高分子の自由体積を調べることができる。

従来の陽電子寿命測定において、一枚の試料片を用いると、試料と反対側に放出された陽電子が試料外で消滅してしまうため、正しい陽電子寿命スペクトルが得られない。我々の考案したアンチコインシデンス陽電子寿命測定では、 $^{22}\text{Na}$  線源を一枚の試料片と陽電子検出器 (プラスチックシンチレータと光電子増倍管で構成される) で挟み込み、陽電子検出器で陽電子が検出された場合は、アンチコインシデンス処理により、試料外で消滅した陽電子によるガンマ線の時間差情報を除去する (図 1)。これにより、試料一枚での陽電子寿命測定が可能になる。また、陽電子線源と陽電子検出器を測定対象物に押し当てることで、その場測定にも適用できる。

本研究では、アンチコインシデンス法による金属の欠陥測定を短時間で行う方法の開発を行った。また、延伸に伴う高分子の自由体積測定を想定して、試料の厚さ補正法について検討を行った。さらに、市販アンチコインシデンス陽電子寿命測定装置開発ノウハウを生かして、小型軽量可搬装置の設計・試作を行った。

### 4. 研究成果

#### (1) 短時間金属中欠陥測定法

アンチコインシデンス陽電子寿命測定装置では、試料、ガンマ線検出器、陽電子線源の位置がすべて固定されている。このため、陽電子寿命スペクトルの時間軸がほとんどずれない。複数成分からなる金属の陽電子寿命スペクトルを 1 成分で解析した場合、フィッティングで求められるスペクトルの時間原点は実際の時間原点からマイナス側にシフトする。欠陥を含まない金属

に欠陥がしだいに導入されていく過程を考える。欠陥を含まない金属の陽電子寿命スペクトルは1成分であり、時間原点はシフトしない。欠陥が導入されていくと、欠陥成分が現れるため、1成分解析で得られる時間原点がシフトし、欠陥成分の寄与が増大するにつれて、マイナス側へより大きくシフトする。さらに欠陥濃度が増加すると、欠陥で消滅する陽電子の割合が大きくなり、最終的にはすべての陽電子が欠陥に捕獲される。この時、陽電子寿命スペクトルは欠陥成分のみの1成分になる。すなわち、マイナス側にシフトしていた時間シフトはゼロに向かって回復していくことになる。一方、1成分解析で得られる陽電子の「平均」寿命は、欠陥濃度の増加とともに増加していき、最終的には欠陥中の陽電子の寿命に等しくなる。

図2は、シミュレーションで作成した陽電子寿命スペクトルを1成分解析して得られた「平均」陽電子寿命と時間原点シフトの変化を示したものである。横軸は、陽電子の捕獲速度で、欠陥濃度に比例する(陽電子の欠陥への比捕獲速度があらかじめわかれば、捕獲速度から欠陥濃度を求めることができる)。図2から、欠陥濃度の増加とともに、「平均」陽電子寿命は次第に長くなるのに対し、時間原点のシフトは増加した後減少することがわかる。「平均」陽電子寿命がほぼ一定となる高欠陥濃度においても、時間原点のシフトは有意に変化していることから、これら二つのパラメータを組み合わせることで、「平均」陽電子寿命のみを用いた場合と比べてより詳細な欠陥情報が得られることがわかった。

図2のシミュレーションでは、1分程度の短時間での陽電子寿命測定を模擬して、陽電子寿命スペクトルの信号数を1万としている。信号数が少ないため、これらのスペクトルは統計的なばらつきが大きい。そのため、同一の陽電子の捕獲速度においても、1成分解析で得られる「平均」寿命と時間シフトは大きくばらついている。図3は、横軸を「平均」寿命、縦軸を時間シフトとして表示したグラフである。このプロットにおいても、同一陽電子捕獲速度におけるばらつきは大きい。しかしながら、同一の陽電子捕獲速度においては、時間シフトと「平均」寿命の間に相関があり、この相関関係は、陽電子捕獲速度によらずほぼ一定である。したがって、あらかじめ、時間シフトと「平均」陽電子寿命の関係を示すマスターカーブを求めておけば、短時間測定で得られた時間シフトと「平均」寿命データを上記の相関を用いてマスターカーブ上に外挿することで、陽電子の欠陥への捕獲速度を(比捕獲速度がわかれば、欠陥濃度も)求めることができる。これにより、短時間測定による欠陥計測が可能になると考えられる。

## (2) 試料の形状変化の補正法の開発

高分子の延伸過程のオペランド分析にアンチコインシデンス陽電子寿命測定を適用した場合、試料の厚さが薄くなることにより、正しい陽電子寿命測定データが得られなくなる可能性がある。図4は、市販のアンチコインシデンス陽電子寿命測定装置で得られた厚さの異なる低密度ポリエチレン(LDPE)の陽電子寿命スペクトルである。LDPEの厚さが減少するにつれ、長寿命のオルトポジトロニウム寿命成分の寄与が低下していくことがわかる。これは、薄い試料ほどより多くの陽電子が試料を透過してしまうためである。

厚さの異なるLDPE試料の陽電子寿命スペクトルを3成分解析して求めたオルトポジトロニウムの寿命と相対強度を図5に示す。オルトポジトロニウム寿命は、試料の厚さによらず一定で、試料が薄くなっても十分測定可能である。これに対し、オルトポジトロニウムの相対強度は、薄い試料では大きく低下している。そこで、薄い試料中で消滅する陽電子の割合を線の透過率を表す数式から求め、オルトポジトロニウムの相対強度を補正する方法について検討を行った。その結果、線の質量吸収係数 $\mu$  [ $\text{m}^2/\text{kg}$ ]を線の最大エネルギー $E_{\text{max}}$  [MeV]に関係づける以下の公式において

$$\mu = 1.7 \times E_{\text{max}}^{-1.14}$$

係数1.7を1.4に置き換えれば、薄い試料で得られたオルトポジトロニウムの相対強度からすべての陽電子が試料中で消滅する場合のオルトポジトロニウム相対強度を求めることができることがわかった。

図6は、陽電子寿命測定で得られた延伸前後の超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)フィルム試料のオルトポジトロニウム寿命と相対強度を示した結果である。オルトポジトロニウムの相対強度は、それぞれの試料の厚さを測定し、上記の半経験式を用いて補正した値を示している。延伸により、ポジトロニウム寿命は短縮され、相対強度は増加している。これは、延伸により自由体積が小さくなるとともに結晶領域の一部が破壊されたことを示している。

## (3) 小型軽量可搬のアンチコインシデンス陽電子寿命測定装置の開発・試作

市販のアンチコインシデンス陽電子寿命測定装置は、実験室に設置して使用することを想定した設計となっている。そのため、陽電子寿命測定をオペランド分析やその場非破壊計測に適用するための小型軽量可搬アンチコインシデンス陽電子寿命測定装置の設計・試作を企業と共同で行った。まず、シンチレータと光電子増倍管をサイズの小さなもので構成し、ガンマ線検出器を小型化した。併せて光電子増倍管の高圧電源にも小型の製品を用いることにした。さらに、装置本体を測定対象に押し当てた測定が可能 $^{22}\text{Na}$ 陽電子線源およびガンマ線検出器の配置を複数選定した。これらの配置で得られる時間分解能、計数率などをシミュレーションおよびモデル実験の結果を用いて比較し、最も適していると考えられる配置を求めた。アンチコインシデンス測定で用いられる陽電子検出器は光で応答しないように遮光する必要がある。市販のアンチコインシデンス装置では、遮光に暗箱を用いているが、小型化には適していない。そこで、金属フィルムによる遮光を検討した。十分な遮光には、ある程度以上の膜厚が必要であるが、膜厚が増加するにつれ、膜中で消滅する陽電子が増加してしまう。検討の結果、Tiフィルムを用いるこ

とにより、遮光に十分な膜厚で陽電子の消滅割合を許容できるレベルに抑えることが可能であることが判明した。

上で述べた要素で構成される小型軽量可搬アンチコインデンス装置を試作した。試作装置本体の重量は約 3 kg で市販装置の約 1/8、体積は約 3 L で市販装置の約 1/20 である。欠陥を導入した金属および延伸した高分子について、試作装置を用いて陽電子寿命測定を行った。その結果、試作装置により市販装置と同等のデータが得られることが確認された。

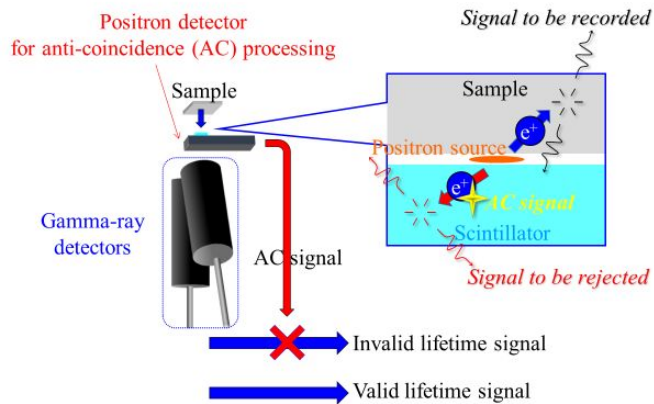


図1 アンチコインシデンス陽電子寿命測定の実験原理 (M. Yamawaki et al, Jpn. J. Appl. Phys., **59**, 116504 (2020))

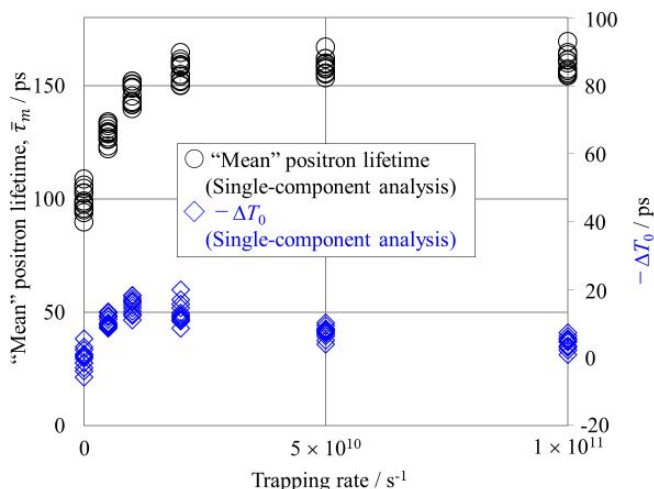


図2 金属の1成分解析で得られる時間シフトと「平均」寿命の陽電子捕獲率陽電子の欠陥捕獲率 ( $1 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ - $1 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ ) による変化 (短時間測定を想定したシミュレーションで作成した陽電子寿命スペクトルから得られた結果) (M. Yamawaki et al, Jpn. J. Appl. Phys., **59**, 066502 (2020))

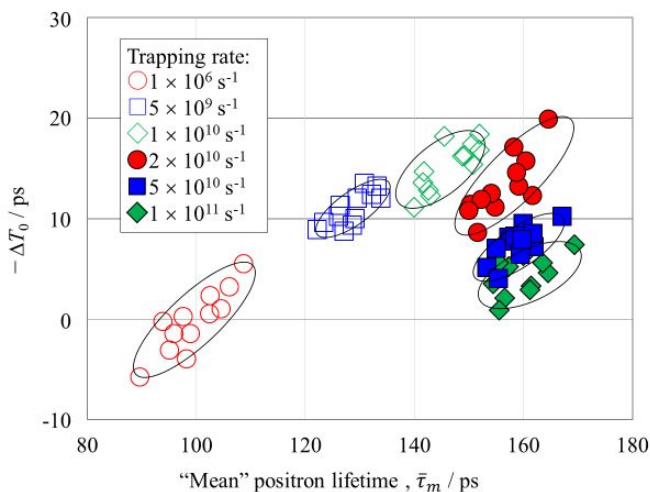


図3 時間シフトの「平均」陽電子寿命に対するプロット (陽電子捕獲率ごとにグループ化して

示している) (M. Yamawaki et al, Jpn. J. Appl. Phys., 59, 066502 (2020))

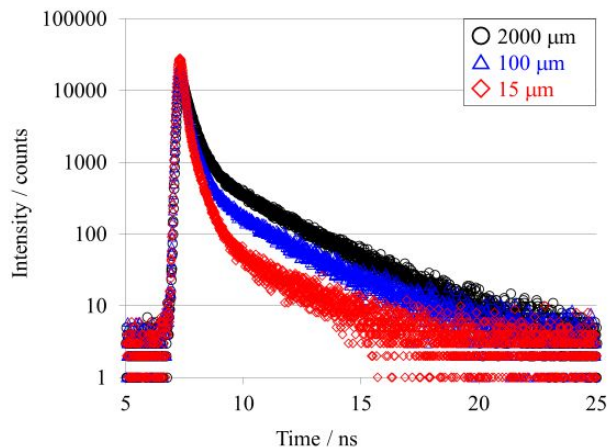


図4 厚さの異なる低密度ポリエチレン (LDPE) の陽電子寿命スペクトル(M. Yamawaki et al, Jpn. J. Appl. Phys., 59, 116504 (2020))

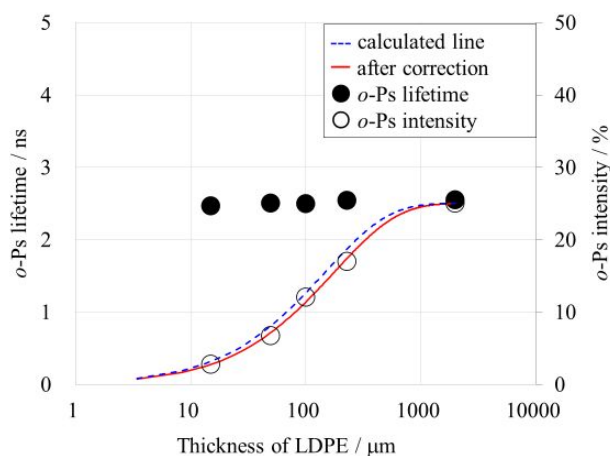


図5 厚さの異なる低密度ポリエチレン (LDPE) で得られたオルトポジトロニウム寿命と相対強度。実線と点線は、それぞれ、線の質量吸収係数 $\mu$  [ $\text{m}^2/\text{kg}$ ]とエネルギー依存性を表す関係式の係数を補正した場合としなかった場合に予想される傾向を示している。(M. Yamawaki et al, Jpn. J. Appl. Phys., 59, 116504 (2020))

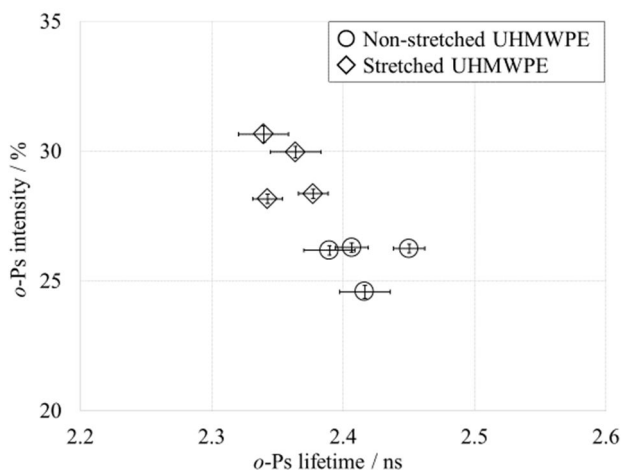


図6 超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) フィルム試料の陽電子寿命測定で得られたオルトポジトロニウム寿命と相対強度。相対強度は、本文で述べた半経験式を用いて補正した値。延伸により、オルトポジトロニウム寿命は短くなり、相対強度は増加することがわかる。(M. Yamawaki et al, Jpn. J. Appl. Phys., 59, 116504 (2020))

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 5件）

1. 著者名 M. Yamawaki, N. Uesugi and Y. Kobayashi	4. 巻 58
2. 論文標題 Importance of starting time for defect analysis using positron annihilation lifetime measurements	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 126501-1-6
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7567/1347-4065/ab4fbb	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 M. Yamawaki, N. Uesugi, H. Ando and Y. Kobayashi	4. 巻 59
2. 論文標題 Drift compensation in dual start/stop data acquisition positron lifetime measurements	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 036501-1-4
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.35848/1347-4065/ab6f2d	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Y. Kobayashi, M. Yamawaki, T. Oka, K. Sato, N. Uesugi, K. Hattori, N. Nagasawa and M. Washio	4. 巻 2182
2. 論文標題 Structural evolution of deformed polyethylene studied with positrons	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 AIP Conference Proceedings	6. 最初と最後の頁 050020-1-5
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/1.5135863	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 山脇正人、上杉直也	4. 巻 29-3
2. 論文標題 陽電子寿命測定システムによるショットピーニング評価	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 ショットピーニング技術	6. 最初と最後の頁 34-38
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 M. Yamawaki, N. Uesugi, Y. Kobayashi	4. 巻 59
2. 論文標題 Feasibility study of non-destructive defect analysis by positron annihilation lifetime measurement	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 066502-1-4
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/ab9163	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 M. Yamawaki, N. Uesugi, T. Oka, N. Nagasawa, H. Ando, B. E. O'Rourke, Y. Kobayashi	4. 巻 59
2. 論文標題 Development of a method for positron annihilation lifetime measurement in thin polyethylene films using a Na-22 source	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 116504-1-5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/abc02e	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計12件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 6件)

1. 発表者名 山脇正人、上杉直也、小林慶規
2. 発表標題 金属材料の一成分析寿命から得られる T0の評価
3. 学会等名 第56回アイソトープ・放射線研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小林慶規、佐藤公法、山脇正人、岡壽崇、鷲尾方一
2. 発表標題 高分子・シリカガラス中のパラポジトロニウム
3. 学会等名 第56回アイソトープ・放射線研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Kobayashi, K. Sato, M. Yamawaki, T. Oka and M. Washio
2. 発表標題 Para-positronium in polymers and silica glass
3. 学会等名 15th International Workshop on Slow Positron Beam Techniques and Applications (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山脇正人、上杉直也、安藤太一、小林慶規
2. 発表標題 Dual start/stop data acquisitionを用いた陽電子寿命スペクトルのドリフト補正
3. 学会等名 京都大学複合原子力科学研究所専門研究会「陽電子科学とその理工学への応用」
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 M. Yamawaki, N. Uesugi, Y. Kobayashi
2. 発表標題 Fitting Analysis of Lifetime Spectra using an Exponential Function with a Single-Component
3. 学会等名 4th Japan-China Joint Workshop on Positron Science (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Kobayashi, M. Yamawaki, T. Oka, K. Sato, M. Fujimoto, N. Uesugi, k. Hattori, N. Nagasawa and M. Washio
2. 発表標題 Structural evolution in deformed polyethylene studied with positrons
3. 学会等名 18th International Conference on Positron Annihilation (国際学会)
4. 発表年 2018年



1. 発表者名 山脇正人、小林慶規、上杉直也
2. 発表標題 金属材料の一成分寿命解析における一考察( T0評価)
3. 学会等名 京都大学複合原子力科学研究所専門研究会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Toshitaka Oka, Naotsugu Nagasawa, Yasushi Kino and Tsutomu Sekine
2. 発表標題 Long-term oxidative degradation of electron beam irradiated high density polyethylene studies by positron annihilation technique
3. 学会等名 The 13th International symposium on Ionizing Radiation and Polymers (IRaP2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Toshitaka Oka, Naotsugu Nagasawa, Yasushi Kino and Tsutomu Sekine
2. 発表標題 Degradation of gamma-ray irradiated polyethylene films studied by positron annihilation
3. 学会等名 Degradation and Stabilization of Polymers (MoDeSt2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小林慶規
2. 発表標題 ポジトロニウム形成に関与する物理と化学
3. 学会等名 日本物理学会第74回年次大会一般シンポジウム「最先端の物理的・化学的手法から探る凝縮相の放射線分解・反応ダイナミックス(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山脇正人、伊藤賢志、服部兼久、上杉直也
2. 発表標題 Commercial system of positron annihilation lifetime measurements
3. 学会等名 JWPS (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 山脇正人、上杉直也
2. 発表標題 陽電子寿命測定を用いた格子欠陥評価
3. 学会等名 日本ばね学会秋季講演会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	山脇 正人  (Yamawaki Masato)  (30526471)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・計量標準総合センター・主任研究員   (82626)	
研究分担者	岡 壽崇  (Oka Toshitaka)  (70339745)	国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力科学研究所 原子力基礎工学研究センター・研究副主幹   (82110)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------