

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 18 日現在

機関番号：12501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26620114

研究課題名(和文)原子空孔三次元トモグラフィー

研究課題名(英文)Three dimensional defect tomography

研究代表者

藤浪 眞紀(Fujinami, Masanori)

千葉大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：50311436

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：高感度原子空孔プローブである陽電子の試料への均一照射かつ極短パルス化法と位置敏感型線検出器の開発により、原子空孔の三次元分布を計測する陽電子消滅トモグラフィーを実現する。数MeVの極短パルス制動放射X線照射による試料内対生成反応によって生成した陽電子の利用を着想した。陽電子が消滅時に発する511 keV線の検出器として、mmオーダーの位置分解能と0.5 ns以下の時間分解能をもつ分割型Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ceシンチレーション検出器を開発する。高温・高圧など極限条件下での非破壊その場分析が可能となり、新規分析情報である原子空孔三次元分布は、原子レベルでの物性解明を飛躍的に進歩させる。

研究成果の概要(英文)：Positron annihilation tomography has been developed in order to obtain the three dimensional defect distribution. Positron can be produced using a pair production by short-pulsed bremsstrahlung X-rays. In the study, the short-pulsed X-rays was irradiated uniformly into a sample and the emitted  $\gamma$ -rays was detected by a position sensitive and highly sensitive detector developed. The scintillator was made of Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce with mm order lateral resolution and 0.5 ns time resolution. The performance of the developed technique has been examined in detail. Positron annihilation tomography can be nondestructively applied to the sample subjected under high temperature and high pressure conditions. In this study, we have investigated the defect behavior on hydrogen embrittlement of pure iron and the pore in silica-based glasses.

研究分野：分析化学

キーワード：格子欠陥 陽電子 量子ビーム 放射線 二次元分布

1. 研究開始当初の背景

分析化学は、物質の化学組成・組織・構造に関する平均情報取得の時代から局所情報取得の時代へとパラダイムシフトしている。20世紀末以降、収差補正や非線形効果など原理的障壁を克服する技術が開花し、光や量子ビームを利用した顕微鏡技術の進歩は目覚ましい。一方、顕微手法にはプローブ粒子や検出物の固体中での透過能から試料の前処理としての薄片化や表面層のみの観察といった制約がある。そこで、試料を破壊せず、そのままの状態（あるいは極限状態）で物質情報を取得する手法開発が課題である。その解決手段の一つが断層撮影手法（トモグラフィ）への展開である。本研究では、原子空孔等の空孔型格子欠陥の高感度プローブである陽電子を用いた陽電子消滅トモグラフィ(Positron annihilation lifetime spectroscopy computer-aided tomography, PALS-CT)の開発を目的とし、極限環境下での物質内部の原子空孔三次元分布計測に資するシーズ研究を行う。

トモグラフィとは試料を取り囲む形で光源と検出器を配置し、その内部物性を測定するものである。光源（励起源）を平行ビームで試料に均一に入射し、試料を回転させながらある角度での二次元投影情報をそれぞれ得た後、ラドン逆変換により数学的に三次元情報に変換する。ここで光源を陽電子、検出物を消滅 $\gamma$ 線とすると原子空孔三次元分布という新規分析情報が得られる。本研究では、陽電子の試料への均一導入および極短パルス化法に斬新さが、陽電子消滅時の $\gamma$ 線検出系の開発にチャレンジ性がある。

陽電子そのものを平行ビームで試料へ入射することは困難であり、またおよそ0.1 mm深さまでしか侵入できない。そこで高エネルギーX線（数 MeV 以上）による固体内電子・陽電子対生成の利用を着想した。X線は透過能が高く試料内部のいたるところで陽電子が生成する。さらに数十 MHz で数 ps のパルス幅の極短パルス化 X 線源を利用すれば、そのパルス電源からのトリガー信号を陽電子発生時刻とみなすことができ、陽電子寿命測定が可能となる。

2. 研究の目的

非破壊原子空孔三次元分布分析法を提供する陽電子消滅トモグラフィ(Positron annihilation lifetime spectroscopy computer-aided tomography, PALS-CT)の開発を目的とする。開発課題は、陽電子を試料内で均一に形成するために、超伝導電子線形加速器から発生した極短パルス化制動放射 X 線による固体内電子・陽電子対生成反応の利用、反平行方向に発生する 511 keV 消滅 $\gamma$ 線検出器として位置敏感型  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$  シンチレーション検出器の開発、数学的に三次元イメージを構築するためのデータ処理系の開発である。

具体的項目として、

- (1) mm オーダーの空間分解能と 0.5 ns の時間分解能をもつ位置敏感型 $\gamma$ 線検出器の開発
- (2) 平行ビーム光学系を用いた陽電子寿命二次元データ処理系の開発と数学的逆問題解法による三次元イメージング化
- (3) 超伝導電子線形加速器 (Electron linear accelerator with high brightness and low emittance(ELBE),ドイツ)施設における極短パルス高エネルギー X 線光源を励起源とした実証実験

があげられる。上記により PALS-CT の有用性と限界を見極める。

3. 研究の方法

陽電子は正の電荷をもつため空孔型格子欠陥（原子の存在しない原子空孔）に選択的に捕獲（原子数比で  $10^{-7}$  から  $10^{-3}$ ）される。原子空孔での電子密度は低いいため、格子間（バルク）で電子と対消滅するよりもその寿命が延びる。例えば、鉄では格子間では 110 ps、単空孔では 180 ps となり、空孔サイズに従って寿命は単調に増加する。これが陽電子寿命測定法の空孔型格子欠陥分析の原理であり、通常は  $^{22}\text{Na}^+$ 壊変放射性同位元素を用いるため、物質の平均情報を与える。

考案した PALS-CT 装置の構成図を図 1 に示す。極短パルス制動放射 X 線を試料全体に照射すると、その電子・陽電子対生成反応によって試料全体に陽電子を発生させることができる。この場合、陽電子の発生時刻はパルス X 線発生時とみなせる。陽電子の消滅時に発する二本の 511 keV $\gamma$ 線は 180°方向に放出されるため、対向の位置関係にある検出器で測定された場合のみ計数する同時計数法により消滅位置（ $\gamma$ 線進行方向に積分した情報）がわかる。したがって、パルス発生時刻と $\gamma$ 線検出時刻の時間差である陽電子寿命値の二次元像を得ることができる。そして、試料を回転させて全方向の陽電子寿命二次元像を測定し、数学的に逆問題を解くことにより陽電子寿命（=原子空孔）三次元分布を求める。

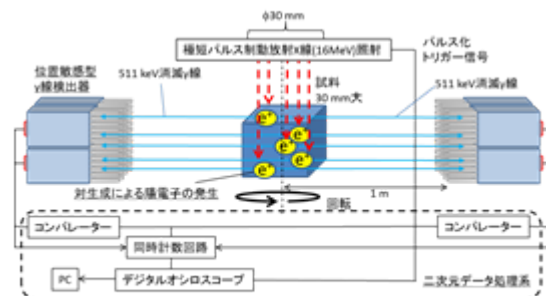


図 1 考案した PALS-CT の全体構成図

位置分解および時間分解 $\gamma$ 線検出系の開発

上記の仕様に合致する高位置分解能、高時間分解能、高計数効率の $\gamma$ 線検出器を構築す

る。効率は測定時間に影響するためなるべく大きな密度のものを選択する。その候補が  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ (LSO)シンチレーション検出器である。LSOは密度が7.4と大きく、蛍光寿命は40 ns程度と短く、蛍光出力も1 MeVあたり250,000光子と高い。PETで使用されており、時間分解能は0.550 ns程度である。そのLSOを $4\times 4\times 20\text{ mm}^3$ に加工し、 $13\times 13$ 個配置する。

#### 陽電子寿命二次元データ処理系の開発

極短パルス化制動放射X線発生(陽電子入射)と消滅 $\gamma$ 線検出の時間差である陽電子寿命をで開発したLSO検出器によって位置情報とともに求めて、二次元画像データ化する解析プログラムを開発する。検出器の位置分解能や時間分解能はその解析ソフトにも依存し、非常に重要である。LSO検出器およびデータ処理系の動作確認は、 $^{22}\text{Na}$ 線源を挟み込んだ模擬試料(三次元的に構造を持つ多層試料)で行う。試料を回転させながら二次元画像データの角度依存性から三次元画像化するためには、数学的に逆問題を解くためのソフトウェアが必要となるが、X線CTにおいて同様のものが開発されており、それを活用する。

実証用の試料としては、模擬試料と手法の有用性を具現化するための試料を用意する。模擬試料には、陽電子寿命の大きく異なる金属と高分子との複合材料とする。陽電子平均寿命は、前者は0.1 ns、後者は0.8 nsであり、空間分解能の評価に最適である。実試料では、塑性変形した金属材料や高分子材料における欠陥導入分布がある。金属(純鉄およびステンレス鋼)ではダンベル型の試料に10%程度のひずみを付与し、生成する転位や空孔の分布を求め、破断箇所の予測を狙う。寿命変化量がわずか100 ps程度であるので、装置性能の限界を判定する。高分子(低密度ポリエチレン)でも同様の実験により、自由体積分布が求められ、非晶質材料の物性に対するサブナノメートル以下の空隙が与える影響を考察できる。この場合、1から10 nsの間で寿命値は変化する。陽電子源と試料を密着する必要がないという利点を生かし、数百での高温測定、数GPaといった高压測定、変形状態のままの測定など極限状態分析にもチャレンジした。

#### 4. 研究成果

(1)  $\alpha$ 鉄の水素脆化において空孔クラスター形成が実証され、水素は原因とはなるが、脆化にとって重要なのは空孔クラスターであるという提案がなされている。水素と転位の相互作用により空孔クラスター形成が促進すると考えられるが、その形成には単空孔レベルの過渡的な水素誘起欠陥が存在するという仮説を立ててみた。 $\alpha$ 鉄の水素脆化試料を、延伸後水素中あるいは大気中で数日間時効処理を行うと、低温昇温脱離スペクトルにおける水素脱離ピーク温度の高温側へのシ

フトとトレーサー水素量の大幅な減少が観察され、それらは水素誘起空孔の消滅と帰属されている。本研究では、直接的で非破壊的な高感度格子欠陥測定法である陽電子消滅法により水素誘起空孔の直接検出を試みた。

99.98 mass% Fe (< 6 mass ppm C)以上の純鉄を供試料として用いた。900 °C焼鈍により初期欠陥を取り除いた後、陰極水素チャージにより水素を添加しながら20%のひずみを付与した(ひずみ速度 $1.6\times 10^{-5}/\text{s}$ )。試験片を脱水素処理し、 $10\times 10\times 0.5\text{ mm}$ に加工後、それぞれ液体窒素中、30°C水素環境中、大気環境中で時効処理を施し、液体窒素中で凍結保持した。各試料は、-90 °C、-20 °C、30 °C、100 °Cの順番で陽電子寿命測定を行い、得られた陽電子寿命スペクトルを三成分解析した。

陽電子寿命スペクトルは全ての試料においてバルク成分、160 psの転位・空孔成分、300 ps以上の空孔クラスター成分の3つの成分が検出された。図2に各時効処理後の試料を-90 °Cで測定した結果における各成分の相対強度を示す。延伸直後、水素時効、大気時効の順でバルクでの消滅成分が上昇し、転位・空孔成分が減少している。室温程度の時効においては、転位および空孔クラスターとも回復することはない。一方、単空孔は220 Kで可動することがわかっている。したがって、室温での水素や大気時効による転位・空孔成分強度の減少分は、単空孔レベルの欠陥が回復していることを示唆している。単純な単空孔は室温では不安定であるが、水素との結合により安定化し、それらが凝集して空孔クラスター形成を引き起こすと考えられた。一方、水素時効のみではそれらの一部は回復することから、転位運動も空孔クラスターに深く関与していると考察された。

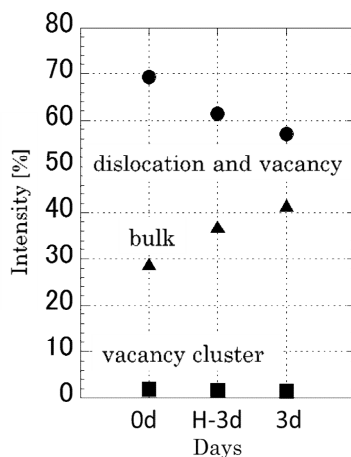


図2 -90 °Cでの陽電子寿命測定における各成分強度の時効条件依存性

延伸直後材の陽電子寿命測定結果における各成分の相対強度の温度依存性を図3に示した。測定温度の上昇に伴い、バルク成分の強度が増加し、転位・空孔成分の強度は減少している。液体窒素温度で安定化していた水素誘起空孔が、温度上昇とともに回復するた

めと考察された。同時に、空孔クラスター成分の強度が上昇しているのは、一部の水素誘起空孔が凝集したためと考えている。

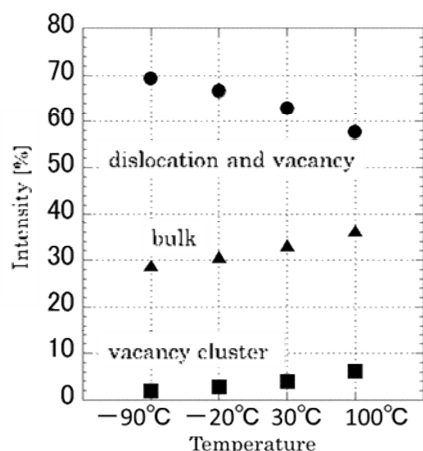


図 3 陽電子寿命測定における各成分強度の温度依存性

(2) 水素による鉄鋼材料の延性低下の機構解明には、変形過程における転位や空孔などの欠陥の同定とその挙動の理解が重要である。水素誘起欠陥の検出には昇温脱離分析法 (TDS) が用いられ、有用な情報を与えてきた。例えば、 $\alpha$  鉄に水素環境下で 10% 歪みを付与し、その後 200 °C アニールを施すと延性が回復することから、200 °C で回復する空孔型欠陥が水素脆化に寄与していることが示唆された<sup>1)</sup>。我々は陽電子消滅法により水素環境下で  $\alpha$  鉄を延伸した場合、十数個空孔サイズの空孔クラスターが形成・促進されること、局所分析により破断部から mm オーダーの広い範囲でその大きさや量が増加することを示してきた。一方、TDS と陽電子消滅法において検出される欠陥の挙動には不一致もあり、いまだ水素脆化を支配する欠陥種の決定までには至っていない。本研究では、水素脆化  $\alpha$  鉄試料で誘起された欠陥のアニール挙動や低温測定から、水素関与欠陥種の同定を目的とした。

ダンベル型 (中心部にノッチを形成) でゲージ部が 10 mm 幅、20 mm 長、0.2 mm 厚に加工した  $\alpha$  鉄 (4N) 試料を、電解水素チャージしながら 10% 変形させた (ストローク速度は  $3 \times 10^{-5}$  /s)。電解液は、50 °C で 0.09 mass%  $\text{NH}_4\text{SCN}$  添加の硫酸 (pH 2.5) 溶液中で、電流密度は  $50 \text{ A/m}^2$  であった。アニールは、Ar 雰囲気各温度で 30 分保持した。陽電子消滅実験は、ゲージ部を 10 mm 角の二枚に切断し、 $^{22}\text{Na}$  線源をサンドイッチして行った。

図 4 に平均陽電子寿命のアニール温度依存性を示す。室温から 200 °C までは上昇し、その後減少に転じ 700 °C アニールでバルク値に戻った。多成分解析の結果、室温から 200 °C アニール試料では、三成分に分解され、400 から 500 ps の長寿命成分が数%の強度で検出された。これは十数個の空孔からなる空

孔クラスターによるものである。これらは 300 °C アニールで消失し、残存する欠陥はほぼ転位のみと帰属された。先述したように、水素脆化を支配する欠陥は 200 °C アニールで消失する空孔型欠陥であることを示唆しており、本結果で観測された空孔クラスターとは異なることがわかる。よってその欠陥は単空孔レベルの小空孔と推定されるが、陽電子寿命測定では小空孔と転位とを区別することは困難であり (150-180 ps)、また単空孔は室温では不安定である。そこで、延伸直後に試料を液体窒素温度で保持し、水素が脱離せず単空孔が安定な 77 K と 170 K、単空孔が不安定な 250 K で陽電子寿命を測定してみた。その結果、77 K から室温で平均陽電子寿命が数 ps 増加することがわかった。この増加は、水素によって安定化した小空孔の寄与によると推測される。十数個サイズの空孔クラスター形成は、これらの小空孔が拡散・凝集した結果であり、小空孔の水素による安定化が水素脆化にとって重要である。

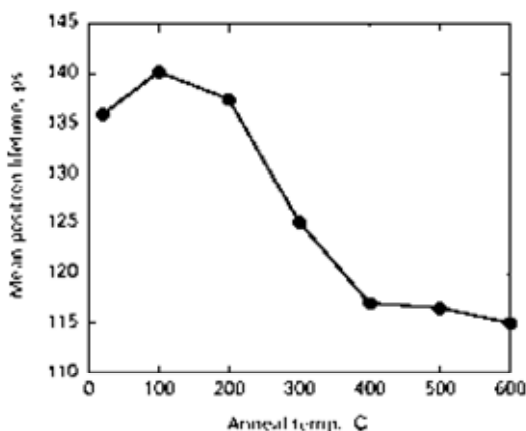


図 4 陽電子寿命測定における陽電子平均寿命の温度依存性

(3) シリカガラスは Si-O-Si ネットワーク構造をとり、多量の空隙を含んでいる。近年、分子動力学によりその空隙がガラスの物性に影響を与えていることが示唆されており、空隙の計測法の開発およびそれによる空隙の役割の理解が求められている。陽電子と電子の束縛状態であるポジトロニウム (Positronium, Ps) はサブナノサイズの空隙の検出プローブである。これまでガラス製造時の熱履歴を変えることで密度を変化させたシリカガラスの Ps 寿命測定より、密度が高くなると Ps 寿命が長くなる、つまり空隙径が大きくなるという結果を得ている。また、密度ゆらぎを示すレイリー散乱強度の増大と Ps 寿命の増加に相関があり、Ps が検出する空隙が光学的特性に影響を与えることを示唆した。本研究では熱間等方加圧 (hot isostatic pressing, HIP) 法により密度を変化させたシリカガラスの Ps 寿命測定とレイリー散乱測定を行い、空隙構造変化を考察することを目的

とした。

HIP装置を用い1800℃, Ar雰囲気, 高圧力下(0.1~200 MPa)でシリカガラスを製作した。試料の内部部分から15 mm角の試験片を切り出し, Ps寿命測定を行った。空隙径はPs寿命値からTao-Eldrupの式を用いて算出した。レイリー散乱測定は励起光に波長355 nmのYAGレーザー光を用い, 試料からのレイリー散乱光強度をフォトダイオードにより検出した。

図5にHIP処理したシリカガラスにおいてPs寿命から求めた空隙径とレイリー散乱強度の関係を示す。処理圧力が高くなると, 密度が高くなり空隙径は減少した。これは熱履歴を変化させたシリカガラスの密度依存性の結果とは逆の傾向である。熱履歴により密度を変化させたシリカガラスでは冷却開始温度での液相状態が構造を決める。一方, HIPにより作製された試料では, 圧力の上昇とともに構造の均質化・緻密化が起ると考えられる。Psが検出しているのは半径0.1 nm以上の空隙であり, レイリー散乱強度は密度ゆらぎ, すなわち空隙径分布の幅と相関関係にある。高圧下で作製した試料ほど, 密度は高くなるが, レイリー散乱強度が減少したことが意味するように空隙径の分布が狭くなる。したがって, 平均空隙径とともにPsの検出している空隙領域の平均径も小さくなり, Ps寿命が短くなると考察される。HIP処理した試料でもレイリー散乱強度とPs寿命により相関がみられることから, シリカガラスの光学特性はPsが検出する空隙径が重要であることが示唆された。

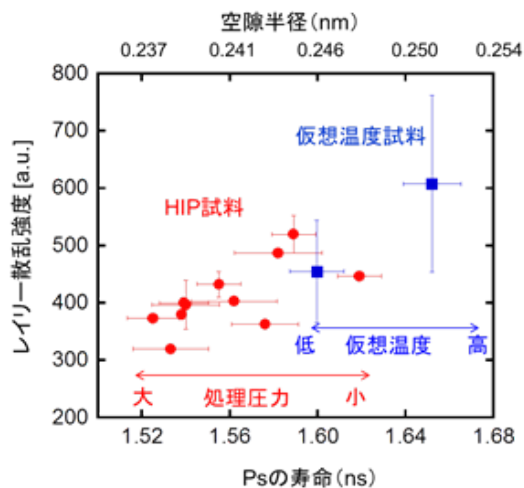


図5 HIP処理したシリカガラスのPs寿命とレイリー散乱強度の関係

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計3件)

“The Positron Probe Microanalyser Studies of Defect Distribution Induced by Machining of Copper, Iron and Titanium”, Jerzy Dryzek, Shigehiro Nojiri, Masanori Fujinami, Ewa Dryzek, Krzysztof Siemek,

Waclaw Pachla, Tribology Letters, 2015, 60, 16-1-7 査読有

10.1007/s11249-015-0587-1

“Hydrogen embrittlement of austenitic stainless steels revealed by deformation microstructure and strain-induced creation of vacancies”, Masaharu Hatano, Masanori Fujinami, Kasumi Arai, Hideju Fujii, Michihiko Nagumo, Acta Materialia, 2014, 67, 342-353. 査読有

10.1016/j.actamat.2013.12.039

“The positron microscopy studies of the wear tracks on the copper surface”, Jerzy Dryzek, Shigehiro Nojiri, Masanori Fujinami, Tribology, 2014, 56, 101-106. 査読有

10.1007\_s11249-014-0389-x

[学会発表](計14件)

藤浪真紀, 川口満梨奈, “陽電子消滅法による $\alpha$ 鉄における水素脆化を支配する欠陥”, 日本鉄鋼協会第171回春季講演大会, 東京理科大, 東京, 2016年3月25日

野崎彩花, 小松あかり, 小泉一輝, 藤浪真紀, “温度可変陽電子消滅測定による水素脆化 $\alpha$ 鉄中の不安定欠陥分析”, 日本鉄鋼協会第171回春季講演大会, 東京理科大, 東京, 2016年3月24日

藤浪真紀, “陽電子プローブマイクロアナライザーとその応用”, 日本物理学会第71年次大会, 東北学院大学, 仙台, 2016年3月21日

Masanori Fujinami, “Hydrogen induced defects in metals by positron annihilation spectroscopy”, 17<sup>th</sup> international conference on positron annihilation, Wuhan, China, 22 Sep 2015

Marina Kawaguchi, Kasumi Arai, Masanori Fujinami, Nagayasu Oshima, “Defect distribution of the deformed iron and stainless steel under hydrogen environment by means of positron probe microanalyzer”, 17<sup>th</sup> international conference on positron annihilation, Wuhan, China, 21 Sep 2015

Tomoki Senda, Masanori Fujinami, “Vacancy-type defect distribution in room temperature creep of pure aluminum”. 17<sup>th</sup> international conference on positron annihilation, Wuhan, China, 21 Sep 2015

松本優也, 栗原奈未, 鈴木啓史, 高井健一, 小泉一輝, 藤浪真紀, “ $\alpha$ 鉄中の水素誘起空孔の凝集・消滅挙動に及ぼす各種時効条件の影響”, 日本鉄鋼協会第170回秋季講演大会, 九州大学, 福岡, 2015年9月18日

小泉一輝, 藤浪真紀, 松本優也, 栗原奈未, 鈴木啓史, 高井健一, 伊藤賢志, “水素脆化における $\alpha$ 鉄中の水素誘起空孔”, 日本鉄鋼協会第170回秋季講演大会, 九州大学, 福岡, 2015年9月17日

藤浪眞紀, 池田景虎, 宮井真由子, 伊藤賢志, “鉄および銅電析めっき膜における水素関与欠陥の陽電子消滅”, 第52回アイソトープ・放射線研究発表会, 東京大学, 東京, 2015年7月9日

藤浪眞紀, 小泉一輝, 川口満梨奈, 山脇正人, 伊藤賢志, 高井健一, “陽電子消滅法による水素脆化純鉄の空孔型欠陥挙動”, 日本分析化学会第75回分析化学討論会, 山梨大学, 甲府, 2015年5月24日

藤浪眞紀, “陽電子消滅法による水素誘起欠陥の直接観察”, 日本金属学会第156回春期講演大会, 東京大学, 東京, 2015年3月20日

藤浪眞紀, “陽電子をプローブとした水素脆化鉄系試料の原子空孔挙動”, 日本鉄鋼協会, 名古屋大学, 名古屋, 2014年9月25日

Masanori FUJINAMI, “Positron annihilation spectroscopy in the hydrogen-related defects in metals”, The International Workshop on Positron Studies of Defects 2014, Kyoto, Japan, 14-19 SEP 2014

藤浪眞紀, 青山周平, 小野円佳, 伊藤節郎, “熱間等方加圧法で作製したシリカガラスのポジトロニウムによる空隙検出”, 第51回アイソトープ・放射線研究発表会, 東京大学, 東京, 2014年7月8日

#### 〔産業財産権〕

出願状況 (計1件)

名称: 水素トレーサ分析法

発明者: 大熊隆次, 藤浪眞紀

権利者: 住化分析センター, 千葉大学

種類: 特願

番号: 2015-167241

出願年月日: 2015年8月26日

国内外の別: 国内

#### 〔その他〕

ホームページ

<http://chem.tf.chiba-u.jp/gacb11/index.html>

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

藤浪 眞紀 (FUJINAMI, Masanori)

千葉大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 50311436