

# イメージングプレートを用いた荷電粒子放射化オートラジオグラフィによる金属中軽元素分布像の観察

谷口 政行\*・源内 規夫\*・今北 毅\*

Observation of Distribution Images of Light Elements in Metals by the Charged Particle Activation-autoradiography Using Imaging Plate

Masayuki TANIGUCHI, Norio GENNAI and Tsuyoshi IMAKITA

**Synopsis :** A new method for the observation of the macroscopic distribution images of light elements in metals by the charged particle activation-autoradiography was developed by the use of the highly sensitive imaging plate (IP) instead of the conventional X-ray film.

Surfaces of metallic samples (max. size: about 120 mm×120 mm×5 mm) were irradiated by the  $^3\text{He}$  ion beam of cyclotron, and then were kept in contact with the IP's for appropriate exposure times. Light elements such as B, C and O were activated in higher yields compared with other coexistent elements and the macroscopic two dimensional distribution images of radionuclides produced from those elements (e.g.:  $^{11}\text{C}$  from B or C and  $^{18}\text{F}$  from O) were obtained by the above-mentioned IP-autoradiography.

The method developed was applied to observe the distribution images of C and O in steels and B and O in Al alloys. The results obtained were consistent with the results by chemical analysis. The method was considered to be useful especially for the evaluation of macroscopic defects in metallic materials such as segregations, inclusions or surface contaminations.

**Key words :** autoradiography; imaging plate; charged particle activation; light element; distribution image; steel; Al alloy; boron; carbon; oxygen.

## 1. 緒言

オートラジオグラフィは、試料中の特定元素をその放射性同位体(RI)で標識したのち、試料面に写真乳剤を密着させ、RIからの放射線の乳剤感光作用を利用してその元素の二次元分布状態を写真画像(オートラジオグラフ)として撮影する手法である。この手法には、微小領域における標識元素の分布像を高分解能の原子核乳剤膜に写すマイクロオートラジオグラフィと、標識元素の巨視的な分布像を工業用X線フィルムに写すマクロオートラジオグラフィがある。いずれも検出感度が高く、トレーサ技術としての優れた特長を持つため、理工学から医学や農学にわたる広範な分野で活用されてきた。

金属材料の分野では、古くからマクロオートラジオグラフィ(以下、オートラジオグラフィと略記する。)が比較的多用されており、とくに目的元素の簡便な標識法として、試料調製時にRIを添加する代わりに、調製した後の試料に原子炉の熱中性子を照射してその元素を放射化する方法が、凝固現象や成分偏析の研究に利用されている<sup>1-3)</sup>。しかし、従来用いられてきた写真乳剤(X線フィルム)の感度や定量性は十分ではなく、適用可能な対象材料および成分元素は限られていた。これに対して、その後新しく開発された高感度二次元放射線センサーであるイメージングプレート(IP)を写真乳剤の代わりに用いたオートラジオグラフィ<sup>4)</sup>は、従来法より高感度で、今まで困難であった短半減期や極微量元素のトレーサの分布像撮影にも適用できると考えられる。

本研究では、従来適当な放射化反応がなかったり、生成核種の放射能の減衰が早すぎて撮影困難であった軽元素(C, O, B)に着目し、鉄鋼およびAl合金中のそれら元素をサイクロトロンで放射化し、それらの分布像をIP面上に撮影する方法<sup>5)</sup>を検討した。

本研究では、従来適当な放射化反応がなかったり、生成核種の放射能の減衰が早すぎて撮影困難であった軽元素(C, O, B)に着目し、鉄鋼およびAl合金中のそれら元素をサイクロトロンで放射化し、それらの分布像をIP面上に撮影する方法<sup>5)</sup>を検討した。

## 2. 計算による本法の可能性と共存元素の影響の予測

放射化法では、目的元素以外の共存元素も同じ条件で照射されるので、それらからも放射性核種が生成し、その生成量と半減期によっては重大な妨害となる。そこで共存元素の影響を予測するため、FeおよびAl基合金中に含有される可能性があり、かつ $^3\text{He}$ で放射化される各元素について、その放射化反応断面積<sup>6)</sup>と実用合金で想定される濃度から、生成されるRIの放射能を概算した。

一般に、放射化法で生成されるRIの照射直後の放射能 $A$ は、 $A=N \times f \times \sigma \times S$  ( $N$ は標的原子数、 $f$ は照射粒子束密度、 $\sigma$ は放射化断面積、 $S$ は飽和係数)となり、 $S=[1-(1/2)^{t/T}]$

Table 1. Presumptive concentration of co-existent elements in Fe or Al base alloys for calculation of "K" values of Fig. 1.

	(mass %)
B, C, O, N, S	0.01
Be, F, Ne, Na, K, Rb, Sr, Cd	0.0001
Sc, Zn, Ga, As, Ag, Sb, Ta	0.001
Cr, Mn, Cu	0.5
Fe or Al	Balance

( $t$  は照射時間,  $T$  はRIの半減期) であるため, 照射時間を長くすると  $S$  の値は1に近づき,  $A$  は飽和値  $Nf\sigma$  に近づく。ここで,  $f$  は同一試料内では元素によらず一定であるので, 試料中の各元素(核種)から生成される放射能の相対的強度指標として, (1)式で表される "K値: 元素の放射化されやすさ" を定義し, Table 1に想定濃度(mass%)を示したFeまたはAl系合金中の各元素について, その概算値を求めた。

$$K = N \times \sigma \dots\dots\dots (1)$$

$$\propto [\text{元素濃度(mass\%)/原子量}] \times$$

$$[\text{同位体存在比(at\%)}] \times \sigma(\text{mb})$$

このように求めた各元素のK値と生成核種の半減期の関係をFig. 1に示す。今回の対象元素であるC, O, BのK値, すなわち, それらからの放射性核種の放射能の生成量は, 濃度を0.01 mass% (以後, mass%は%と略記する。)と想定した場合(Table 1)でも, 半減期が $10^1 \sim 10^3$  minの範囲内の生成核種としては最大となる。したがって,  $^3\text{He}$ による照射時間および照射後のIPとの密着開始時刻をこの範囲内に設定すると, より短半減期の核種の放射能は密着開始時にすでに大部分が減衰しており, 一方, より長半減期の核種は飽和係数  $S$  がまだ小さく放射能の生成量が少ないので, オートラジオグラフィによりそれら元素の分布像を選択的に撮影することができる。

Fig. 1より, Fe系合金で予測される妨害元素はCuとFeが主要なものであるが, Cuの濃度は一般に0.5%より低く, また, Feは生成核種の半減期が対象元素より長く ( $S$  が小さく), かつ基元素としてほぼ均一に分布するので, それらの影響は小さいか補正可能と予測できる。また, Al系合金は基元素のAlの放射能が無視でき, 一般に妨害元素も少ないので, 本法に適していることが分かる。

### 3. 実験方法

試料 (約40 mm×40 mm×5 mm) 観察面に小型サイクロトロン (370型/住友重機械工業製) で加速した $^3\text{He}$ イオンを均一に照射し, その表面層のC, O, Bなどを核反応で放射化した。次に, この観察面にIP (富士写真フィルム製/サイズ: 127 mm×127 mm) を密着させ, 核反応による生成核種 ( $^{11}\text{C}$ ,  $^{18}\text{F}$  など) の分布状態, すなわち目的元

"K" value (arbitrary)

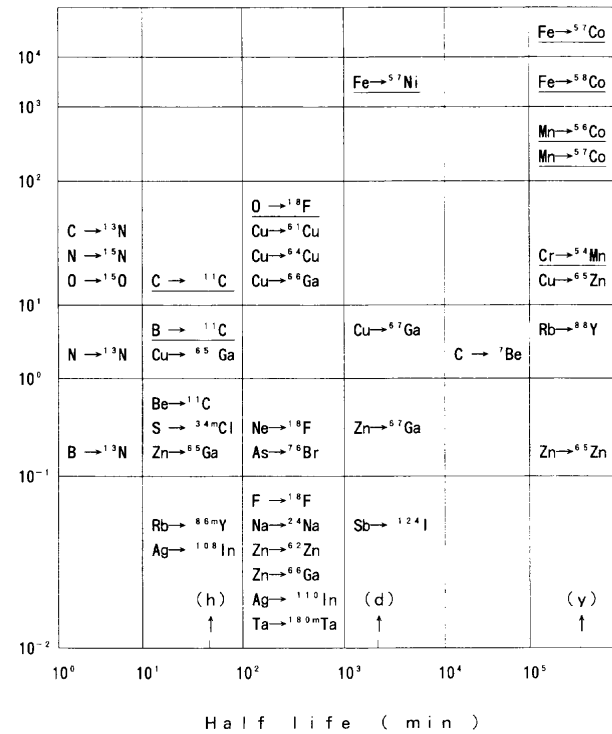


Fig. 1. Relation between "K" values calculated for elements in Fe or Al base alloys and half lives of the nuclides produced from them.

素の分布状態をIP面上に放射線感光像(励起潜像)として転写した。これを専用のIP解析装置(イメージングアナライザー)により二次元の画像として読み出し, 同時に数値情報として読み出せるIPの感光度から目的元素の定量を試みた。

試料とIPとの密着は, 放射化終了から密着開始までの経過時間を数段階変えて行い, 密着時間もその都度放射能の減衰を考慮して, 十分な感光度が得られるように変えた。これら経過時間の異なる各IPの単位密着時間当たりの感光度から放射能の減衰を追跡し, その半減期と試料組成を考慮して, 生成核種(目的元素)を確認した。実験方法の概要と使用装置をTable 2に示す。

### 4. 実験結果および考察

#### 4.1 鉄鋼試料のオートラジオグラフ撮影結果

生成放射能の計算の結果, C, O, Bが本法適用の可能性が高いことが分かったので, まず鉄鋼中のC, Oを対象に, 前記実験方法によるオートラジオグラフィを試みた。

Fig. 2に7種類の市販鉄鋼標準試料(JSS-GS1c, -2b, -3b, -4a, -5b; NBS-1094, -1099: 約6 mmφの線材)と軸受鋼1種(41 mm×41 mm×3 mm)およびSUS304ステンレス鋼2種(鑄込材: 34φ×3mmと圧延材: 34×39×5 mm)について撮影したIP画像の一例を示す。これは $^3\text{He}$ を90 min照射し, その終了20 min後から5 min間密着したもので, この時間

Table 2. Experimental conditions and apparatus used.

Objective element	C, O in steels; B, O in Al-B alloys; O in Al alloys
Activation of sample	Cyclotron: Sub-compact type ( Model 370 ) / Sumitomo Heavy Industries Irradiation: Particle Energy Current Area Time <sup>3</sup> He 9 Mev 0.4 μA 152 mm φ 20~100min
Nuclear reactin	B : <sup>10</sup> B ( <sup>3</sup> He, d ) <sup>11</sup> C (T <sub>1/2</sub> = 20.4 min ; β <sup>+</sup> ) C : <sup>12</sup> C ( <sup>3</sup> He, α ) <sup>11</sup> C (T <sub>1/2</sub> = 20.4 min ; β <sup>+</sup> ) O : <sup>18</sup> O ( <sup>3</sup> He, p ) <sup>18</sup> F (T <sub>1/2</sub> = 109.8 min ; β <sup>+</sup> )
Autoradiography	Imaging plate(IP): BAS-UR(5) / Fuji Photo Film Co. Exposure time: 5~120 min
Analysis of IP	Imaging analyzer: BAS3000 / Fuji Photo Film Co.

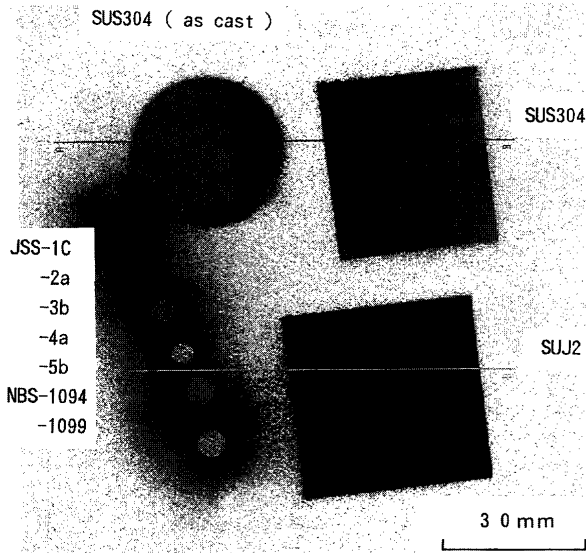


Fig. 2. IP-Autoradiograph showing mainly the macroscopic distribution images of C (<sup>11</sup>C) in various steel samples.

帯のIP画像は後述のように、おもに試料中の半減期20.4 minのC (<sup>11</sup>C)の巨視的な濃度分布に対応している。各線材試料の周囲に認められる陰影様のかぶりは、IP密着時にこれら小サイズの試料には背面に板を当てて固定したため、β<sup>+</sup>線の後方散乱が生じたものと思われる。

Fig. 3は、照射終了後の経過時間を7点変えて撮影した(密着時間: 5, 10, 20, 30, 50, 60, 90 min) IP画像の各試料中央部の感光度を密着時間で割り、その値と密着開始時刻を片対数プロットした結果である。感光度はIPの単位面積当たりの読み出し信号(輝尽蛍光)の強度(PSL: photo-stimulated luminescence)であるので、縦軸の単位はPSL/mm<sup>2</sup>/minとなる。なお、横軸の密着開始時刻は照射終了後15 minの時刻を原点とする減衰時間(Decay time)として示した。Fig. 3には、C (<sup>11</sup>C)とO (<sup>18</sup>F)の半減期から求まる減衰の直線も任意単位で示した。各試料とも減衰の傾きは次

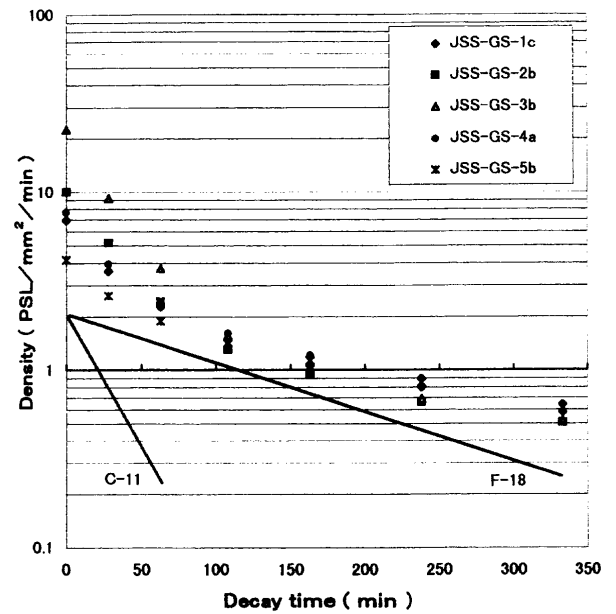


Fig. 3. Decay curves of autoradiographic densities for five JSS samples, expressed in PSL per unit area per unit exposure time, obtained by 7 IP's (IP1~IP7) exposed at different decay times. Solid line: Calculated decay of C (<sup>11</sup>C) and O (<sup>18</sup>F) in arbitrary unit.

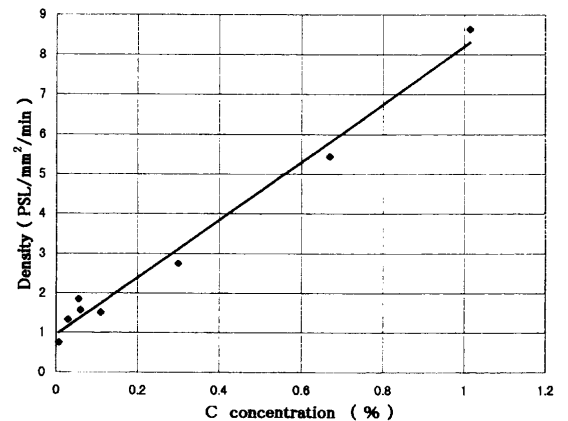


Fig. 4. Relation between autoradiographic densities of steel samples (differential value of IP2~IP3 in Fig. 3) and the C concentrations obtained by chemical analysis.

等に小さくなり、初期にはCの傾きに近く、その後はOに近くなり、最末期にはさらに小さくなっている。

Fig. 4およびFig. 5は、それぞれCおよびOについて求めた化学分析値(燃焼赤外線吸収および不活性ガス融解赤外線吸収法による。ただし、市販鉄鋼標準試料は認証値を使用した。)とIP感光度との関係を示す。縦軸のIP感光度は、Fig. 4ではCの減衰に近い初期に撮影した2枚のIP (IP2 (Decay time=28 min), IP3 (Decay time=63 min))の感光度の差で表し、Fig. 5では半減期の短いCの放射能が殆ど減衰したと思われる時刻の1枚(IP5 (Decay time=163 min))の感光度の絶対値で表している。化学分析値との相関はCについては良好で、相関直線も原点の比較的近くを通っていた。一方、Oについては、全試料をプロットするとバラツキが大であったが、Fig. 5のように、同時期に調製されて認証

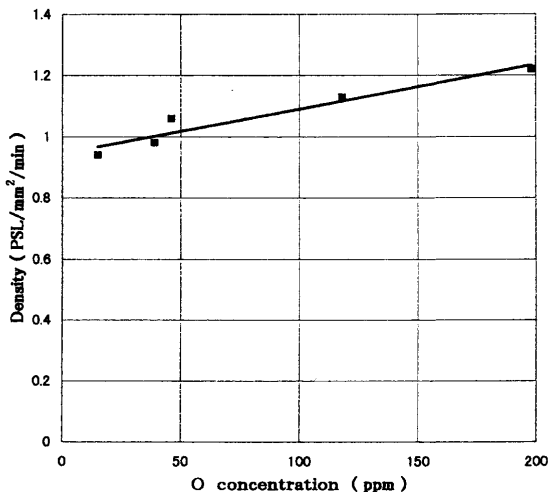


Fig. 5. Relation between autoradiographic densities of JSS steel samples (absolute value of IP5 of Fig. 3) and the O concentrations certified by chemical analysis.

値の正確さに整合性があり、試料形状による幾何条件も揃った5種類の日本鉄鋼標準試料(JSS/O分析値: 15, 39, 46, 118, 198 ppm)のみに注目してプロットし場合は、十分に相関性が認められた。しかし、相関直線は原点から大きく外れた。その主な原因は、基元素のFeから生成した長半減期核種の影響 (Fig. 5は1枚のIPの感光度の絶対値をプロットしたので、Fig. 4より影響度が大きくなる。) によると考えられる。

#### 4・2 Al合金のオートラジオグラフ撮影結果

次に、Al基合金中のBとOの観察を試みた。まず、Bの添加量を変えて溶製した4種類のAl合金(B化学分析値/ICP発光法による溶製ロット代表値: 0.00, 0.69, 1.64, 2.38%)についてオートラジオグラフの撮影と解析を行った。この場合、<sup>3</sup>Heの照射時間は、Bが比較的に高濃度で、生成核種の半減期も短いことを考慮して20 minとした。Fig. 6に減衰初期 (照射後15~25 min) に撮影したIP画像の一例を示し、Fig. 7に各試料の同一部位について撮影した減衰初期と後期 (照射後190~250 min) のIP画像の比較例を示す。また、Fig. 8には照射後の経過時間を5点変えて撮影した (密着時間: 5, 10, 20, 60, 150 min) オートラジオグラフより各試料の感光度の減衰を追跡した結果を示す。Fig. 8にはB (<sup>11</sup>C)とO (<sup>18</sup>F)の半減期による減衰も示しており、これらの結果より、初期の画像にはおもにB (およびC) の分布像が、後期にはOが撮影されていると判断された。初期画像の単位面積当たりの感光度とB化学分析値の間には相関性も十分に認められた。

Fig. 7(a), (b)のB-0を除く各IP画像には分散した斑点状の偏析模様 (黒色部) が認められた。これらは、減衰後期の画像 (Fig. 7(b)) でとくに顕著に認められること、斑点状に分散していること (化合物の可能性) およびFig. 1でK値の高い化合物形成元素が見当たらないことから、酸化物系 (Bを含む可能性もある) の介在物もしくはそのクラスタ

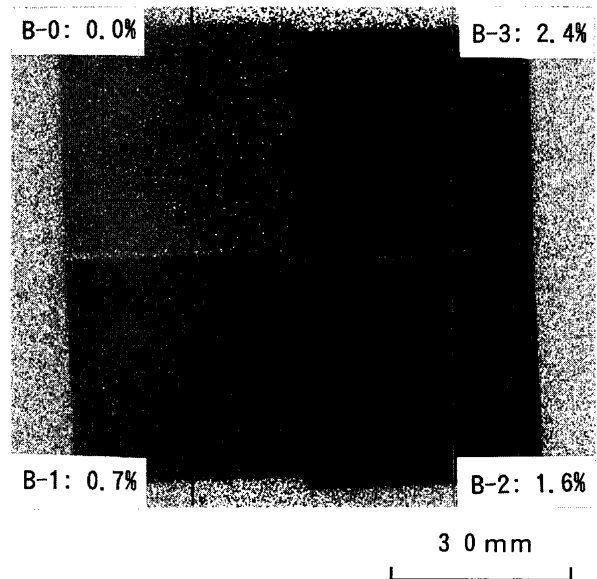


Fig. 6. IP-autoradiograph showing the macroscopic distribution images of B (<sup>11</sup>C) in Al alloys containing B.

と推定される。この場合、本法の解像度が問題であるが、一般に解像度は、試料の厚さや放射線の物質透過能、IPと試料面の密着度、IP潜像の読み出しに使われるレーザー光のビーム径とその散乱の程度、および読み出しの画素サイズなどに依存する。本実験では、画素サイズ50 μm × 50 μmのIP解析装置を用いたので、解像度も約70 μm程度であったと考えられる<sup>7)</sup>。

次に、Bの影響が全くない状態でOの分布像を観察するため、B無添加で、O濃度が異なる3種類のAl合金 (不活性ガス融解赤外線吸収法による溶製ロット代表値: 0.004, 0.008, 0.020%) について、オートラジオグラフの撮影と解析を行った。Fig. 9にそれらのオートラジオグラフで、介在物と思われる偏析点の認められたものを示し、Fig. 10に感光度の減衰を偏析点を含む濃厚部と含まない正常部に分けて追跡した結果を示す。また、Fig. 11に感光度とO濃度 (前記溶製ロット代表値) との関係を示す。Fig. 10によれば、減衰のごく初期には、Cによると思われる影響が認められるが、その後は、濃厚部、正常部ともにO (<sup>18</sup>F)の減衰に一致している。また、Fig. 11より、溶製ロット代表値ではあるが、O濃度との相関も認められるので、これらのオートラジオグラフはOの分布像によく対応していると考えられる。

#### 4・3 本法適用上の2, 3の問題点の検討結果

##### (1) 試料の厚さの影響

原子炉の熱中性子を用いた放射化法<sup>1)</sup>では、中性子の物質透過能が強く、試料の深部まで放射化されるので、試料の厚さの影響が大きく、解像度のよい分布像を得るためには試料を薄く (1 mm程度以下)、かつ一定厚さに加工する必要があった。しかし、本法では、物質中の飛程の短い荷電粒子を用いたため、試料の厚さが1~5 mmの範囲で変化

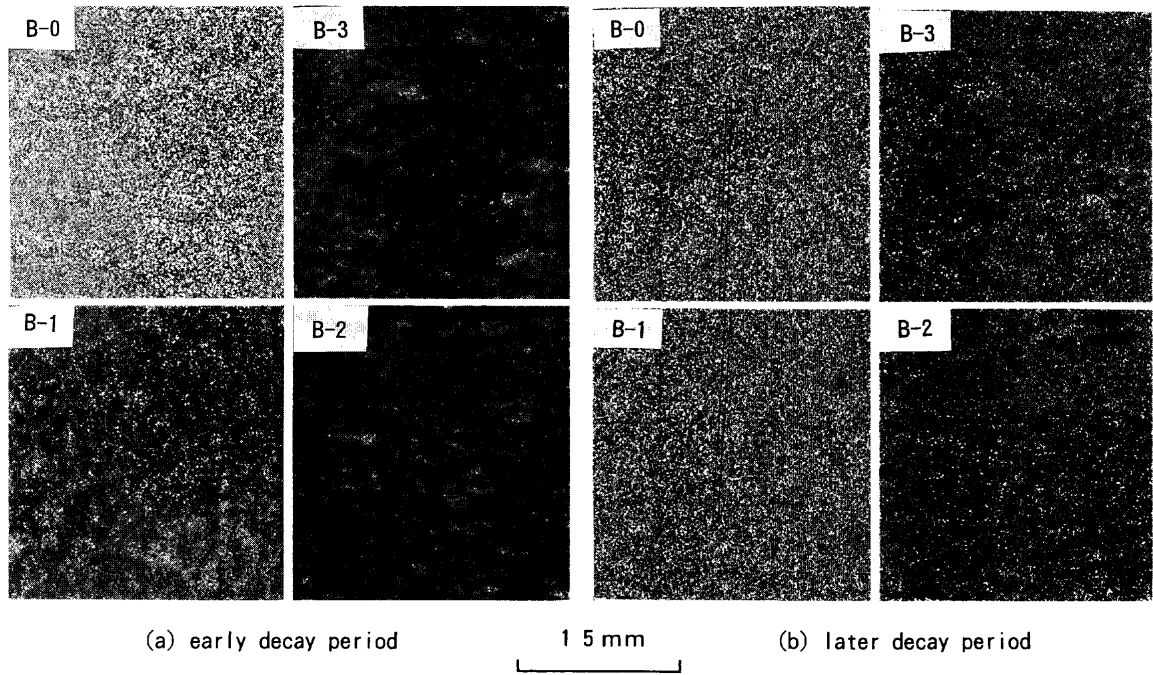


Fig. 7. Comparison of the autoradiographic images of Al alloys containing B taken in the early decay period with those of the same areas taken in the later decay period.

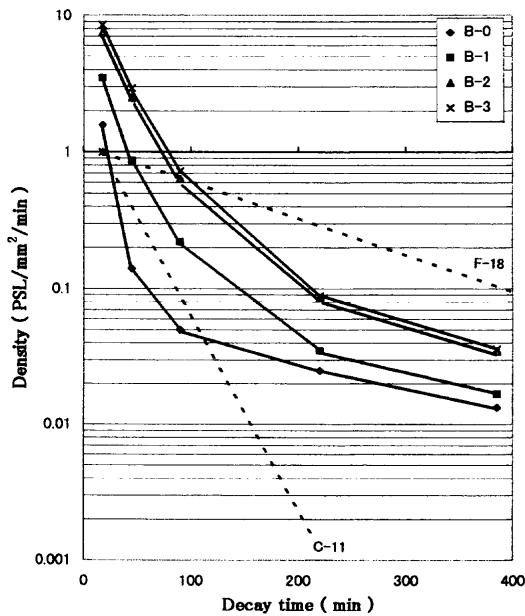


Fig. 8. Decay curves of autoradiographic densities for Al alloys containing B. Dotted line: Calculated decay of B ( $^{11}\text{C}$ ) and O ( $^{18}\text{F}$ ).

しても解像度および感光度に差は認められなかった。放射化される深さは、今回の条件下では1mm以下であったと考えられる。マクロの分布像を目的とするかぎり、試料を薄く加工する必要がないので、大型サイズ試料（観察面積：最大約120mm×120mm）の調製が迅速・簡便になった。

(2) IP画像の感光度の再現性と均一性

本法で定量的な解析を行う場合、再現性に直接的に影響する要因としてIPの品質特性<sup>8,9)</sup>がある。この点について

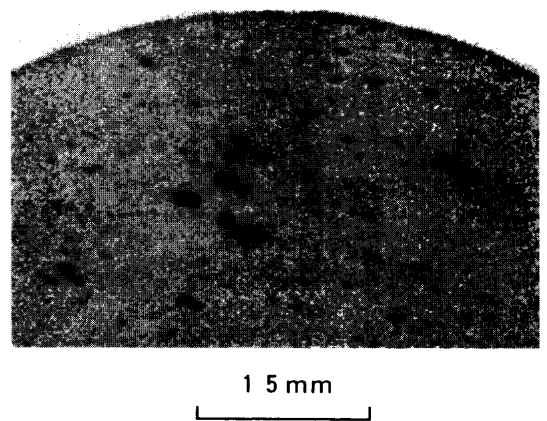


Fig. 9. Autoradiograph of an Al alloy showing macroscopic segregates caused by inclusions containing oxygen.

は、1枚のIP面内の不均一性（面積64.8mm<sup>2</sup>の140か所の感光度(PSL/mm<sup>2</sup>)を実測したときの標準偏差率は1.5%であり、同様に10枚のIP間のばらつきは、放射線照射時の誤差も含めて1.5%以下であったと報告<sup>8)</sup>されている。本実験では、試料の偏析も含めたばらつきとして、Fig. 2の場合と同じ条件で撮影したIP画像について、同一試料の2か所の感光度(PSL/mm<sup>2</sup>/min)を、面積10~15mm<sup>2</sup>で実測した結果、その範囲Rの平均値は、感光度（blank値補正後）2.6~5.0のとき0.3、感光度12.0~24.0のとき0.8であった。なお、この場合の隣接試料からの散乱放射線の影響が主要素と思われるblank値（IP面の試料と密着していない領域の感光度）は、面積約100mm<sup>2</sup>で同一IP面の約50mm離れた2か所で測定した結果、1.9と2.0であった。IP画像の感光度の再現性と均一性は十分であると考えられる。

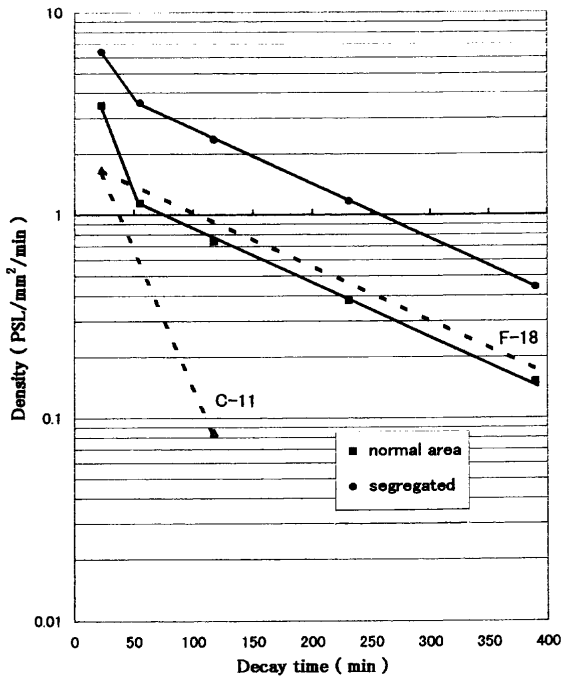


Fig. 10. Decay curves of autoradiographic densities for the segregated and the normal areas of the Al alloy shown in Fig. 9. Dotted line: Calculated decay of C ( $^{11}\text{C}$ ) and O ( $^{18}\text{F}$ ).

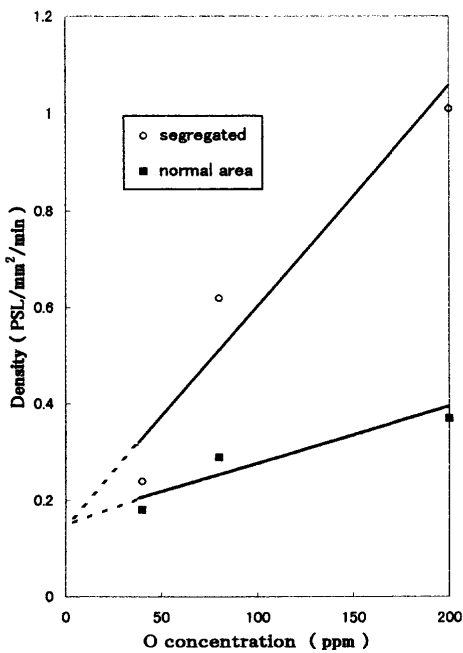


Fig. 11. Relation between autoradiographic densities of Al alloys and the O concentrations of the lots obtained by chemical analysis.

### (3) 共存元素の影響

共存元素の影響は、観察しようとする目的元素の濃度が低い場合に相対的に大きくなる。対応策としては、その影響がより小さくなるような放射化条件（照射粒子種とそのエネルギー）の検討やその影響度の補正（共存元素と生成核種の量が明確な場合）が考えられるが、今回の実験では

微量生成核種の影響は無視した。

感光度の減衰直線の傾きが最末期でOの減衰より小さくなった鉄鋼試料(Fig. 3)について、一連のIP密着操作を終了した後（照射終了後約24 hr）に、残留放射能の $\gamma$ 線スペクトルを測定して放射性核種を同定した結果、Fig. 1からも予測される長半減期の $^{57}\text{Co}$ 、 $^{57}\text{Ni}$ などが認められた。これらは基元素のFeから生成したもので、減衰の傾きが小さくなったのはこれらの影響によると思われる。Al合金では基元素からの放射性核種の生成が少なく、残留放射能がはるかに弱いため、本実験でIPを密着した時間帯には、まだその影響が現れなかった(Fig. 8, Fig.10)と考えられる。

## 5. 結言

金属中の軽元素の巨視的分布像を観察する新しい方法として、IPを用いた荷電粒子放射化オートラジオグラフィの可能性を検討し、以下の結果を得た。

(1) 鉄鋼中のCおよびAl合金中のB、Oについて、試料断面の巨視的二次元分布像を、比較的感度よく撮影することができた。鉄鋼中のOについては、十分な感度と定量性はえられなかったが、IP画像の感光度と化学分析値との相関は認められた。

(2) 本法は、大型サイズの試料の断面や表面における元素の巨視的分布状態の観察、たとえば、凝固偏析や大型介在物の評価、表面汚染の検出などに利用できる。

(3) IPを用いたオートラジオグラフィは、X線フィルム法より感度やダイナミックレンジの広さの点で優れており、短半減期核種でも複数回の撮影で感光度の減衰を追跡することができ、またIPからのデジタル画像情報をコンピュータで定量解析することができる。今回のCとOやBとOの組合せのように、半減期の異なる複数の放射性核種の分布像の分別観察も可能となる。

おわりに、本実験を遂行するにあたり、ご協力、ご指導を賜った住重試験検査（株）取締役西原善明氏、ならびに日本原子力研究所柴部禎巳氏（現：（財）放射線利用振興協会）に深く感謝の意を表します。

## 文 献

- 1) K.Narita and M.Taniguchi: *Tetsu-to-Hagané*, **55** (1969), 1199.
- 2) K.Narita and M.Taniguchi: *Tetsu-to-Hagané*, **56** (1970), 212.
- 3) M.Taniguchi: *Kobe Steel Eng. Rep.*, **35** (1985) 4, 47.
- 4) 森 啓司, 浜岡 勉: 蛋白質核酸酵素, **39** (1994), 1877.
- 5) 谷口政行, 源内規夫: 日本金属学会秋期大会講演概要, (1997), 137.
- 6) 村上悠紀雄ほか: 放射線データブック, 地人書館, 東京, (1982).
- 7) K.Koda and J.Miyahara: *Radioisotopes*, **41** (1992) Jan., 37.
- 8) A.Yamadera, E.Kim, T.Miyata and T.Nakamura: *Radioisotopes*, **42** (1993) Dec., 12.
- 9) J.Miyahara: *Radioisotopes*, **47** (1998) Feb., 41.