

論	文
---	---

## 硼素溶解酢酸セルロースフィルムによる中性子線量測定

鶴 田 隆 雄

### Neutron Dosimetry with Boron-Doped Cellulose Acetate Film

Takao TSURUTA

(Received September 30, 1985)

In a study aimed at the development of a highly sensitive, simple and nonradioactive neutron dosimeter, cellulose diacetate and triacetate films doped with a boron compound: ortho-carborane were prepared. The films were irradiated with thermal neutrons, after which they were etched in an aqueous solution of 30%NaOH, at 50°C, to permit counting of the tracks left by heavy charged particles ejected by neutrons upon  $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$  reactions. The experimental values of neutron sensitivity were measured and compared with the theoretical values which were derived from the macroscopic cross section of the reaction, the mean effective range of  $\alpha$  and  $^7\text{Li}$  particles, critical angle for etch-pit formation and the bulk etching of the films. By considering background counts, a thermal neutron dose of 1 mrem ( $1 \times 10^{-5}\text{Sv}$ ) can be measured with the triacetate film containing boron at a concentration of 11.7% by weight and for etching time of 12 hr.

#### KEYWORDS

neutron dosimetry, boron, cellulose acetate film, cellulose diacetate, cellulose triacetate, ortho-carborane, sensitivity, solid state track detector, etch-pit.

#### I. 緒 言

これまで多年フィルムバッジとして被曝放射線量の測定に使用されて来た乳剤検出器は、中性子線にも $\gamma$ 線にも感度を有するため、 $\gamma$ 線の高いバックグラウンドが存在する場合に中性子線の測定が困難になるという欠点がある。また、潜像退行現象(フェイディング)があるために、被曝放射線量を過小評価するおそれがある。これに対して固体飛跡検出器は、通常の被曝線量測定環境においては $\gamma$ 線や $\beta$ 線に不感で、それらの線量いかににかかわらず中性子線のみを独立に測定し得る利点をもつ。また、潜像退行現象がないので、被曝線量を低く見積るおそれもない。高感度で、飛跡の自動計数しやすい中性子個人被曝線量計の開発を目

的として、種々の固体飛跡検出器が試作され、それらの特性試験が行われてきている<sup>1),2)</sup>。なかでも、飛跡検出固体として樹脂(プラスチック)を用い、中性子から重荷電粒子へのコンバータとして $^{10}\text{B}$ または $^6\text{Li}$ を用いる型の検出器は、低速中性子に対する感度が高く、その実用化が有望である。これまでに開発されたこの型の検出器としては、硼酸リチウム塗布硝酸セルロースフィルム<sup>3),4)</sup>、硼素溶解硝酸セルロースフィルム<sup>5),6)</sup>、硼素溶解 CR-39 板<sup>7)</sup> などがある。本研究は、これらの開発研究の延長線上に位置するもので、飛跡検出固体として新たに酢酸セルロース樹脂を採用し、硼素化合物としては硝酸セルロース樹脂への溶解性の点で最も優れた特性を示したオルトカルボラン<sup>8)</sup>を使用した。

飛跡の自動計数法の改良・発展は、固体飛跡検出器

の実用化のために不可欠の技術的課題である。CR-39板の場合は、表面がきわめて平滑で、生成するエッチピットがきわめて明瞭であるところから、顕微鏡、テレビカメラおよび画像処理システムを組合せた光学計数法の適用が有望である<sup>8)</sup>。それに対して、セルロース系樹脂の場合は、きわめて薄く、柔軟性に富むフィルムに成型することができることから、放電計数法<sup>9)</sup>の適用が有望である<sup>6)</sup>。硝酸セルロース樹脂が非常に着火しやすく、燃焼しやすい物質であるのに対して、酢酸セルロース樹脂にはそのような性質がないので、硝酸セルロース樹脂がもっていた検出器保管上の危険性を取除き、放電計数特性を改善し得る可能性がある。

## II. 実験材料および実験方法

### 1. フィルムの調製と $\alpha$ 線照射試験

まず、溶質と溶媒をさまざまに組合せた多種類の溶液から、流延法により2酢酸セルロースフィルムの調製を試みた。3点支持台上に水平に置かれた厚板ガラスの上にアルミニウム製の型枠を置き、その中に十分混合・清澄・脱泡させた溶液を適量流し込み、約一昼夜放置する。その間、板ガラスの上部に蓋をするなどして溶媒の揮発が比較的ゆっくり進行するように配慮する。生乾きのフィルムを板ガラスから剥離し、別の2枝の型枠に挟み、真空乾燥、高温乾燥を経て厚さ20~200 $\mu$ mのフィルムを得た。

次に、RaD+E+F線源から放出される $\alpha$ 線をほぼ3MeVに減速し、得られたフィルムにはほぼ垂直に入射させた。入射 $\alpha$ 線のフルエンスは、線源の強度と形状、線源とフィルムの距離および照射時間から計算によって求めることができる<sup>10)</sup>。 $\alpha$ 線照射フィルムを50°Cの30% NaOH水溶液中で10~30分間エッチングし、フィルム表面に $\alpha$ 線飛跡が成長して現れるエッチピットを光学顕微鏡を用いて観察・計数した。

二酢酸セルロースは白色の粉末で、Fig. 1に示されるような構造をしている。二酢酸セルロース：ジメチルフタレート：ジエチルフタレート：メチルフタリルエチルグリコレートの比が11：6：1：2なる組成の溶質を、アセトン：メチルアルコール

：エチルアセテート：エチルラクテートの比が4：2：1：1なる組成の溶媒に、溶液中の溶質濃度が4%になるように溶解した溶液から調製したフィルム上のエッチピットが比較的明瞭で、ほぼ100%の $\alpha$ 線検出効率を得られることが分った。そこで、この溶液にオルトカルボランを添加して目標とする硼素溶解二酢酸セルロースフィルムを調製することにした。調製に使用した4種類の溶液組成をTable 1に示す。

三酢酸セルロースも白色の粉末で、Fig. 2に示されるような構造をしている。この場合、溶質は三酢酸セルロース：トリフェニルフォスフェートの比が17：3、溶媒はメチレンクロライド：メチルアルコールの比が9：1、溶液中の溶質濃度が10%であるような溶液から調製したフィルムが良好な $\alpha$ 線検出特性を示した。そこで、この溶液にオルトカルボランを添加して目標とする硼素溶解三酢酸セルロースフィルムを調製することにした。調製に使用した溶液組成をTable 2に示す。

### 2. 中性子照射とフルエンスの測定

中性子照射場として京都大学原子炉(KUR)重水熱中性子設備および近畿大学原子炉(UTR-KINKI)中央ストリンガーを利用した。

KURの場合、重水熱中性子設備の中に簡単な照射用架台を組み、そこにフィルムまたは金箔を釣り下げて照射を行った。照射後、金箔の放射能をウェル型シンチレーションカウンターで測定し、照射時の運転出力、照射時間から換算してフィルムの照射熱中性子フルエンスを求めた。

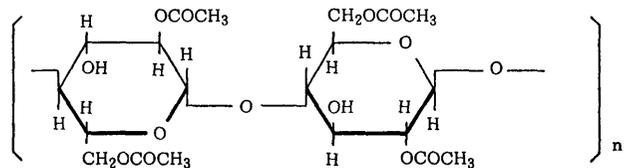


Fig. 1 Cellulose diacetate

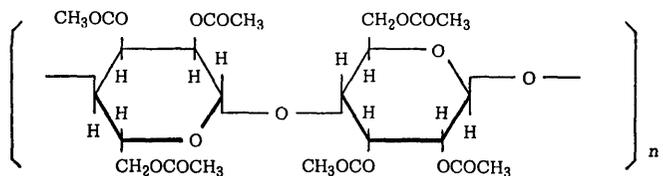


Fig. 2 Cellulose triacetate

**Table 1** Composition of solutions for preparation of boron-doped cellulose diacetate films

Solute (w/o)				
Ortho-carborane	1.3	6.7	13.3	26.7
Cellulose diacetate	54.3	51.3	47.7	40.3
Dimethyl phthalate	29.6	28.0	26.0	22.0
Diethyl phthalate	4.9	4.7	4.3	3.7
Methyl phthalyl ethyl glycolate	9.9	9.3	8.7	7.3
Solvent (w/o)				
Acetone			50.0	
Methyl alcohol			25.0	
Ethyl acetate			12.5	
Ethyl lactate			12.5	
Concentration of solute			4.0	
B-concentration of film	1.0	5.0	10.0	20.0

**Table 2** Composition of solution for preparation of boron-doped cellulose triacetate film

Solute (w/o)	
Ortho-carborane	15.6
Cellulose triacetate	71.7
Triphenyl phosphate	12.7
Solvent (w/o)	
Methylene chloride	90.0
Methyl alcohol	10.0
Concentration of solute	10.0
B-concentration of film	11.7

UTR-KINKI の場合、中央ストリンガーの最低部 28cm に黒鉛を残してその上方を照射空間とし、そこにフィルムまたは金箔を釣り下げて照射を行った。熱中中性子の割合を評価するため、一部のフィルムおよび金箔をカドミウムケースに入れて照射した。照射後、金箔の放射能をシンチレーションカウンターで測定し、照射時の運転出力、照射時間から換算してフィルムの照射熱および熱外中中性子フルエンスを求めた。

KUR, UTR-KINKI いずれの場合も、照射熱中中性子フルエンスは  $10^7 \sim 10^9 \text{cm}^{-2}$  であった。

### 3. エッチングとエッチピットの観察・計数

中中性子照射フィルムを  $50^\circ\text{C}$  の 30% NaOH 水溶液中でエッチングし、 $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$  反応によって生成した  $\alpha$  および  $^7\text{Li}$  粒子の飛跡をエッチピットに成長させ

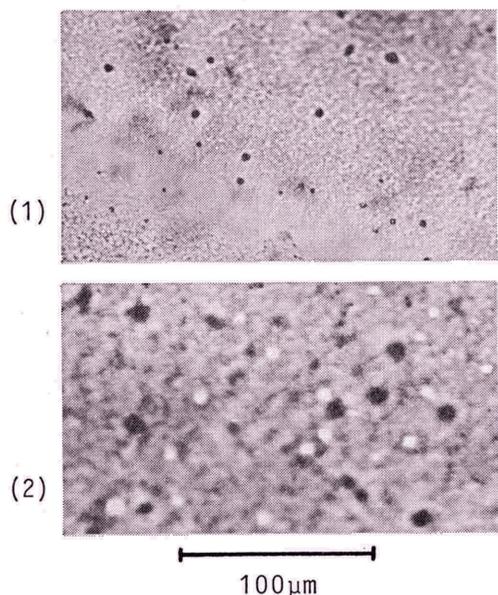
た。エッチング予定時間経過後、ただちに溶液からフィルムを取り出し、水道水で数分間水洗し、常温・常湿の空气中で自然乾燥させた。エッチングの前後にフィルムの厚さをマイクロメータを用いて測定し、その差からバルクエッチングを求めた。フィルム自身の欠陥等に基づくバックグラウンドエッチピット密度を求めるために、照射フィルムと同じ条件で未照射フィルムのエッチングを行った。

エッチング後、光学顕微鏡を用い、照射および未照射フィルムを対比しながら、それらの表面状態を観察した。また、エッチピットを計数して各々の表面密度を求めた。KUR の場合、照射フィルムの表面密度から未照射フィルムの表面密度を差し引き、熱中中性子によるエッチピット表面密度を求めた。UTR-KINKI の場合、裸で照射したフィルムの表面密度からカドミウムケースに入れて照射したフィルムの表面密度を差し引き、熱中中性子によるエッチピット表面密度を求めた。KUR と UTR-KINKI で取り扱いが異なるのは、KUR 重水設備の場合、高速中中性子や熱外中中性子の寄与がほとんど無視できる<sup>5)</sup>のに対して、UTR-KINKI 中央ストリンガーの場合、それらの寄与が無視できないためである。

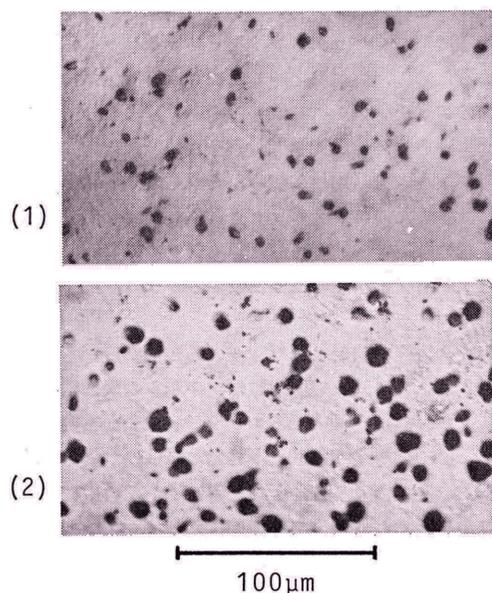
## III. 実験結果および考察

### 1. エッチピットの成長

中中性子で照射した硼素溶解二酢酸セルロースフィルムを、与えられた条件でエッチングするとき、2~3



**Photo. 1** Etch-pits on the 1% boron-doped cellulose diacetate film.  
Etching condition: 30% NaOH, 50°C  
Etching time: (1) 8min., (2) 15min.



**Photo. 2** Etch-pits on the 11.7% boron-doped cellulose triacetate film.  
Etching condition: 30% NaOH, 50°C  
Etching time: (1) 3hr., (2) 6hr.

分でエッチピットが見え始め、40～50分まで計数可能な状態が続く。この時間を過ぎると、エッチピットは

表面の全体的荒れの中に埋没してしまい、その計数が困難となる。**Photo. 1** に1%硼素溶解二酢酸セルロースフィルム上のエッチピットを示す。

中性子照射三酢酸セルロースフィルムを与えられた条件でエッチングするとき、ほぼ2時間でエッチピットが見え始め、十数時間まで計数可能な状態が続く。この時間を過ぎると、やはり表面荒れのために計数が困難となる。**Photo. 2** に11.7%硼素溶解三酢酸セルロースフィルム上のエッチピットを示す。

本研究で調製したフィルムで比較する限りにおいて、二酢酸セルロースフィルムより三酢酸セルロースフィルムの方がコントラストの強い、明瞭なエッチピットを形成することが分った。三酢酸セルロースフィルムの難点はエッチング時間が長くなることであるが、これはエッチング溶液の温度を高めることなどによって短縮することが可能であると考えられる。CR-39樹脂の場合、エッチング溶液の温度を60°Cから90°Cに上昇させることによって、エッチング時間を10分の1以下に短縮できることが確認されている<sup>11)</sup>。

## 2. 実験感度

エッチング後、照射および未照射フィルム上のエッチピットを計数して求めた熱中性子によるエッチピット表面密度を  $P(\text{cm}^{-2})$ 、金箔の放射能から求めたフィルムの照射熱中性子フルエンスを  $\Phi(\text{cm}^{-2})$  とするとき実験感度  $K_e$  は次式で与えられる。

$$K_e = P / \Phi \quad (1)$$

硼素を1, 5, 10, 20%含む二酢酸セルロースフィルムの感度を各エッチング時間について求めた。結果を **Fig. 3～6** に示す。重荷電粒子放出核反応が飛跡検出固体内部で生ずる型の固体飛跡検出器の例に洩れず<sup>5),7)</sup>、エッチング時間が長くなるにつれて感度の上昇が見られる。ただし、硼素濃度を5倍、10倍と上昇させても同一エッチング時間において感度の上昇はそれほど大きくはない。得られた最高感度は、20%硼素溶解フィルムを50分エッチングした場合で、 $2.3 \times 10^{-4}$ であった。

硼素を11.7%含む三酢酸セルロースフィルムの感度とエッチング時間の関係を **Fig. 7** に示す。この場合も、エッチング時間と共に感度が上昇するが、10時間を過ぎると飽和傾向が見られる。得られた最高感度は12時間エッチングの場合で、 $1.1 \times 10^{-3}$ であった。

## 3. バルクエッチングと理論感度

硼素溶解樹脂検出器の理論的に到達し得る最高の熱

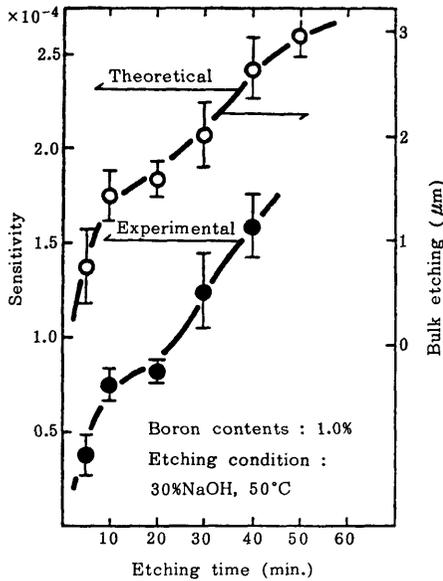


Fig. 3 Sensitivity and bulk etching of boron-doped cellulose diacetate film

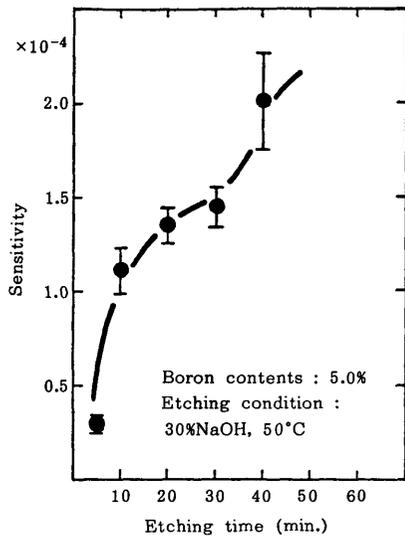


Fig. 4 Sensitivity of boron-doped cellulose diacetate film

中性子感度 (理論感度)  $K_t$  は次式で与えられる<sup>5)</sup>。

$$K_t = \tau \left\{ \frac{1}{2} R \cos^2 \theta_c + (1 - \sin \theta_c) l \right\} \sigma(E_{th})$$

$$= \Sigma(E_{th}) \left\{ \frac{1}{2} R \cos^2 \theta_c + (1 - \sin \theta_c) l \right\} \quad (2)$$

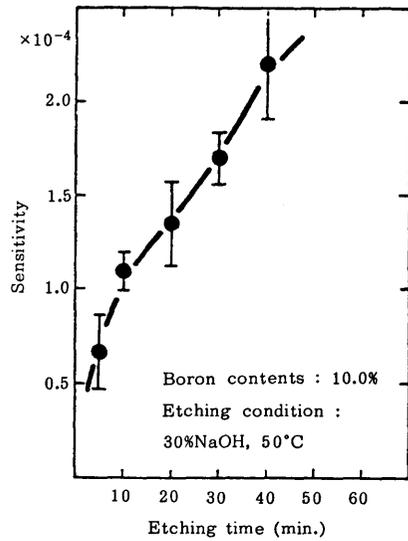


Fig. 5 Sensitivity of boron-doped cellulose diacetate film

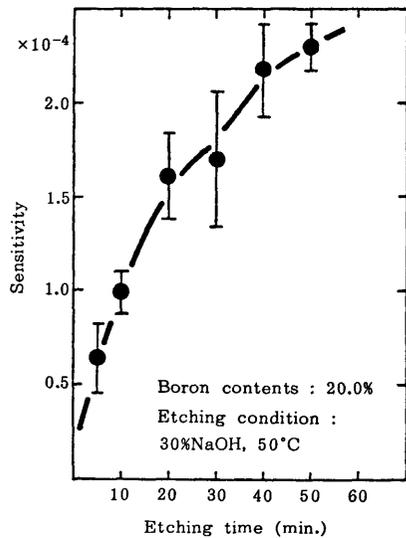


Fig. 6 Sensitivity of boron-doped cellulose diacetate film

ここで、 $\tau$ は樹脂中の  $^{10}\text{B}$  原子の密度 ( $\text{atom}\cdot\text{cm}^{-3}$ ),  $R$ は $\alpha$ および $^7\text{Li}$ 粒子の平均実効飛程 (cm),  $\theta_c$ はエッチピット生成の臨界角,  $l$ はバルクエッチング (cm),  $\sigma(E_{th})$ は $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$ 反応の熱中性子に対する微視的断面積 ( $\text{cm}^2$ ),  $\Sigma(E_{th})$ は同反応の熱中性子に対する巨視的断面積 ( $\text{cm}^{-1}$ )である。

エッチング前後のフィルムの厚さの差から得られた

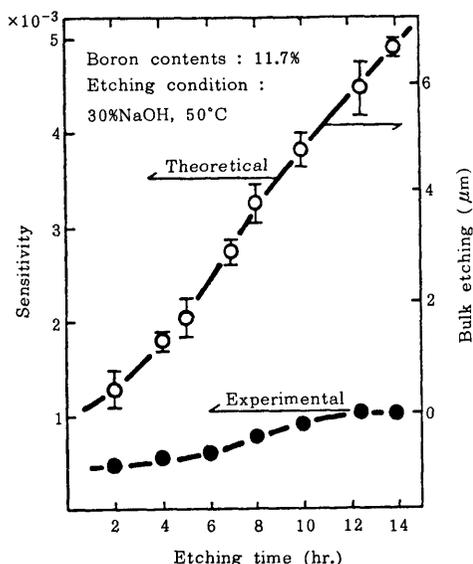


Fig. 7 Sensitivity and bulk etching of boron-doped cellulose triacetate film

バルクエッチングおよびその値を使って計算して得られた理論感度を Fig. 3 と Fig. 7 に示す。この計算において、それらのフィルムの  $\alpha$  および  ${}^7\text{Li}$  粒子に対する臨界角が不明なので、一応これを  $0^\circ$  として計算した。Fig. 3 と Fig. 7 において理論値が実験値を大きく異なるとなった主要な原因は、この臨界角を  $0$  にしたことにあると考えられる。二酢酸セルロース樹脂の場合、硼素三濃度 1, 5, 10, 20% のフィルムに対して各々の臨界角を  $40^\circ$ ,  $65^\circ$ ,  $71^\circ$ ,  $76^\circ$  として計算すれば、理論値は実験値にほぼ一致することになる。三酢酸セルロース樹脂の場合、臨界角を  $54^\circ$  として計算すればエッチングの初期において、理論値は実験値にほぼ一致する。この場合においても、エッチングの末期には実験値が理論値より小さくなる。その主要な原因は、初期に現れたエッチピットがエッチングの中期以後にだいにコントラストを失い、計数できなくなるためと考えられる。

良好な飛跡検出固体のひとつの条件は臨界角が小さいことである。他の条件が同じであれば、(2)式からあきらめられないように臨界角が小さいほど高い感度が期待できる。約 10% の硼素濃度のフィルムで比較するとき、三酢酸セルロース樹脂の方が二酢酸セルロース樹脂よりも臨界角が小さく、より望ましい性質を具えていると言える。

コンバータを飛跡検出固体に溶解させる型の検出器

の場合、良好な飛跡検出固体の他のひとつの条件は、エッチピットが明瞭で計数し易い時間内で、バルクエッチングを大きくとれることである。他の条件が同じであれば、(2)式からあきらめられないようにバルクエッチングが大きいほど高い感度が期待できる。三酢酸セルロース樹脂は、この意味でも二酢酸セルロース樹脂よりすぐれた性質を具えていると言える。

#### 4. 熱中性子線量の検出限界

本実験で得られた最高の熱中性子感度  $1.1 \times 10^{-3}$  を使い、検出可能な最低の熱中性子線量を評価する。バックグラウンドエッチピット密度の大きさから、最低計数可能エッチピット密度  $P_{min}$  は  $1.0 \times 10^3 (\text{cm}^{-2})$  と見積られる。(1)式から熱中性子フルエンスの検出下限  $\phi_{min}$  は

$$\begin{aligned} \phi_{min} &= P_{min} / K_e \\ &= 1.0 \times 10^3 \text{ cm}^{-2} / 1.1 \times 10^{-3} \\ &= 9.1 \times 10^5 \text{ cm}^{-2} \end{aligned} \quad (3)$$

となる。 $1\text{mrem}$  ( $10^{-5}\text{Sv}$ ) が  $936,000\text{cm}^{-2}$  であることから、このフィルムを使っての目視計数による検出限界は現在のところ約  $1\text{mrem}$  ( $10^{-5}\text{Sv}$ ) と見積られる。この値は、個人被曝線量計として十分満足できる値である。

一般に、放電計数法を導入すれば目視計数の場合より検出限界を引き下げることが可能であるが<sup>4)</sup>、このフィルムにおいてどこまで、その引き下げが可能かは今後に残された課題である。

## IV. 結 言

硼素を溶解させた二酢酸セルロース樹脂および三酢酸セルロース樹脂のフィルムを調製し、その中性子線量計としての特性を調べ、次の結論を得た。

- (1) Table 1 および Table 2 に示される組成の溶液から、流延法により中性子線量測定に使用可能な硼素溶解酢酸セルロースフィルムを調製することができる。
- (2) 調製した 5 種類のフィルムの熱中性子に対する感度を実験的および理論的に求めた。結果は Fig. 3 ~ 7 に示されるとおりである。
- (3) 感度についての実験値と理論値の比較から、酢酸セルロース系樹脂は硝酸セルロース系樹脂と比較してかなり大きな臨界角を持つと考えられる。
- (4) 二酢酸セルロース樹脂と三酢酸セルロース樹脂を

比較した結果、エッチピットが明瞭で計数しやすいこと、高い感度が得られることの二つの理由で、飛跡検出固体としては三酢酸セルロース樹脂の方がすぐれていると考えられる。

- (5) 本研究で調製したフィルム中最高感度を記録した11.7%硼素溶解三酢酸セルロースフィルムを使用した場合の熱中性子線量の検出限界は、約1mrem ( $10^{-5}$ Sv)と見積られる。

### 謝 辞

中性子照射にあたってお世話になりました京都大学原子炉実験所原子炉部および放射線管理部の方々、近畿大学原子力研究所管理室の方々に感謝致します。実験を進めるにあたりご協力頂きました近畿大学理工学部長嶋玲氏に謝意を表します。

### 参 考 文 献

- 1) Fleischer, R. L., *et al.*: "Nuclear Tracks in Solids", (1975), Univ. Calif. Press.
- 2) Durrani, S. A.: *Nucl. Tracks*, **6**, 209 (1982).
- 3) Medveczky, L.: "Solid State Nuclear Track Detectors", 581 (1980), Pergamon Press.
- 4) 鶴田隆雄: 近畿大学原子力研究所年報, **22**, 79 (1984).
- 5) Tsuruta, T. and Sakamoto, M.: *J. Nucl. Sci. Technol.*, **15**, 602 (1978).
- 6) Tsuruta, T. and Takagaki, M.: *Health Phys.*, **43**, 705 (1982).
- 7) Tsuruta, T. and Juto, N.: *J. Nucl. Sci. Technol.*, **21**, 871 (1984).
- 8) 鶴田隆雄, 磯部吟子: 保健物理, **19**, 133 (1984).
- 9) Cross, W. G. and Tommasino, L.: *Rad. Effects*, **5**, 85 (1970).
- 10) 鶴田隆雄: 近畿大学原子力研究所年報, **22**, 69 (1984).
- 11) 鶴田隆雄, 福本善巳: 保健物理, **20**, 25 (1985).

- 1) Fleischer, R. L., *et al.*: "Nuclear Tracks in