

エネルギー分散型 X 線回折プロファイル解析システム構築のための鉱物 データへの形状・混合の影響の把握

Acquirement of the effect of shape and mixture for the data of minerals of building of energy distributed XRD profiles

人見 尚

Takashi Hitomi

(株)大林組

^aObayashi. Co. Ltd.

BL28B2 において開発中の、非破壊 CT-XRD 連成法の鉱物同定精度の向上のため、セメント硬化体に含まれる SiO_2 と Ca(OH)_2 の試料を用いて単相や 2 相および混合状態での測定を行い、回折プロファイルに与える影響を評価した。結果として単相の場合はピークは明瞭に検出できるが、混合状態ではピーク強度が大きく低下し、鉱物層の判別が困難になることを示唆する結果を得た。

キーワード： セメント系材料、非破壊 CT-XRD 連成法、鉱物相

背景と研究目的：

大深度地下に建設が検討されている放射性廃棄物処分施設では、コンクリートは重要な材料と位置付けられている。しかし、長期的には周辺の地下水と触れることにより主成分であるカルシウムを溶出させて崩壊するとされている。安全評価上、コンクリートの変質様式について詳細な情報が求められている。実環境においてコンクリートは様々な材料に接することになる。花崗岩から泥岩まで様々な種類の母岩や止水材として使われる粘土系材料、モニタリング用の金属材料と接しており、さらに地下水も海水由来のものも少なくない。これらの多様な組み合わせについてのコンクリートと周辺環境との相互作用の把握が必要である。

提案者らは、高分解能 X 線 CT と局所 X 線回折(XRD)をその場で試料を固定のまま切り替える非破壊 CT-XRD 連成法を開発した。本手法は XRD において白色 X 線を用いることが大きな特徴である。本手法では、角度分散ではなく、回折角度を固定したエネルギー分散型の測定を行う。XRD に関しては、通常角度分散型 X 線回折との比較による鉱物の同定が困難という課題を抱えている。回折角度や供試体サイズを小さくするなどのハード上の改善には限界があることが分かってきた。

申請者らは、BL28B2 のビームライン担当者が作成したエネルギー分散型 X 線回折ソフトウェアを用いて、鉱物の解析的なエネルギー分散型の X 線回折プロファイルを算出している。これをもとに、測定データとの比較を行いピーク位置の合致度やピーク間強度比の比較などで、含有鉱物を判定する独自の鉱物特定解析システムの構築のため、鉱物の混合や配置の X 線回折プロファイルへの影響を求めた。

実験：

標準試料として、 SiO_2 と Ca(OH)_2 を用い、粒度や配置方法による影響の把握を目的として、CT の最大視野に近い内径 3.3 mm のアルミ製セルに、1) 粒度の大きい試料を充填した場合、2) 2 種類以上を区分けして充填した場合、3)混合して充填した場合についての供試体内部の異なる位置での複数回の測定を行った。

形状観察には X 線 CT を用い、鉱物組成観察には、小径 X 線によるエネルギー分散型の XRD を用いた。X 線 CT の諸元は、画素長が 2.44 μm で、画素数が水平方向に 1960 で鉛直方向に 1440 とした。このため断面の視野は、およそ 4.78 mm で、高さ方向は 3.51 mm となった。露光時間は 0.4 秒で、投影数は 1500 で 0.12°の角度刻みとした。

CT によって内部の構造を観察したのち、試験結果の図中に示す、供試体内部に局所 XRD 測定を行なった。X 線回折では、BL28B2 の白色光源を用い、回折角は 10°でエネルギー分散型 XRD

プロファイルを得た。回折 X 線のエネルギースペクトルの測定には半導体検出器 GLP-16195/10-P を用いた。スリット幅は S1 で 0.050 mm、S2 で 0.025 mm および S3 で 0.150 mm とした。検出器の仕様よりエネルギー分解能は 0.5 keV 程度である。入射 X 線は、水平方向の幅は 0.15 mm、鉛直方向は 0.05 mm のマイクロビームとした。測定時間は一点あたり 5 分として、測定期間内は供試体を回転させて多くの結晶情報を取り込むこととした。供試体の回転によって、測定領域は円盤状になり、ビームの強度分布を考慮しそのサイズを求めた結果、直径はおよそ 0.2 mm 程度となった。

結果および考察：

試料の粒度の違いが回折プロファイルに与える影響について測定した。図 1 に未加工(Granular)の SiO₂ 試薬をセルに詰めた状態の CT 像を、図 2 に粉砕した状態(Powder)での SiO₂ 試薬をセルに詰めた状態の CT 像を示す。未加工の状態では充填率は低く、空隙の多い状態であること、粉砕後は充填状態が密実であることが視認できる。図中には、後述する XRD の測定点を示した。図 3 に各測定点の XRD 測定結果を示す。比較のため、結晶データベースより作成した Quartz の回折パターンを併せて示す。まず、試薬は、Quartz の回折パターンと一致したが、15 keV 以下のピークは検出できなかった。未加工と粉砕の試料では測定位置(測定点 1 と 2、および 3 と 4)での回折強度の違いは概ね見られない結果となったが、未加工の試料では後述するように一部で強度の相違が見られた。また、未加工と粉砕状態との比較では、未加工の粗粒状態では回折強度が全体的に低くなる傾向が見られた。しかしながら、回折強度の低下は一葉ではなく、例えば 22 keV 付近のピークはでは、1/3 程度に低下したが、39 keV 付近のピークでは、粉砕試料に比べて測定点 1 では、若干の低下となったが、測定点 2 では逆に強度が高くなる結果を得た。

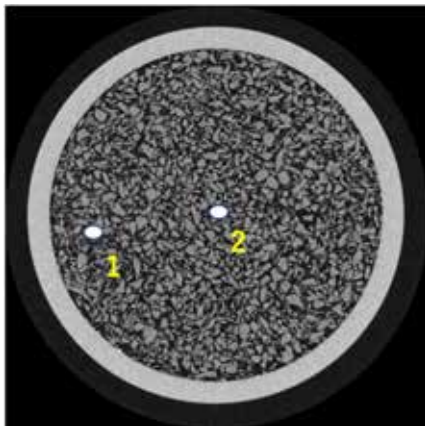


図 1 未加工の SiO₂ 試薬の CT 像

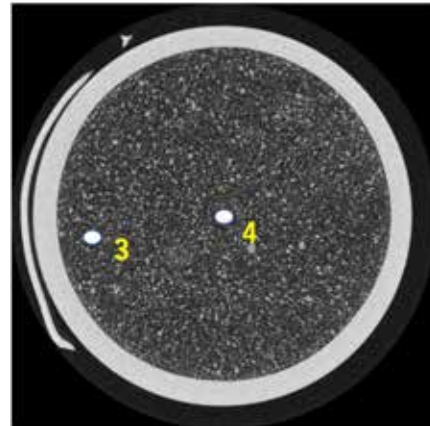


図 2 粉砕状態の SiO₂ 試薬の CT 像

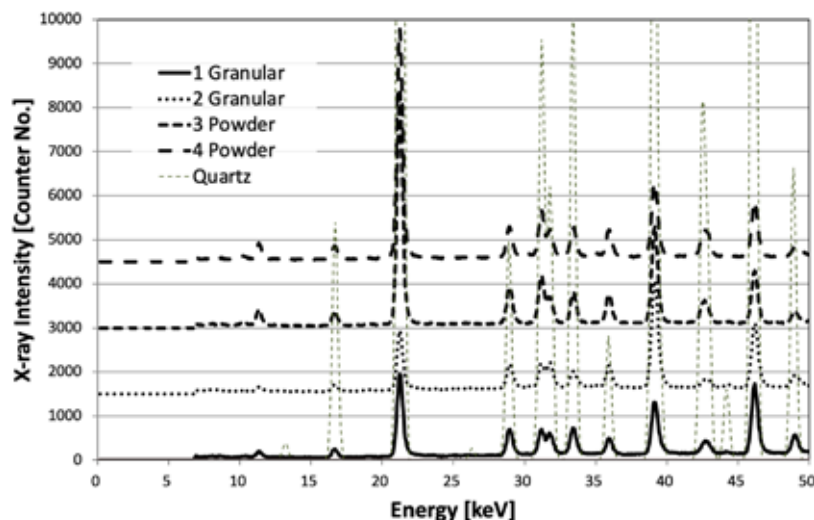


図 3 各測定点での XRD プロファイル

次に、 SiO_2 と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を試料として、2 相に分けてセルに封入した状態のもの、混合してセルに封入したものを対象に測定を行なった。2 相試料では、分離状態を保つためにそれぞれ粉砕した試料を用いた。混合試料では、数十 μm の鉱物相の混合状態である実際のセメント硬化体を模擬して、それぞれの試料を未加工の状態で用いた。2 相および混合状態ともそれぞれ容積比は 1 : 1 とした。図 4 に 2 相状態、図 5 に混合状態の CT 像を示す。2 層の CT 像中には、XRD 測定位置を示す。

2 相状態では構成材の X 線吸収係数に呼応する輝度の違いより、左側が SiO_2 、右側が $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と推定された。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 側では、中心付近にひび割れが見られた。混合状態の CT 像では、 SiO_2 の充填された中に、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の粒子が散在し、一部は平板状の形状である様子が見られた。

図 6 に 2 相状態の各測定点の XRD 測定結果を示す。比較のため、結晶データベースより作成した Quartz と Portlandite の回折パターンを併せて示す。測定点 2 では Quartz と測定点 3 では Portlandite と良く一致する結果を得た。境界にある測定点 1 では、両方のピークと一致したが、その回折強度は大幅に低下する傾向が見られた。図 7 に混合状態の各測定点の XRD 測定結果を示す。比較のため、図 6 と同様に結晶データベースより作成した Quartz と Portlandite の回折パターンを併せて示す。 SiO_2 の位置に定めた測定点 3 では、Quartz のピークと一致する結果となった。比較的粒径の大きい $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と思われる結晶の中心である測定点 1 では、Portlandite のピークに加えて Quartz のピークも見られた。測定点 1 では、 SiO_2 の分布も見られることから、結晶の端部である可能性が高いと考えられる。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の薄板の端部と思われる測定点 2 でも、Portlandite のピークに加えて Quartz のピークも見られた。

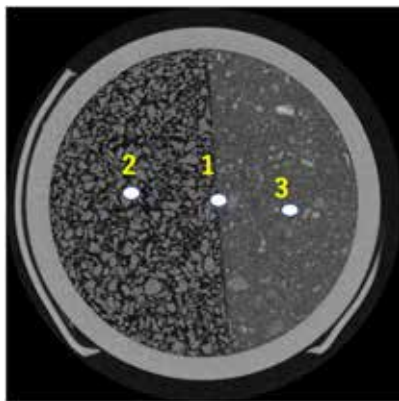


図 4 SiO_2 と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の 2 相の CT 像

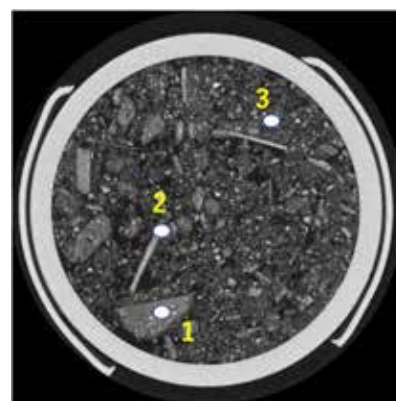


図 5 SiO_2 と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の混合の CT 像

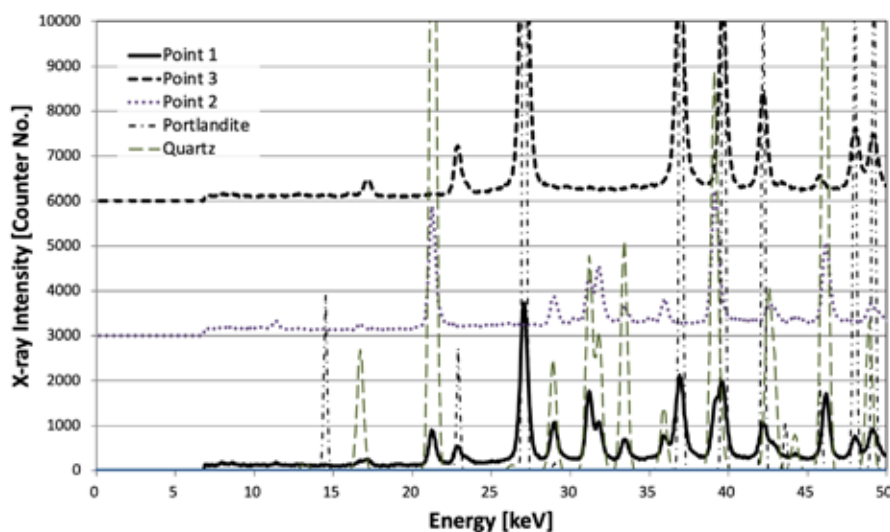


図 6 2 相の各測定点での XRD プロファイル

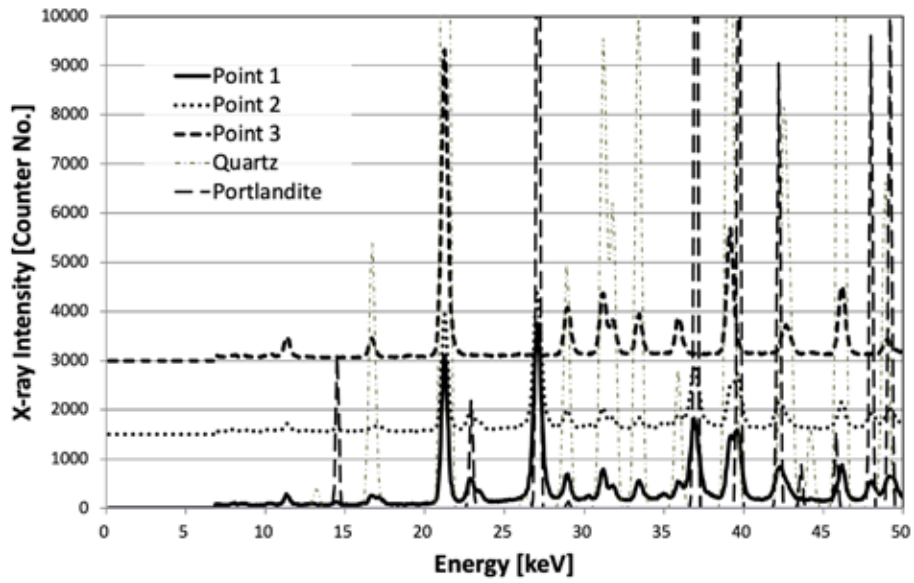


図7 混合状態での各測定点での XRD プロファイル

これらの結果より、単相に比べて混合状態では回折パターンピークの強度は極めて低くなり、その分離は、鉍物数が増すにつれて困難になる可能性を示す結果を得た。

今後の課題：

鉍物の混合状態などを増やし、回折強度に与える影響をさらに検討したい。