

(様式第5号)

凍結試料の非破壊測定のための低温型吸収コントラスト X 線 CT 法の確立

Establishment of low-temperature absorption contrast X-ray CT method for
nondestructive measurement of frozen samples

竹谷敏・米山明男

Satoshi Takeya, Akio Yoneyama

産業技術総合研究所・九州シンクロトロン光研究センター

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST),
SAGA Light Source

- ※1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開〔論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表〕が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より1人以上）。

1. 概要

X線CTは、X線が物質を透過する際のX線吸収率の違いをコントラストとして、物質の内部構造を三次元画像にする方法である。構成元素が軽い元素であるほどX線の吸収は小さくなるため、軽元素（例えば、水素、炭素、酸素等）で構成される軽い物質では吸収コントラストは低下してしまうといった問題がある。しかし、放射光を線源とする単色X線CT計測系では、低エネルギーの単色X線を用いることができ、軽元素材料の可視化実験に有効である。本研究では、高輝度で低エネルギーの単色放射光X線を用い、氷点下温度でのX線CTによる非破壊三次元観察技術の確立を目的としている。

低温型X線CT測定法を確立、 -150°C での凍結試料のX線CT測定を行った。低エネルギーのX線を用いることにより、氷結晶との密度差が小さくX線の透過率差が小さい対象物質の可視化を試みた。実験には、九州シンクロトロン光研究センターBL07でのX線CT測定用に開発した窒素ガス吹き付け装置を用い、X線の単色化にはGeコンパクト単色器を使用した。

X-ray CT is a method to create a three-dimensional image of a material's internal structure by using the difference in X-ray absorption ratios when X-rays pass through the material. The lighter the constituent elements, the smaller the X-ray absorption difference, and the lighter the elements (e.g., hydrogen, carbon, oxygen, etc.), the lower the absorption contrast. However, the low energy mono-energetic X-ray CT system using synchrotron radiation can be used for visualization experiments of light-element materials.

The purpose of this study is to establish a non-destructive 3D observation technique by X-ray CT at sub-zero temperatures by using high-brightness and low-energy monochromatic synchrotron radiation X-rays. We successfully performed the measurements at 123 K in the optical hutch of BL07 using the developed nitrogen gas spraying system from the previous experiments at the Kyushu Synchrotron Radiation Research Center. The measurements were performed using a Ge compact monochromator for monochromatization of X-rays of 8 keV in photon energy.

2. 背景と目的

ガスハイドレートなどの物質の物性評価、食品の冷凍保存性能の評価など、氷点下温度での非破壊可視化技術は、各種材料等の保管、搬送時の品質維持等、様々な場面で有効な技術となっている。低温下での測定における主な測定ニーズは、凍結状態を安定に維持し、温度変化にともなう状態や形態変化、品質変化を抑制した状態での測定技術の開発である。

X線 CT 技術は、凍結状態における対象物質や組織中の氷結晶の形態観察するための技術として、利用が試みられてきた。しかし従来の方法では、一般に対象物質と氷結晶との密度差が小さく X 線の透過率差が小さいため、試料中の氷を、高コントラストかつ高空間分解能で可視化することは困難であった。そのため、例えば冷凍食品の X 線 CT 観察では、フリーズドライにより氷結晶部分を空洞化することにより観察する方法など用いられていた。しかし、正確な測定対象の観察や評価のためには、凍結したそのままの状態での X 線 CT 測定や、その状態での物質の同定が必要である。

本研究では、高輝度で低エネルギーの単色放射光 X 線を用いることにより、氷点下温度での X 線 CT による非破壊三次元観察技術を確立することを目的としている。我々は、これまでの九州シンクロトロン光研究センターでの実験において、173K 以下の温度での低温型 X 線 CT 測定を可能にしている。しかし、より高い空間分解能（～数 μm ）で高コントラストな測定の実現に向け、測定中の試料への氷の結露や、吹付けガスによる試料の振動を防いだ状態で、高い再現性を有する測定の実現が不可欠である。今回の実験では、より高精細な X 線 CT 測定の実現に向け、試料冷却部の構成を改良することにより、より高精細な低温条件下での X 線 CT 測定法を可能にするための開発を行った。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

本課題では、X線吸収率の小さいガスハイドレートを対象とするため、試料の吸収コントラストを向上させるために、8 keV～25 keV程度 of エネルギーの単色X線で、X線CT測定による非破壊三次元観察を行う（図1）。

具体的には、試料位置決め・回転機構、画像検出器、試料冷却用から主に構成される。試料は基礎から独立した位置決め機構により、上述の光路に設置する。3次元測定は、試料をX線に対して回転して行う（図2）。温度制御には冷却窒素ガスを用い、123 Kに温度保持が可能で、PID制御により温度精度は $\pm 1\text{K}$ を目指す。排出される窒素ガス量は10L/min程度であり、吸引排気機構を設けることにより、ハッチ内へ排出することなくハッチ外へ排出する機構を設けるとともに、ハッチ内の酸素濃度計での安全管理を行う。

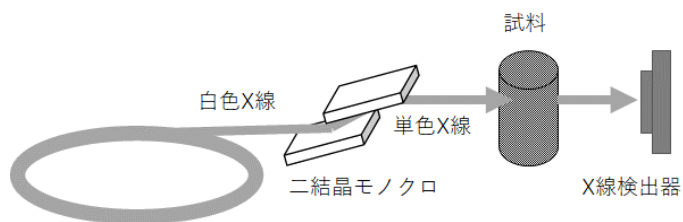


図1 単色 X 線 CT の計測系

4. 実験結果と考察

今回の実験においては、上記システムを用いての吸収コントラストの X 線エネルギー依存性の検証を目的に、標準試料の測定として、凍結試料の測定を行った。測定は、エネルギー 8 keV の単色 X 線を用い、露光時間 1 秒での測定を行った。

今回の測定で用いた、X 線 CT の光学系内に設置した冷却システムを、図 2 および図 3 右図で示す。測定では、試料を垂直に自立するような配置とした。今回の測定条件においては、一回の X 線 CT 測定は、1 時間以下の時間での測定が可能である。測定時、試料周囲への結露は無い状態での測定が可能であるが、数 μm 程度以上の高空間分解能な測定では、吹付け窒素ガスの影響による試料の僅かな振動の影響があった。

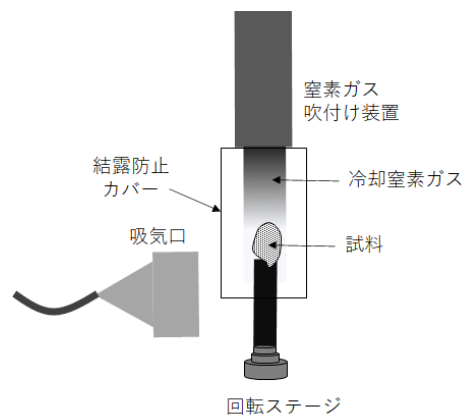


図2 試料冷却部

今後、より高い空間分解能（～数 μm ）で高コントラストな測定の実現に向け、測定中の試料への氷の結露や、吹付けガスによる試料の振動を防いだ状態での測定の実現が不可欠である。



図3 試料温度制御 X線CT
左：全体の構成、右図：試料冷却部拡大図

5. 今後の課題

今回の測定で、123 Kでの低温域での試料の温度制御が可能となった。今後、測定中の結露防止を行うための対策を講じ、正確に温度制御した状態での測定を可能にする必要がある。

温度制御下での高精細な三次元観察の実現により、温度変化による物質やデバイスの機能発現状態での非破壊可視化や機能劣化過程の可視化、さらには、それら物質やデバイスの性能向上への貢献が期待される。

6. 参考文献

- 1) “Diffraction-enhanced X-ray imaging under low-temperature conditions – Non-destructive observations of clathrate gas hydrates –”, S. Takeya, et al, *J. Synchrotron Radiat.*, 19, pp.1038–1042, 2012.
- 2) “Non-destructive imaging of anomalously preserved methane clathrate hydrate by phase contrast X-ray imaging” S. Takeya, et al., *J. Phys. Chem. C*, 115, pp.16193-16199, 2011.

7. 論文発表・特許（注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果）

- 1) “X-Ray attenuation and image contrast in the X-ray computed tomography of clathrate hydrates depending on guest species” S. Takeya et al., *Phys Chem Chem Phys*, (2020), 22, 27658.

8. キーワード（注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3）

ガスハイドレート、氷、温度制御 X線CT

9. 研究成果公開について

① 論文（査読付）発表の報告

（報告時期： 2022年 3月）