

2019B1712

BL28B2

## 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 鉱物データへの鉱物の形状・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

Obayashi Co., Ltd.

コンクリートは、主として水に接することで端部から劣化を生じる。劣化の形態は様々で、構成材の溶出や下水道などに含まれる硫酸イオンの外部からの侵食などが挙げられる。しかしこれらの劣化範囲も表面から数十年で数十 mm 程度の範囲であり、実験で再現可能な劣化深さは数 mm 程度に限られる。これら劣化現象の詳細な観察には、マイクロメートル単位での非破壊測定法が必要となる。劣化に伴う構成鉱物の変化の空間的、結晶学的に把握には、BL28B2 に設置の白色 X 線を用いた CT と、マイクロビームによるエネルギー分散型の局所 X 線回折 (XRD) が有用と考えられる。ただし XRD は、測定範囲が 0.2 mm 程度であり、CT の分解能に比べ大きな範囲であること、試料を摩砕せず有姿の状態での観察のためピークの欠落が生じること、観察点に到達する前後で X 線マイクロビームが試料を通過することで低エネルギー領域の X 線が供試体に吸収されてしまうなど、通常角度分散型の XRD にはない課題を有しており、特に鉱物混合状態での鉱物同定は困難である場合が多い。現在これらの課題への対応方法を見出し、回折プロファイルのフィッティング方法を確立し、鉱物同定の高度化を目指している。本実験では、特に、観察範囲の大きさの観察位置へのその周辺からの影響および有姿試料の観察によるピークの欠落に注目し、高純度の試薬とその粒度を変えた観察を行い、回折プロファイルへの影響として、バックグラウンドの影響は低いものの、回折プロファイルの複雑な鉱物の判定にはさらに検討を要することを把握した。

キーワード： CT-XRD 連成法、セメント、フィッティング

#### 背景と研究目的：

コンクリートの結合材である普通ポルトランドセメントや混和材は、水和反応によりマイクロメートルオーダーの様々な鉱物相の析出を伴い硬化する。このため、X 線 CT による観察では、断面図における X 線吸収係数の分布で試料中の密度による鉱物分布の大きな推定に留まり、鉱物の同定まではできない。このため、著者らは、白色 X 線を利用できる BL28B2 の特性を生かし、CT とマイクロビームによるエネルギー分散型の局所 XRD による供試体内部の鉱物分析に取り組んでいる。観察点に到達する前後でマイクロビームの光路上には関心点以外の供試体を通過するため、主に CuK 線のエネルギーを用いた角度分散型の XRD における 0~20° の領域に相当する低エネルギー領域の X 線が供試体に吸収されてしまい測定できないなど、通常角度分散型の XRD にはない問題を有している。欠落している低エネルギーの範囲は鉱物同定によく用いられるため、鉱物の同定にはピークの一致した数で鉱物の有無を判定するなど、その確実性に懸念が残る状態である。

著者らは、測定データとシミュレーションデータの比較より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に取り組んでいる。これまで、非破壊での観察のため構成鉱物の結晶方向の配向に起因すると思われるピークの欠落や測定位置や光路上にある他の物質の X 線プロファイルに与える影響、例えば鉱物のピークの強度比の変化などの把握を行っていなかった。本実験では、試料として試薬レベルの純物質を用い、本観測装置の XRD による回折プロファイルにおける低エネルギー側のデータ欠落の確認、さらに試料サイズを変えた場合や試薬を複数導入した場合の XRD の回折プロファイルの変化の把握

を目的とした。

**実験：**

試料は、セメントの主要成分である Lanite ( $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ )、Corundum ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )および Quartz ( $\text{SiO}_2$ )を対象とした。Lanite は、微粉碎の上、内径 0.8 mm のキャピラリと内径 3 mm のアルミセルに封入したものを供試体として、CT 観察の後、得られた断面図を用いて供試体の中心と端部を測定点とした回折プロファイルを取得し、試料サイズの回折プロファイルへの影響を評価した。Corundum と Quartz は、内径 3 mm のアルミセルを用い、混合の場合と振り分けて配置した場合の 2 種類の供試体として CT 観察の後、得られた断面図を用いて混合の供試体は供試体の中心と端部、振り分けの供試体は各材料の中心部測定を行い、測定点の違いによる回折プロファイルへの影響を評価した。

図 1 に測定装置の概念図を示す。形状観察に X 線 CT を用い、断面図を求め、注目する観察点を決定し、観察点の鉱物組成観察には、X 線のマイクロビームによるエネルギー分散型の XRD を用いた。測定中において試料はほぼ同位置に設置し、下流に設置の CT 撮影装置と XRD 観察装置を自動で入れ替えた。

X 線 CT の諸元を以下にまとめる。X 線は試料上流に設置した分光結晶の単結晶 Si の[111]面を用いて、25 keV の単色光を取り出し、これを試料に照射した。受光部の CCD カメラの画素サイズは  $2.44\times 2.44\ \mu\text{m}$ 、画素数が水平方向に 1960 および鉛直方向は 1440 であるため、透過像の寸法は、水平方向はおよそ 4.78 mm で、高さ方向はおよそ 3.51 mm となった。1 透過像を測定する際の露光時間は 0.4 s で、試料を  $0.12^\circ$  の角度刻みで回転しながら 1500 個の透過像を測定した。CT による断面図の試料内部の各位置において局所 XRD 測定を行った。X 線回折では、BL28B2 の白色光源を用い、回折角( $2\theta$ )は  $10^\circ$  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 Ortec 社の半導体検出器 GLP-16195/10-P を用いた。検出器の仕様より、エネルギー分解能は 0.5 keV 程度と見積もられた。XRD の測定には、上流の S1 のスリット幅を狭めることで X 線はマイクロビームを形成し、下流の S2 および S3 のスリットで回折信号検出の回折角分解能およびゲージボリュームの制限を設けた。図 2 に、XRD における、スリット位置とゲージボリュームを示す。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。XRD における測定範囲はゲージボリュームの領域となるが、試料の水平方向の回転揺動によって、測定領域は円盤状になる。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。測定時間は一点あたり 5 min とした。

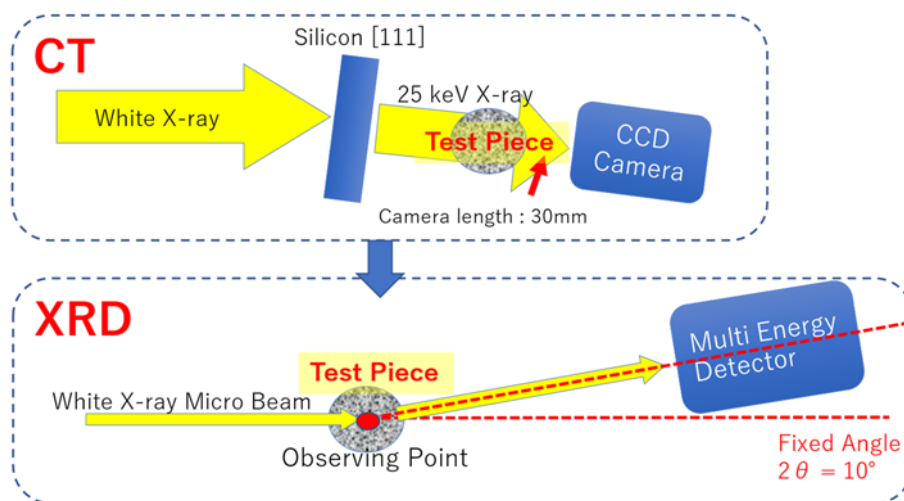


図 1 CT と XRD の測定模式図

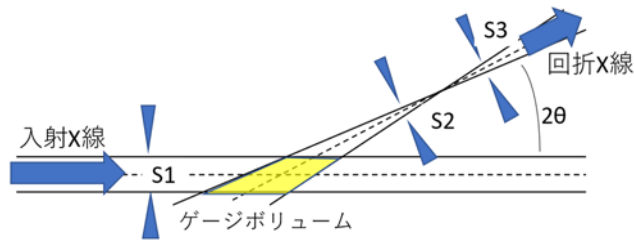


図 2 XRD 測定におけるスリットとゲージボリューム

結果および考察：

CT 撮影の結果の例として図 3 に内径 3 mm のアルミセルに封入した Larnite の断面図を示す。図 4 に Corundum と Quartz の混合物および図 5 に Corundum と Quartz を左右に振り分けた供試体の断面図を示す。

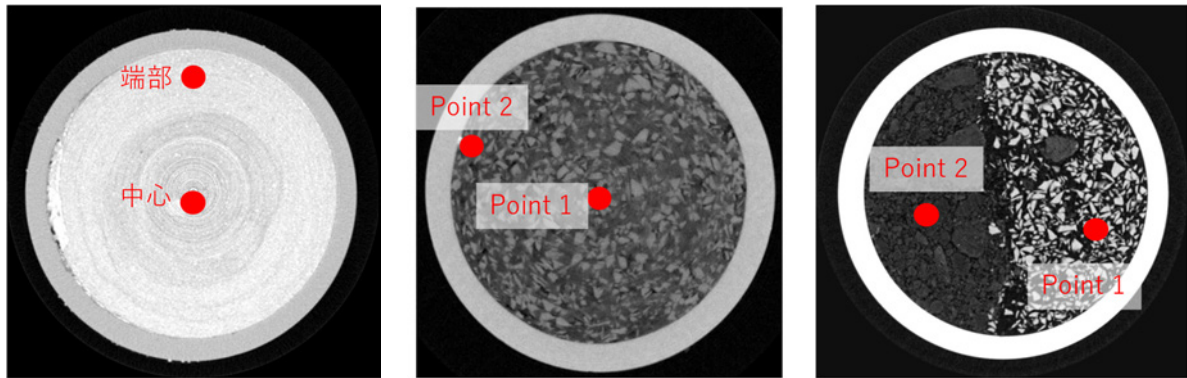


図 3 Larnite

図 4 Corundum- Quartz 混合物

図 5 Corundum- Quartz 振り分け

図 6 にセメントの構成鉱物である Larnite の回折プロファイルを示す。比較のため、一番信号強度の強かった、29.2 keV のピーク強度で全てのプロファイルを規格化した。併せて、Larnite の結晶構造から求めたシミュレーションによる回折プロファイル (図中では Larnite と表記) を併せて示す。今回の測定では、セル試料に比べ小径試料の信号強度が全体的に弱くなった。小径試料では 20 keV 以下、セル試料では 23 keV 以下のエネルギー範囲では回折 X 線は吸収されてしまい、信号として測定できなかった。また 35~44 keV の範囲では、ピーク位置は合致するものの信号強度が低く、45 keV 以上のエネルギーでは同じくピーク位置は合致するものの信号強度が高く、シミュレーション結果とは強度が合わない結果となった。また、供試体サイズが大きくなると、信号強度は全体的に低くなる結果となった。ただし測定位置の違いは認められなかった。

図 7 に Corundum と Quartz の混合物の測定結果と Quartz (SiO<sub>2</sub>) のシミュレーションによる回折プロファイルを示す。やはり 20 keV 以下のピークは測定できなかった。シミュレーションとは相対強度もほぼ一致する結果となった。図 8 に同じ試料と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Al の計算値と併せて示す。20 keV 以下のピークは測定できず、ピークは概ね合致するものの、全体的な強度は低くさらに相対強度はあまり一致の傾向を見せなかった。測定点(Point 2)が試料の端に寄ってしまい、アルミセルからの信号も取り込む結果となった。また測定位置の違いは端部の Al のピークを除き概ね等しい結果となった。

図 9 に Corundum と Quartz を振り分けた供試体の測定結果と Quartz の計算値の回折プロファイルを示す。粒度の粗い物質中の測定点 1 は SiO<sub>2</sub> のピークを一致していることが判別できた。しかし、20~30 keV で特定の困難なピークが見られた。図 10 に同じく振り分けた供試体の測定結果と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の計算値の回折プロファイルを示す。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の計算値のピークは多数見られ、一部のピークは測定結果と一致するものの、相対強度は一致の傾向を見出すことは困難であった。さらに測定点 2 を Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と判定するには現状では、困難な状態であると判断せざるを得ない状態であった。

セメント系材料には、さらに Portlandite や Alite など 5 種類以上の鉱物が含有される。実際のセメント系材料を対象とした場合の含有鉱物の存在判定や混合割合の算出には、さらに、適切な分

子モデルの選定を含め一層の検討が必要であることがわかった。

今後の課題：

今回の実験では、試薬を用いて、供試体サイズや混合および振分けなどの組み合わせがエネルギー分散型の X 線回折プロファイルに与える影響を評価した。供試体サイズを大きくすると X 線回折プロファイルの強度が低下することがわかった。測定位置を変えた同一材料の回折プロファイルには差異が認められなかった。Quartz では、シミュレーションの結果と回折プロファイルは概ね一致することがわかったが、Corundum では、回折プロファイルはシミュレーションと合致しない結果となった。

これらの結果を基に、シミュレーションで求めた回折プロファイルを使った複雑な鉱物の判定法の構築に取り組む。

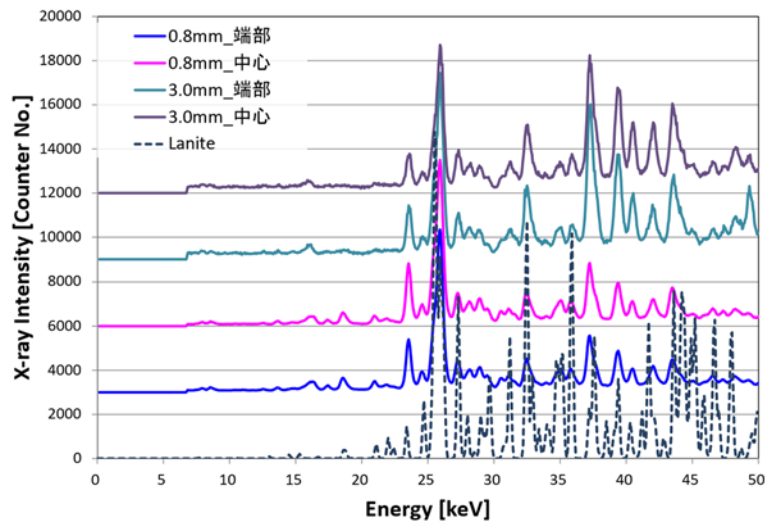


図 6 Lanite の測定結果とシミュレーションの X 線回折プロファイル

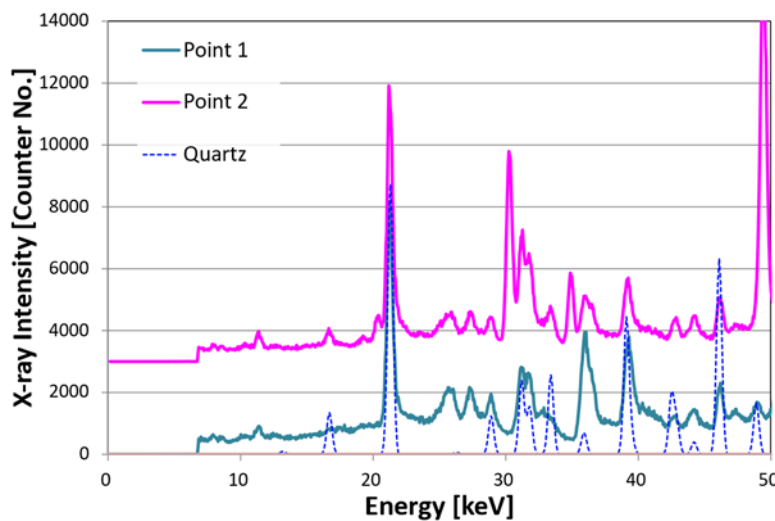


図 7 Corundum と Quartz の混合物と計算値(Quartz (SiO<sub>2</sub>))の回折プロファイル

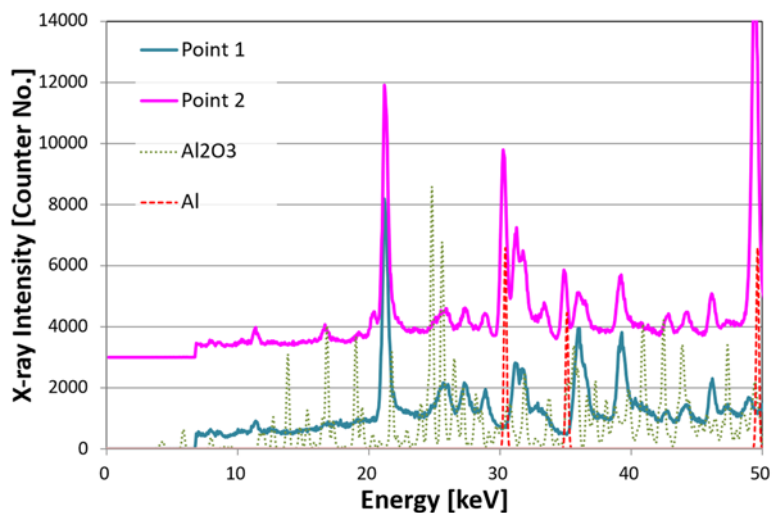


図 8 Corundum と Quartz の混合物と計算値( $\text{Al}_2\text{O}_3$  および Al)の回折プロファイル

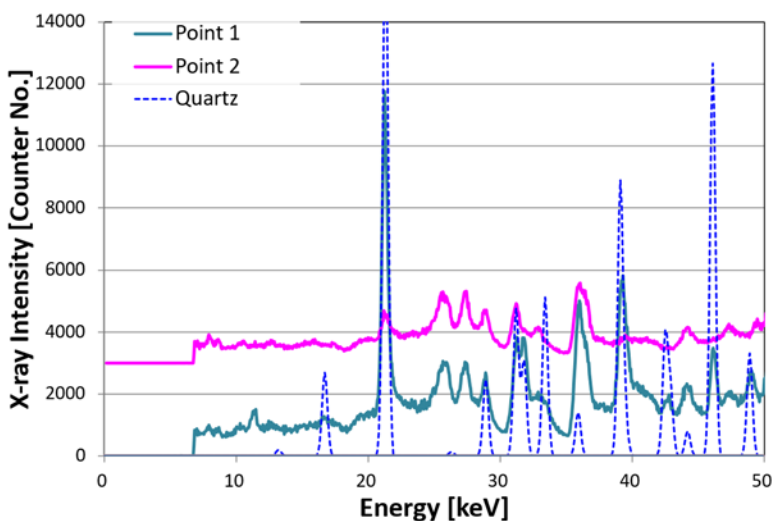


図 9 Corundum と Quartz の振分け配置と計算値(Quartz( $\text{SiO}_2$ ))の回折プロファイル

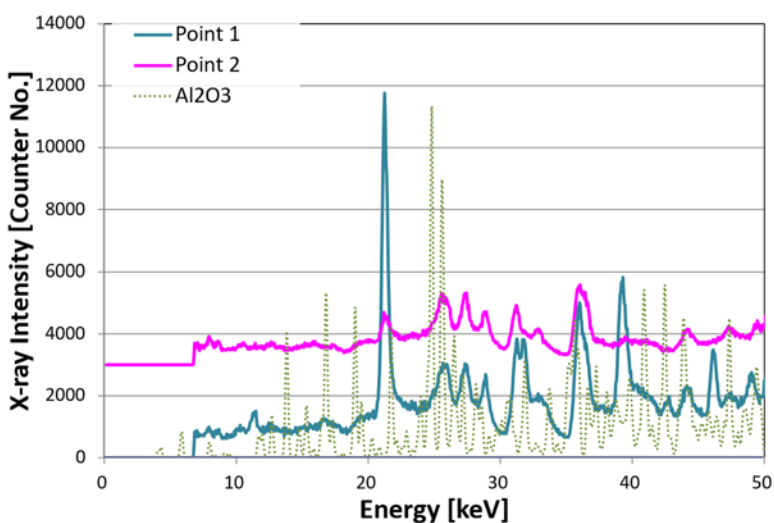


図 10 Corundum と Quartz の振分け配置と計算値( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )の回折プロファイル