



# 展 TENBO 望

理工学部会 企画 \*

## ナノ粒子合成のための超臨界水・常温水混合状態の中性子ラジオグラフィによる可視化



竹中 信幸

Takenaka Nobuyuki

(神戸大学大学院工学研究科)



高見 誠一

Takami Seiichi

(東北大学多元物質科学研究所)



塚田 隆夫

Tsukada Takao

(東北大学大学院工学研究科)

### 1 中性子ラジオグラフィについて

ラジオグラフィとは、放射線の透過画像により物体内部を可視化する手法であり、レントゲンは典型的なX線ラジオグラフィで、医療検査や工業製品の非破壊検査に利用されている。

X線の減衰は、原子番号の大きい元素ほど大きいので、透過しやすい軽元素からなる物体内部の透過しにくい重元素を可視化することに適している。そこで、医療検査では生体中の骨の診断やバリウムのような重元素を含んだ造影剤での胃透視等に、非破壊検査ではプラスチック製容器内の金属部品の検査等に利用されている。

一方、熱中性子線の減衰特性はX線とは大きく異なり、水素やホウ素のような軽元素、CdやGdのような特定の元素に強く減衰され、AlやFeのような多くの金属元素をよく透過する。このような性質を利用して、中性子ラジオグラフィは、工学、農学、考古学等の広い分野

で利用されており、*RADIOISOTOPES* 誌の連載企画で紹介されている<sup>1)</sup>。

中性子ラジオグラフィの線源としては、原子炉で発生する定常な熱中性子線が主に利用されてきた。最近では加速器で発生させたパルス中性子線を利用してTOF (Time Of Flight) による様々なエネルギーの中性子線の減衰特性を基に試料の分子構造等の2次元分布を取得することが行われている。これらを合わせて、中性子イメージングと総称されることが多くなった。

中性子ラジオグラフィは機械工学分野においても利用されている。多くの機械は金属製であり、通常の流体は水素を含んでいることから、機械内部の流体挙動の可視化を行い、静止画像、動画像、CT再構成による3次元画像を得て、機械内部の流体挙動を診断する“機械のレントゲン”としての利用が可能である。

利用の原理を図1のガスライターの画像例で示す。図1の(a)は可視光による通常の写真であり、(b)はX線、(c)は熱中性子線によるネガの透過画像である。X線では、燃料タンク、

\* 中性子応用専門委員会

パイプ、バネ等の金属製部品が可視化され、燃料タンクの内部は見えない。一方、中性子線では、金属は透過され水素を含むプラスチック部品が可視化され、更にタンク内の燃料である液体のブタンが燃料タンクの金属壁を透過して鮮明に可視化されている。

固体高分子型燃料電池、エンジン、ヒートパイプ、熱交換器、ヒートポンプ・システムの機器等の内部の流体挙動が中性子ラジオグラフィを用いて研究されている<sup>1)</sup>。これらの流体は亜臨界状態であり、減衰係数は一定として、ビーム方向に積分された流体量の2次元分布が可視化できる。

一方、超臨界状態では流体密度の温度依存が大きく、減衰特性により超臨界、亜臨界状態の識別や超臨界水の温度分布の可視化が中性子ラジオグラフィで行えることが期待できる。

## 2 超臨界水の特性とナノ粒子合成

亜臨界から超臨界への遷移は2次の相転移であり、臨界点で流体の状態量の温度微分が不連

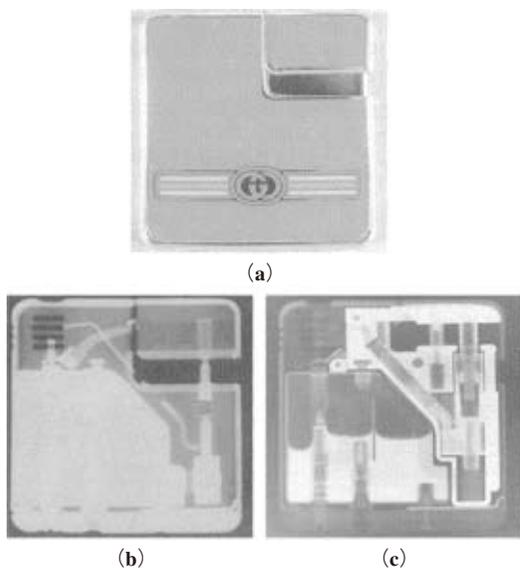


図1 ガスライターの画像  
(a) 可視光, (b) X線, (c) 熱中性子線

続となり、臨界点近傍で物性値が大きく変化する。図2に圧力25, 30, 35 MPaでの水密度の温度依存を示す。状態量である密度は、臨界点近傍で温度に大きく依存し急激に減少することから、減衰係数も同様に減少し、超臨界、亜臨界状態の識別が可能であると考えられる。

超臨界水の化学的特性としては、常温水に比べ、温度が高く誘電率が低いことから反応速度が速く、無機物質の溶解度が低いことが挙げられ、この特性を利用して金属酸化物ナノ粒子を連続的に合成(超臨界水熱合成)する装置が実用化されている<sup>2)</sup>。

図3にナノ粒子合成装置の概略を示す。常温の金属塩水溶液と超臨界水をT字型の流路に供給して混合する。実際の装置ではT字部は市販のステンレス鋼製の食い込み継手を使用されている。混合により常温水中の金属イオンが超臨界水と急速に反応して金属酸化物が合成され、更に超臨界水中で溶解度が低いために、極めて高い過飽和度が得られ急速に析出して結晶が大きく成長せずにナノ粒子が連続的に合成されるものと推定されている。

T字型配管での混合方法は、超臨界水、金属塩水溶液の向きと流量に対して様々であるが、合成される粒子形状は混合法によって異なることが知られている<sup>3)</sup>。図4に2例の混合法により合成される粒子を電子顕微鏡写真で示す。混合法により粒子形状は大きく異なり、ナノ

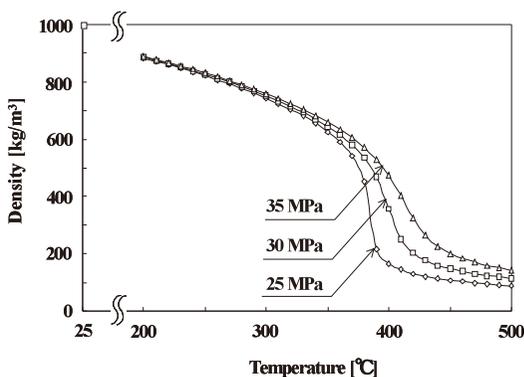


図2 臨界点(374°C, 21.8 MPa)近傍の水の密度

粒子を利用するために必要な形状の粒子を合成するためには、試行錯誤で合成方法が決定され

てきた。

粒子合成を制御するには、超臨界水と金属塩水溶液の混合状態を理解することが必要であるが、高温高压下での流れや温度分布を可視化計測することは従来の方法では困難であった。また、数値計算を行う場合にも、物性値が温度に大きく依存するため適切な数値計算手法の開発が必要であり、それらの実証のためにも実験結果が必要であった。

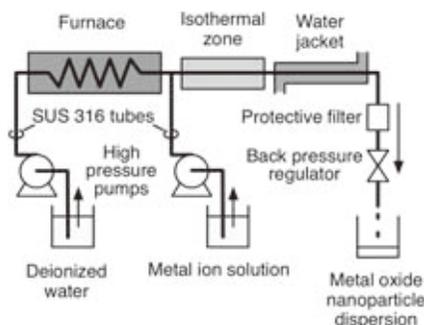


図3 超臨界水、金属塩水溶液混合によるナノ粒子合成装置

### 3 可視化方法と結果例

中性子ラジグラフィ法では、超臨界の高温高压条件下で使用されるステンレス鋼製のT字型継手を透過して、継手内部の水の挙動を可視化することが可能であり、京都大学原子炉実験所の研究炉KURのB4ポートで中性子ラジグラフィ実験を行っている。

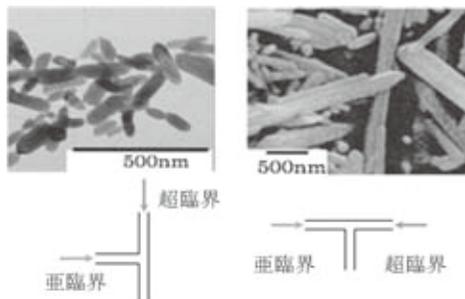


図4 異なる混合方法で合成されたZnO粒子の形状

KURのB4ポートでは、原子炉の熱中性子が幅1 cm、高さ10 cmの中性子導管により、炉室外の約12 m×7 mの広い実験室に導かれ、炉室内の照射室では困難な様々な実験が可能である。原子炉の最大運転出力5 MWでは、導管出口で $5 \times 10^7$  n/cm<sup>2</sup>s程度の中性子束が得られる<sup>4)</sup>。

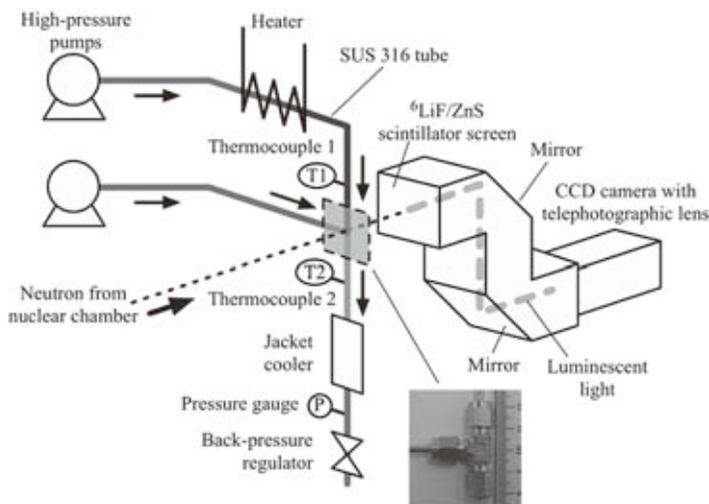


図5 中性子ラジグラフィによる可視化実験装置

図5に実験装置図を示す。常温の水と25 MPa、390℃程度の超臨界水がステンレス鋼製のT字型継手部で混合される。実験装置は、中性子導管出口から約1 m離れた場所に設置し、T字部に中性子線を照射する。透過した中性子線は<sup>6</sup>LiF/ZnSの蛍光コンバータで可視光に変換して冷却型CCDカメラで撮影する。使用したカメラの画素数は1,024×1,024、ダイナミックレンジは16 bitであり、数分程度の照射時間で定常な混合状態の静止画像を取得した。T字上部

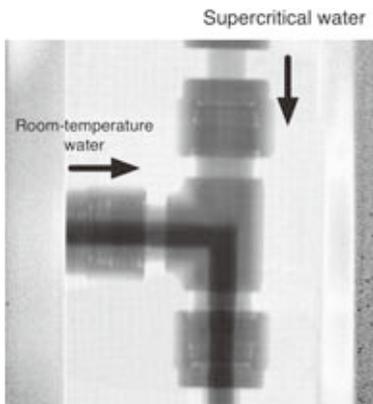


図6 T字型継手における超臨界水、常温水混合状態の可視化源画像

から超臨界水を側部から常温水を供給した場合の可視化結果を既に報告<sup>5,7)</sup>しており、以下に画像例を示す。

図6は、1/4インチ配管を用いてT字部を可視化した原画像であり、ステンレス鋼製継手内部の超臨界水、亜臨界水の違いが明らかに識別できる。図7に、1/8インチ配管で超臨界水、常温水の流量を変化させ、質量減衰係数を一定と仮定して画像処理を行い、水の密度分布を可視化した例を示す。流量によって混合状態が変化していることが分かる。

#### 4 今後の課題

従来では困難であった超臨界水と常温水の混合状態を中性子ラジオグラフィにより可視化することに成功した。

今後、以下の課題について研究を継続し、必要な形状のナノ粒子を合成できる混合条件の解明を実験と数値計算の結果を基に行っていく予定である。

1. 臨界点近傍での2次元温度分布の定量的測定と測定精度評価
2. CT再構成による3次元計測

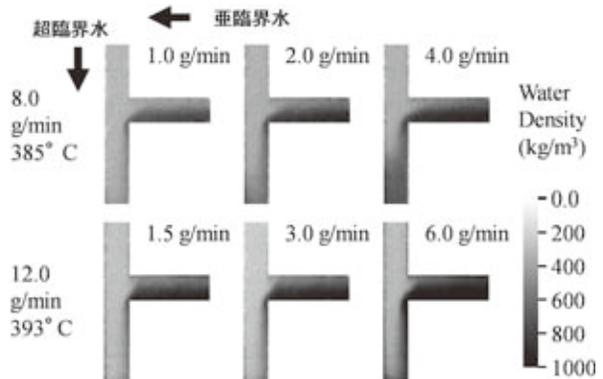


図7 画像処理によるT字部の水の密度分布

3. 臨界点近傍での熱流動現象の数値計算手法の開発と実験結果との比較による検証  
超臨界水はナノ粒子合成以外にも様々な機器で用いられており、このような成果を基に、中性子ラジオグラフィの応用が更に展開することを期待している。

#### 参考文献

- 1) 日本アイソトープ協会理工学部会中性子イメージング専門委員会、連載講座“中性子イメージング技術の基礎と応用”，*RADIOISOTOPES*, 2007年4月～2008年5月
- 2) Adschiri, T., *et al.*, *J. American Ceramic Society*, **75**, 1019 (1992)
- 3) Adschiri, T., *et al.*, in *Materials Chemistry in Supercritical Fluids*, Research Signpost, 79-97 (2005)
- 4) Kawabata, Y. and Saito, Y., *Physics Procedia, Proc. 7<sup>th</sup> Int. Topical Meeting on Neutron Radiography*, **43**, 42-47 (2013)
- 5) Takami, S., *et al.*, *J. of Supercritical Fluids*, **63**, 46-51 (2012)
- 6) Takenaka, N., *et al.*, *Physics Procedia, Proc. 7<sup>th</sup> Int. Topical Meeting on Neutron Radiography*, **43**, 264-268 (2013)
- 7) Sugioka, K., *et al.*, *AIChE J.*, in press