位相 X 線イメージング用温度制御システムの開発と X 線 CT 観察への応用

竹 谷 敏*

産業技術総合研究所 物質計測標準研究部門 ☎ 305-8565 茨城県つくば市東 1-1-1 中央第五

(2018 年 9 月 30 日受付；2018 年 11 月 21 日掲載決定)

Development of Temperature-controlled System for Phase-contrast X-ray Imaging and Its Application for X-ray CT Observations

Satoshi TAKEYA*

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST),
Central 5, 1-1-1, Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8565

(Received September 30, 2018 ; Accepted November 21, 2018)

Phase-contrast X-ray computed tomography (CT) is a unique technique for the observation of phase changes of compounds due to its high sensitivity to density. Owing to the difficulty in controlling the temperatures of samples without disrupting the measurement of the X-ray phase-shift, the application of the X-ray CT, except under room temperature conditions, has been limited. We have developed a temperature-controlled system for the X-ray CT measurements. In this report, nondestructive three-dimensional (3D) observations under different temperature conditions using phase-contrast X-ray CT techniques are presented. These techniques allow the visualization of temperature-controlled crystals composed of water molecules and their growth in complex materials.

KEYWORDS : density, hydrate, ice, nondestructive observation, water

1. は じ め に

水は人類にとって最も身近な液体であるとともに、人が生命を維持するには必要不可欠である。一方で、生活環境において、水の相転移現象が問題となることも多い。例えば、土壌やコンクリート中に含まれる水分の凍結融解にともなう表面構造や内部構造の劣化¹⁾、冷凍食品中における氷成長が食品の品質におよぼす影響²⁾など、よく知られている。最近では、燃料電池内での水の発生と氷点下温度での発電性能の維持³⁾なども、重要な課題である。これら課題の解決のために重要な鍵の一つは、水とその相転移により形成される氷の可視化である。

医療用・産業用として一般に利用されている X 線 CT (Computed Tomography) では、X 線が物質を透過する際

の吸収率の違いをコントラストとして、物質内部の三次元非破壊観察をする (吸収コントラスト X 線 CT 法)。一般に、物質の X 線吸収係数は、水の吸収係数からの差で無次元化され、CT 値として表される (水の CT 値を 0, 空気の CT 値を -1000 と定義)。CT 値は密度が大きいほど大きな値となるが、水よりも密度が小さい物質では負、密度が大きい物質では正と、水に対する相対値で表わされる。

一方で、水の密度は 20℃ のとき 0.9982 g/cm³、3.984℃ のときが最も大きく 1.0000 g/cm³ である。水は凍結すると、水分子間の水素結合によって隙間の多い構造の氷となり、氷の密度 (0℃ のとき 0.9167 g/cm³) は液体の水よりも小さくなる⁴⁾。このように、水の密度の温度変化や、相転移にともなう密度変化はよく知られているのにも関わらず、X 線 CT 測定において、これら影響を考慮する必要はほとんど無かった。従来の X 線 CT

* E-mail : s.takeya@aist.go.jp

Fig. 1. Densities of materials.

測定では、わずかな温度変化にともなう水の密度変化を検出するだけの感度はなく、水と氷の識別も容易ではない。

吸収コントラスト X 線 CT 法では、生体試料や有機材料、炭素材料など軽元素で構成される密度の小さな物質 (Fig. 1) に対し、X 線透過率が大きすぎ、物質内部のわずかな密度差や構造の違いをイメージングすることは容易ではない。一方で、X 線が物質を透過する際に生じる位相シフトは、X 線の透過率と比べ原子番号との相関が小さい。位相シフトを与える散乱断面積は、吸収による強度変化を与える断面積に比べ、炭素 (C)、窒素 (N)、酸素 (O) 等の軽元素に対しては 1000 倍程度大きい⁵⁾。このため、位相シフトをコントラストとする位相コントラスト X 線 CT 法は、吸収コントラスト X 線 CT 法にくらべ特に軽元素で構成される物質には高感度な測定である。Yoneyama らの位相コントラスト X 線 CT に関する研究^{6, 7)}で、数 mg/cm³ 以上の高い密度分解能が確認されている。このように、X 線 CT 測定における密度分解能が向上してくると、物質の相転移 (水～氷) の可視化や、温度変化にともなう密度変化に関しても考慮が必要となってくる。言い換えれば、高精細なイメージング測定のためには、一定温度での測定が必要となる。

本稿では、位相コントラスト X 線 CT 法を用い、温度制御した条件下における X 線 CT 測定の概要を紹介する。また、水とクラスレートハイドレートが共存する状態の可視化の結果についても紹介する。

2. 位相コントラスト X 線システムにおける温度制御測定

X 線の位相シフトを検出する方法として、試料を透過

Fig. 2. Schematic diagram showing the experimental setup for phase contrast X-ray-imaging. Top view of the setup of (a) X-ray interferometer and (b) DEI.

した X 線と X 線参照波とを干渉させる X 線干渉法、単結晶 (アナライザー結晶) の回折により、位相シフトの空間微分である試料の屈折角分布を測定する屈折コントラスト (DEI) 法、高い平行度を有する X 線を用いて試料とフィルム間を伝播する間にフレネル回折によって強調する方法、また、回折格子を用いたタルボ効果により検出する方法、などが知られている⁵⁾。

我々はこれまでに、Fig. 2 に示すような、X 線干渉法と DEI 法による温度可制御環境下での測定手法の開発に取り組んできた^{8, 9)}。X 線干渉計は、高い密度分解能 (～数 mg/cm³) での測定が可能である。しかし、密度のダイナミックレンジが狭い (～数 100 mg/cm³) のが欠点である。DEI 法は、密度分解はわずかに劣るものの (～数 10 mg/cm³)、密度のダイナミックレンジが広いことにより、様々な試料への適用が可能である⁷⁾。同一の温度制御システムにより、これら異なる二種類の測定を可能にし、従来の吸収コントラスト法よりも高精細な測定の実現を目指してきた^{10, 11)}。

位相コントラスト X 線 CT 測定において、分光用結晶は、温度変化や機械的振動などに対し極めて敏感である。Fig. 3 に示すような専用の温度制御装置を開発し、-80℃～+95℃ の温度条件下における位相コントラスト X 線 CT 測定を可能とした。連続で 24 時間以上の温度制御環境下での測定が可能になっている。

測定の際には、試料表面での X 線の屈折にともなうノイズを防ぐため、試料と密度が同程度の液体中に浸け

Fig. 3. (color online). Cryogenic sample chamber for phase-contrast X-ray imaging.

た状態が必要である。位相コントラスト X 線 CT 測定において、室温（もしくは 0°C 以上）での測定であれば、純水や生理食塩水中で測定が行われる。しかし、氷点下温度での測定の場合、測定温度域で不凍（液体）でなければならない。これまでの我々の測定では、酢酸メチル（融点： -98°C 、密度： 0.93 g/cm^3 ）の有効性が示されている。

3. 氷とクラスレートハイドレート

結晶の密度の絶対値やその温度変化は、X 線回折など単位格子サイズ（格子定数）の精密測定による、結晶構造解析で求めることができる。例えば、（六方晶）氷の場合¹²⁾、粉末 X 線構造解析により 1 mg/cm^3 の以上の精度の密度の値が得られる（Fig. 4）。

最近、新たなエネルギー資源として注目されるメタンハイドレートは氷状の結晶で、結晶中には結晶体積の 150 倍以上の多量のメタンを含んでいる。低温もしくは高压（ $\sim 0^{\circ}\text{C}$ 、数 MPa）条件下で安定に存在するため、

Fig. 4. (color online). Density change of icy materials as function of temperature.

Fig. 5. (color online). Crystal structures of clathrate hydrates. Schematic representation of sI hydrate (upper left) and sII hydrate (upper right). The solid line denotes the unit cell of the hydrates. Polyhedral host water cages in the hydrates are also shown.

地球上の海底堆積物中や極域の永久凍土中に存在している。メタンハイドレートは包接水和物（クラスレートハイドレート：以下、ハイドレート）の一種で、結晶構造は Fig. 5 に示される sI 型である。ハイドレートは、水分子の水素結合ネットワークで構成されるかご型構造（ケージ）内に、メタン以外にも酸素、二酸化炭素、プロパン等の様々な分子をゲスト分子として包接する。ゲスト分子の種類に応じて、ハイドレートの結晶構造と密

度は異なる (Fig. 5)。しかし、ハイドレート結晶の骨格構造が水分子のみで形成されているため、いずれのゲスト分子の場合も、氷もしくは氷と同程度の密度である (Fig. 1)。氷の場合と同様、結晶構造解析により密度評価やその温度変化が調べられており¹³⁾、氷やハイドレート結晶を密度の基準に用いることにより、X線CT画像のグレースケールに基づく物質密度の解析も可能である。

4. 位相コントラスト X 線 CT による観察例

高エネルギー加速器研究機構のシンクロトロン放射光施設 (BL-14C) にて、35 keV の単色 X 線で DEI 測定を行った結果を紹介する。いずれも、試料部の温度を氷点下温度にて制御した状態で、試料を 360 度回転し、試料内の内部構造の X 線 CT 画像を取得した。

4.1 THF ハイドレートおよび CP ハイドレート

THF (テトラヒドロフラン: C_4H_8O) および CP (シクロペンタン: C_5H_{10}) をゲストとする THF ハイドレートおよび CP ハイドレートは、共に sII 型のハイドレートである。大きい方の $5^{12}6^4$ ケージ中にのみゲストを包接し、 5^{12} ケージは空の状態である (Fig. 5)。これらハイドレートは、 0°C 以上の大気圧条件下でも融解せずに安定なハイドレートである。

Fig. 6 (a) に示すのは、THF 水溶液 (濃度 10 wt %) 中に成長した THF ハイドレートの二次元断面像である。この図では濃灰色の部分と薄灰色の部分とがあり、濃灰色の部分が高濃度の部分に相当する。結晶構造解析により、THF ハイドレートと氷では、THF ハイドレートの密度が大きいことが明らかになっている。断面像では、THF ハイドレート結晶の結晶面がでており、THF 水溶液中でハイドレートが成長し、未反応の水が凍結して氷になったことが分かる。

Fig. 6 (b) に示すのは、バルク状の THF ハイドレートを CP 液体中に浸漬させたときの変化の様子をその場

Fig. 6. Phase contrast X-ray CT image of clathrate hydrates. (a) THF hydrate coexisting with ice and (b) THF hydrate coexisting with CP hydrate in liquid CP.

観察した結果である¹⁴⁾。 $+5^\circ\text{C}$ で測定された二次元断面像において、THF ハイドレートよりも密度の小さな物質が THF ハイドレートの周囲を覆っている。結晶構造解析の結果、THF ハイドレートの密度は CP ハイドレートよりも大きく¹³⁾、したがって THF ハイドレートの表面部分が分解し、CP ハイドレートへと変化していることが明らかになった。

Fig. 4 で示されているように、THF ハイドレートと CP ハイドレートの密度差は 0.02 g/cm^3 以下で、氷と水の密度差よりも小さい。このように、位相コントラスト X 線 CT 測定では、高い密度分解能での非破壊観察が可能である。

4.2 CO_2 ハイドレート

CO_2 ハイドレートは CH_4 ハイドレートと同様に sI 型のハイドレートで、 5^{12} ケージと $5^{12}6^2$ ケージの両方に CO_2 をゲストとして包接している。

Fig. 7 は、 275 K 、 3 MPa の二酸化炭酸 (CO_2) ガス雰囲気中で 24 時間の加圧処理を行い、加圧処理後に凍結したブドウの三次元 CT 像である。Fig. 7 (b) はブドウ中の低密度部分のみ、Fig. 7 (c) は高密度部分のみを抽出したものである¹⁵⁾。Fig. 7 (b) はブドウ中の空隙を示しており、Fig. 7 (c) の高密度部分は、結晶構造解析により、 CO_2 ハイドレート (密度: 1.1 g/cm^3) であることが確認されている。つまり、ブドウ内部の水分の一部が CO_2 と反応して CO_2 ハイドレート化し、 CO_2 と未反応部分の水分は水になる。このように、生体中の水分もハイドレート化することが明らかになった。

Fig. 7. (color online). Phase contrast X-ray CT image of CO_2 treated frozen grape. (a) Three-dimensional X-ray CT image, (b) pore space and (c) CO_2 hydrate extracted. Cross-sectional image is shown in (d).

一方、ブドウを無処理で凍結した場合、凍結した組織を X 線 CT 法で高精細に可視化することは困難であった。位相コントラスト法を用いた場合でも、組織構造が微細であり、かつ密度の指標となる物質が無い場合、高精細な可視化は容易ではない。しかし、CO₂ ガスで処理し、水よりも高密度な CO₂ ハイドレート化させることにより、造影効果を持たせることができた。

5. お わ り に

水は X 線 CT 法において、密度の基準である。水やその関連物質の高精細な画像の撮影を目指す試みは、X 線 CT 計測技術の向上に資すると考えられる。本稿では、放射光 X 線を用いた位相コントラスト X 線 CT 法の応用計測として、X 線干渉法と DEI 法による温度制御環境下での測定手法開発の取り組みについて紹介した。

X 線 CT 測定における密度分解能の向上、温度制御条件下での測定の実現により、物質の相転移（水～氷）や、温度変化にともなう変化などの高精細なイメージング測定が可能になった。水、氷、クラスレートハイドレートの共存状態を世界で初めて非破壊観察することに成功した。また、水の相変化を操ることができるため、氷やクラスレートハイドレートといった水の密度と近い結晶の密度を指標とした、X 線 CT 画像に基づく密度解析の可能性を示すことができた。

これら測定は、高エネルギー加速器研究機構・フोटンファクトリーの垂直ウィグラーから得られる縦偏光 X 線により可能になった。このユニークな X 線を用いた放射光位相 X 線イメージング技術の特徴を最大限に活かすためにも、今後、温度制御域の拡張や温度精度の向上や、圧力を制御可能にするなど、測定の応用範囲を広げられるよう期待している。また、本稿が新たに位相コントラスト X 線 CT 測定を始めるきっかけとなり、少しでも参考になれば幸いである。

謝 辞

本稿で紹介した研究は、米山明男 博士（九州シンクロトロン光研究センター）、兵藤一行 准教授（高エネルギー加速器研究機構）、武田徹 教授（北里大学）、その

他多くの共同研究者の協力によるものである。この場を借りて、これらの方々に心から御礼申し上げます。

本稿で紹介した放射光を用いた研究は、高エネルギー加速器研究機構放射光施設の G 型課題（課題番号 2012G148, 2014G019, 2016G574）のもとで実施した。

文 献

- 1) 例えば, J. Ranz, S. Aparicio, H. Romero, M.J. Casati, M. Molero and M. González : *Sensors* **14**, 2280 (2014).
- 2) 例えば, M. Sato, K. Kajiwara and N. Sano : *Jpn. J. Food Eng.* **17**, 83 (2016).
- 3) 例えば, Y. Ishikawa, H. Hamadab, M. Uehara and M. Shiozawa : *J. Power Sources* **179**, 547 (2008).
- 4) G.S. Kell : *J. Chem. Eng. Data* **20**, 97 (1975).
- 5) A. Momose : *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 6355 (2005).
- 6) A. Yoneyama, T. Takeda, Y. Tsuchiya, J. Wu, T.T. Lwin and K. Hyodo : *AIP Conf. Proc.* **705**, 1299 (2004).
- 7) A. Yoneyama, W. Jin, K. Hyodo and T. Takeda : *Med. Phys.* **35**, 4724 (2008).
- 8) S. Takeya, K. Honda, A. Yoneyama, Y. Hirai, J. Okuyama, T. Hondoh, K. Hyodo and T. Takeda : *Rev. Sci. Instrum.* **77**, 053705 (2006).
- 9) S. Takeya, K. Honda, Y. Gotoh, A. Yoneyama, K. Ueda, A. Miyamoto, T. Hondoh, A. Hori, D. Sun, R. Ohmura, K. Hyodo and T. Takeda : *J. Synchrotron Radiat.* **19**, 1038 (2012).
- 10) S. Takeya, K. Honda, T. Kawamura, Y. Yamamoto, A. Yoneyama, Y. Hirai, K. Hyodo and T. Takeda : *Appl. Phys. Lett.* **90**, 081920 (2007).
- 11) S. Takeya, A. Yoneyama, K. Ueda, K. Hyodo, T. Takeda, H. Mimachi, M. Takahashi, T. Iwasaki, K. Sano, H. Yamawaki and Y. Gotoh : *J. Phys. Chem. C* **115**, 16193 (2011).
- 12) K. Röttger, A. Endriss, J. Ihringer, S. Doyle and W.F. Kuhs : *Acta Crystallogr., Sect. B* **50**, 644 (1994).
- 13) S. Takeya, S. Alavi, S. Hashimoto, K. Yasuda, Y. Yamauchi and R. Ohmura : *J. Phys. Chem. C* **122**, 18134 (2018).
- 14) H. Sharifi, A. Yoneyama, S. Takeya, J. Ripmeester and P. Englezos : *J. Phys. Chem. C* **122**, 17019 (2018).
- 15) S. Takeya, K. Nakano, M. Thammarawong, H. Umeda, A. Yoneyama, T. Takeda, K. Hyodo and S. Matsuo : *Food Chem.* **205**, 122 (2016).