



課題番号： 2012I001

研究責任者： 佐野健一、三井造船株式会社

利用施設： 高エネルギー加速器研究機構 放射光科学研究施設 BL-14C

利用期間： 2012年4月～2013年3月

## X線イメージングによるNGHペレットの内部構造評価 Estimation of internal texture of NGH pellets using X-ray imaging

佐野 健一<sup>1</sup>、高橋 正浩<sup>1</sup>、三町 博子<sup>1</sup>、伊藤 真人<sup>1</sup>、  
後藤 義人<sup>2</sup>、竹谷 敏<sup>2</sup>、上田 和浩<sup>3</sup>、米山 明男<sup>3</sup>  
Kenichi Sano<sup>1</sup>, Masahiro Takahashi<sup>1</sup>, Hiroko Mimachi<sup>1</sup>, Masato Ito<sup>1</sup>,  
Yoshito Gotoh<sup>2</sup>, Satoshi Takeya<sup>2</sup>, Kazuhiro Ueda<sup>3</sup>, Akio Yoneyama<sup>3</sup>

<sup>1</sup>三井造船(株)、<sup>2</sup>産業技術総合研究所、<sup>3</sup>(株)日立製作所中央研究所  
<sup>1</sup>MES, <sup>2</sup>AIST, <sup>3</sup>Central Research Lab. Hitachi

**アブストラクト：** 連続製造実験装置で製造されたNGHペレットの断面画像を、分離型X線干渉計を用いた干渉イメージング法及び屈折イメージング法によって取得した。試料の分解を避けるため、クライオセルを用いて-80℃で測定した結果、NGHペレットの表面には氷膜が存在し、内部にはNGHが緻密に詰まっていることが確認された。

Cross section images of NGH pellets from bench scale unit were investigated by means of X-ray interferometric imaging and diffraction enhanced imaging. Measurements were carried out at -80 °C using cryo-chamber to restrain sample dissociation. It revealed that surface of NGH pellet was covered with ice film and inside was dense with NGH.

**キーワード：** 分離型X線干渉計、DEI、NGHペレット、氷膜

**1. はじめに：** クラスレートハイドレート(以降、ハイドレート)は、水分子からなる籠状構造中にガス分子等が取り込まれた結晶であり、その体積の約170倍にも相当するガス(メタン、二酸化炭素、窒素等)を包接することが可能な物質である。通常、ハイドレートは高圧、低温条件下で安定に存在し、例えばメタンハイドレートでは-78℃以下の大気圧下メタン雰囲気でも熱力学的に安定である。一方で、大気圧下であっても-20℃程度の氷点近傍温度においてメタンハイドレートの分解が抑制される自己保存効果が知られている。自己保存効果の発現機構については現在も研究が進められているところであるが、ハイドレートの分解で生じた氷膜の存在によってハイドレート自身の分解が抑制されると考えられている。

このようなハイドレートのガス包蔵性と自己保存性を利用して、三井造船(株)では、天然ガスハイドレート(以降、NGH)ペレットを用いた液化天然ガス(LNG)に代わる天然ガス輸送チェーンの開発に取り組んでいる[1]。自己保存性と深い関わりにある、NGHペレットの表面や

内部の氷の分布状態を把握することは、NGHペレットの製造方法の改良や、よりエネルギー効率の高い輸送方法を検討する指針へと繋がる。

近年、分離型X線干渉計とクライオセル等を用いて、非常に高い密度分解能でエアハイドレートやTHFハイドレートの三次元可視化が可能となっている[2][3]。また、同クライオセルを屈折コントラストX線イメージング法(DEI(diffraction enhanced imaging))に応用することで、よりダイナミックレンジの広い測定も可能となり、メタンハイドレートと氷、気泡が共存する状態での測定も行われるまでになっている[4]。

こうした測定技術を三井造船(株)のNGHペレット連続製造実験装置で製造する試料に適用し、ペレットの内部構造を統計的に理解するとともに性能向上の指針となる内部構造を把握することを目的とした。空間分解能50μm程度でペレット試料中のNGHと氷の三次元分布画像を取得し、氷が存在する場所、しやすい場所を明らかにすることを目指した。

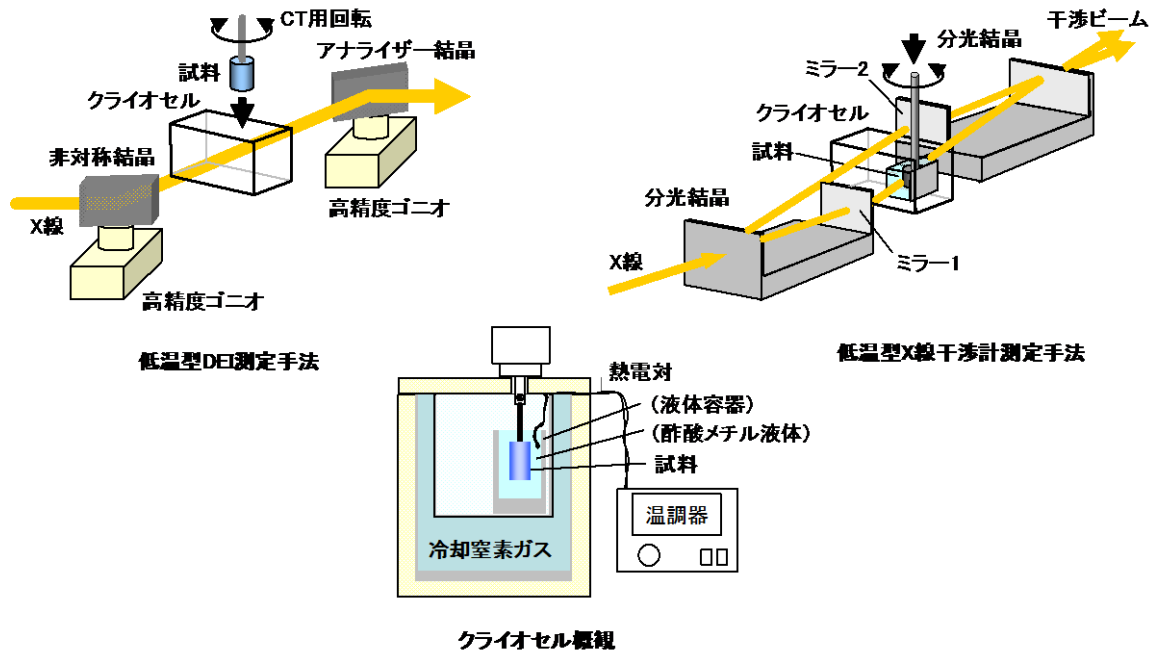


図1 位相コントラスト X 線イメージングシステムの概要

**2. 実験：** 本課題では、BL-14Cを利用した分離型X線干渉計およびDEIシステムと、これらの光学系用に開発されたクライオセルを用いた

(図1)。最初に、対象となる測定試料に対して本システムにおける測定条件を最適化し、その条件の下、複数の試料計測を行った。

試料は三井造船(株)千葉事業所内にある連続製造実験装置で製造したNGHペレットで、分解を防ぐことを目的として製造後に液体窒素蒸気雰囲気中で保管したものである。規定のペレットは径10~20 mm程度のピロー型であるが、測定時には試料ホルダーに応じて数mm程度の径に加工して使用した。

測定温度は試料が大気圧下においても安定な低温条件(-80 °C)とし、X線のエネルギーは試料及び保冷容器の窓の吸収による強度の減少を避けるために35 keVとした。また、試料の形状によって生じる急峻なコントラストを避けるために、試料との密度差が数十 $\text{mg}/\text{cm}^3$ の不凍液(酢酸メチル)中に試料を浸し、試料回転装置により回転させた。Computed Tomographyにより非破壊断面観察を行い、NGHペレットの断面及び三次元画像から内部構造を把握した。

**3. 結果および考察：** 図2(a)は干渉法により得られたNGHペレットの断面画像である。密度分解能が非常に高い本測定においては、不要なアーチファクトの発生を避けるため、ペレットの表面を取り除いて測定試料とした。ここでは密度の違いが色の濃淡で表されており、灰色部分がNGH、白色部分が氷である。画像から、試

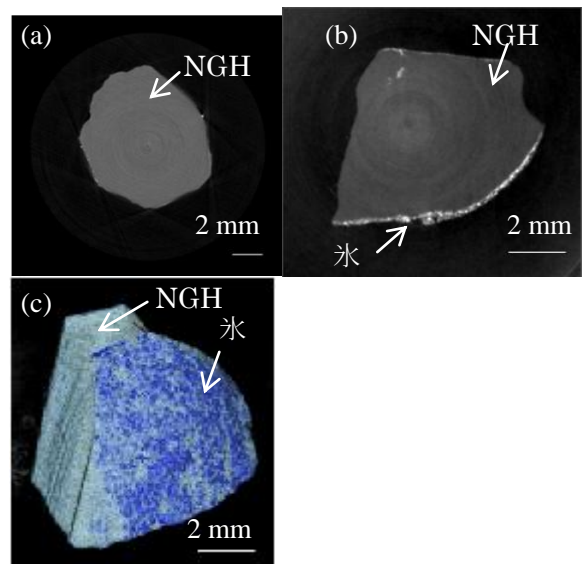


図2 (a)表面を取り除いたNGHペレットのX線干渉計による断面画像、(b)表面を含むNGHペレットのDEI断面画像、(c)表面を含むNGHペレットの三次元画像

料の内部に氷や空隙は無く、NGHが緻密に詰まったペレットが製造されていることがわかった。

図2(b)と(c)はDEIシステムを用いた測定結果である。本手法の場合はハイドレートが氷や気泡と共存する状態でも測定できるため、ペレットの表面を含んだ試料を用いた。図2(b)は代表的な一断面を示しており、図中下方にペレット表面に沿った氷が見られた。同サンプルの三次元画像にあたる図2(c)からは、その氷はペレット表面を覆っていることが確認された。すなわち、連続製造したNGHペレット表面にも厚さ数

100  $\mu$  m の氷膜が存在していることが示され、ペレット表面以外の部位では NGH は保存されていることが確認された。

**4. まとめ：** 位相コントラスト法による低温測定技術を、連続的に製造した NGH ペレットの測定に応用し、ペレット試料部位に応じた測定条件を決定した。一定条件にて複数の試料測定を行うことで連続製造したペレットの内部構造の傾向を把握することに成功し、ペレット表面の氷膜の存在と NGH の緻密に詰まった内部が確認された。これらの結果は NGH ペレットの品質を担保し、製造プロセスの妥当性を裏付けるものであり、計画当初の目標は概ね達成された。

#### 参考文献

- [1] H. Mizubayashi, et al.: Mitsui Zosen Technical Review, 203 (2011) 1
- [2] S. Takeya, et al.: Rev. Sci, Instrum., 77 (2006) 053705
- [3] S. Takeya, et al.: Appl. Phys. Lett., 90 (2007) 081920-1
- [4] S. Takeya, et al.: J. Phys. Chem. C., 115 (2011)16193