

ヘリウムガス置換による陶磁器の非破壊軽元素分析手法に関する研究 ——軽元素分析装置製作とあいちシンクロトロン光センターでの測定の実際——

Study on improvement of nondestructive element analysis of valuable ceramics by the helium gas substitution :
Trial production of measurement chamber for light element analysis and performance test at Aichi Synchrotron Radiation Center

澤 岡 織里部

SAWAOKA Oribe

This study relates improvement on the nondestructive element analysis of valuable ceramics covered with glaze. This study has been conducted at Aichi Synchrotron Radiation Center. Analysis of the heavy elements is fully possible in the air, but detection of characteristic fluorescence from light elements such as Na and Mg is very difficult by the absorption in the air. The analyses of fluorescence X-rays of Na and Mg has been successfully conducted by using specially designed chamber filled by helium gas designed for this study.

1、はじめに

本研究は、表面が釉薬で覆われた文化財として価値のある陶磁器を破壊することなく、顔料成分の分析精度を高める手法の開発に関するものである。陶磁器の釉薬顔料、素地の組成を非破壊分析することを目的として、あいちシンクロトロン光センターの施設を利用し、蛍光 X 線分析などの計測と、手法の検証を行った。

同施設では電子加速器からつくられるシンクロトロン光（波長がそろった強力な X 線の一種）を用いて大型文化財などの非破壊測定を行うことが可能である。シンクロトロン光は通常の実験室レベルでの X 線などの輝度と比べると数万倍から数百万倍も強く、測定の際に試料を切断や粉碎する必要がなく、照射条件を選ぶことによって、照射痕を残すことなく短時間での測定が実現できる。

陶磁器など文化財の構成元素の同定には、多くの元素の定性分析が同時に行える蛍光 X 線分析が多く使用されている。蛍光 X 線とは物質に特有の一定以上のエネルギーをもつ X 線を照射することによって放出される特性 X 線のことで、これによって含まれる元素を同定する分析方法である。しかし、通常行われる大気中での蛍光 X 線分析では、周期表 3 周期の Ar（アルゴン）より原子番号の低い軽元素の特性 X 線の強度が十分でないため計測は容易ではない。特に表面が釉薬で覆われた陶磁器の釉薬顔料や素地に含まれる軽元素の非破壊分析はほとんど行われていない。

あいちシンクロトロン光センターは愛知県が地域の共同研究拠点として設置した「知の拠点あいち」の主要な施設として瀬戸市に建設され、現在 11 本のビームラインが稼働する大型施設である。本研究には硬 X 線 XAFS II（ビームライン BL11S2）を使用した。

あいちシンクロトロン光センターの放射光は極めて高輝度であることから陶磁器の釉薬顔料、素地の軽元素分析に有望であると判断して、軽元素の中でもより特性X線エネルギーの小さい原子番号11のNa（ナトリウム）と12のMg（マグネシウム）を選び、大気中で予備的な測定を行ったところ、試料から放出される特性X線の強度は極めて小さかった。この特性X線は大気に吸収される可能性が高いと判断し、試料とX線検出器SSDとの間をヘリウムガスに置き換えが可能な測定チャンバーを製作して評価試験を行うこととした。最も効果的な方法は試料とX線検出器SSDとの間を真空にすることであるものの、大型の試料を収容する真空容器をシンクロトロン光ビームラインに設置することは適当でないと判断して、局部的にヘリウムガス置換ができるチャンバーを試作することとした。

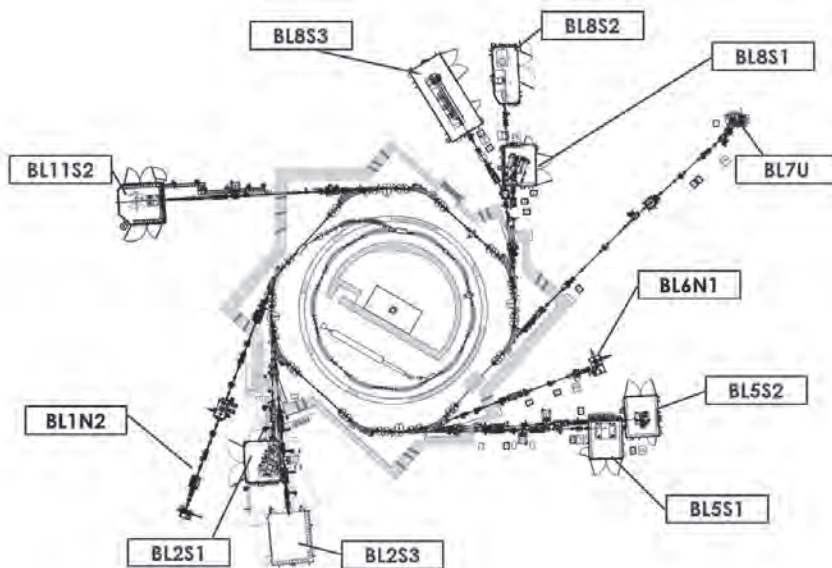


図1 あいちシンクロトロン光センターのビームライン
ブースターシンクロトロンで加速された電子が蓄積リングの偏向電磁石やアンジュレータによって曲げられた時に接線方向にX線が発生する。本研究にはビームラインBL11S2を使用した。

2. ヘリウムガス置換測定チャンバーの製作

測定チャンバーは、窒素雰囲気下でのサンプルなどの輸送を行うために製作された市販のケースを加工して使用することにした。本測定チャンバーは計測毎にヘリウムガス置換を行うことによるヘリウムガスの消費と手間を避けるために、容器内部に電動の試料昇降台を設置し、遠隔操作によって複数個所の測定が行えるよう設計した。

チャンバーはアズワン社帯電防止ガス置換キャリングケース ASPHI(内寸法272×260×370mm)を加工して使用した。このケースは本来、窒素雰囲気置換下でサンプルなどを輸送するものであり窒素に比べ分子のサイズが小さいヘリウムに対する気密は不完全であった。そのため、樹脂により再気密を行い、またより精度の高いガスバルブ部品へ交換、さらにビーム入射孔と特性X線の検

出器取付け加工などを行い測定チャンバーとした。図2に測定チャンバーの断面図を示す。

シンクロトン光入射孔として15mmの穴をあけ、X線透過性の高いデュポン社のカプトンシート(0.1mm)をエポキシ接着剤にて張り付けケース内の気密性を保った。測定に必要な照射X線は高エネルギーX線であり、カプトンシートによる減衰は無視できるほど小さなものである。

特性蛍光X線測定用SDDの取り付け部には防水気密性の高いAVC社製Mネジケーブルグランドを取り付け、SSD検出器を気密固定できるようにした。SSD検出器素子がヘリウムガス雰囲気下では使用できないため、固定用ケーブルグランド先端に上記のカプトンシートをエポキシ接着剤にて張り付け、気密を保った。なお、大気による特性蛍光X線の吸収の影響をできるだけ少なくするため、SSD検出器とケーブルグランド端のカプトンシートまでの間の距離を5mm以下とした。

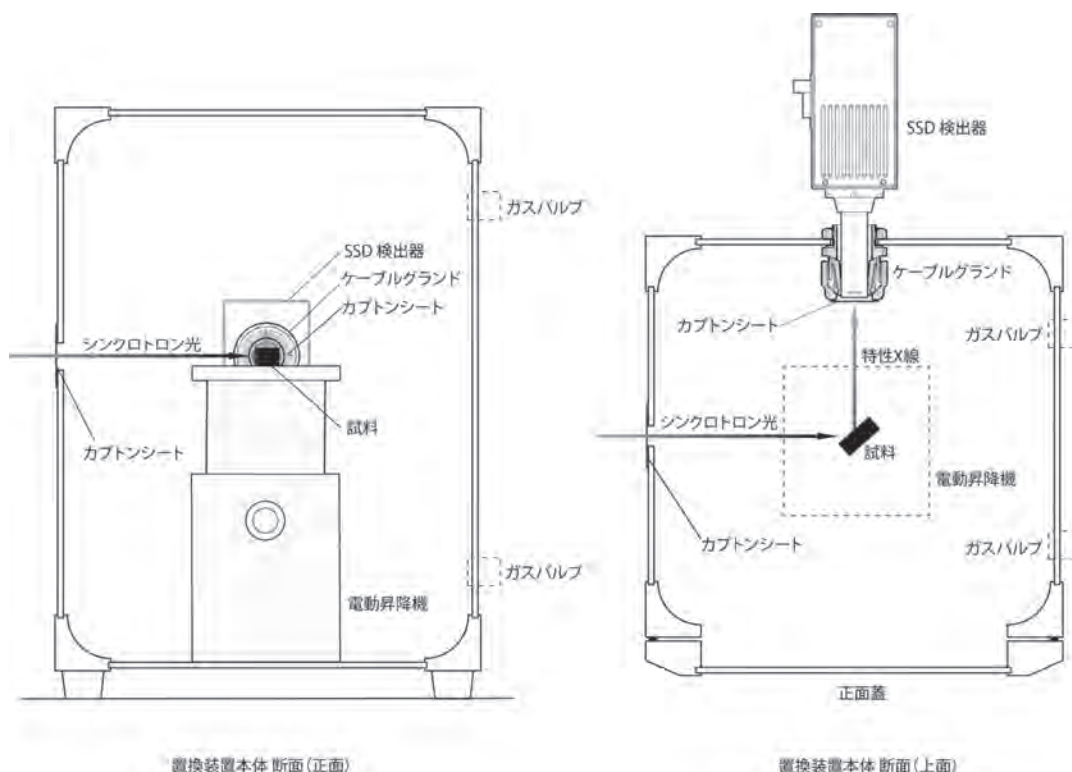


図2 測定チャンバー断面図

左側からシンクロトン光が試料表面に照射され、発生した特性X線は右図に示すSSD検出器へ導入される。カプトンシートとSSD検出器先端の間には空気層が存在する。左図に示す電動昇降機によって試料の照射位置を変化させることができる。

製作した測定チャンバーの気密性を確認するため容器内に酸素検出器を設置し、ヘリウムガス置換にかかる時間と状態維持に必要なガス量の確認を行った。空気には酸素が約20%含まれているので、酸素量を計測することによって空気の混入量を算出することができる。

チャンバー内のヘリウム置換にかかる時間とヘリウムガスの消費量は多大である。これらの削減のため、装置内に電動の上下一軸昇降装置を設置し、実験室外部からこれを操作することによって

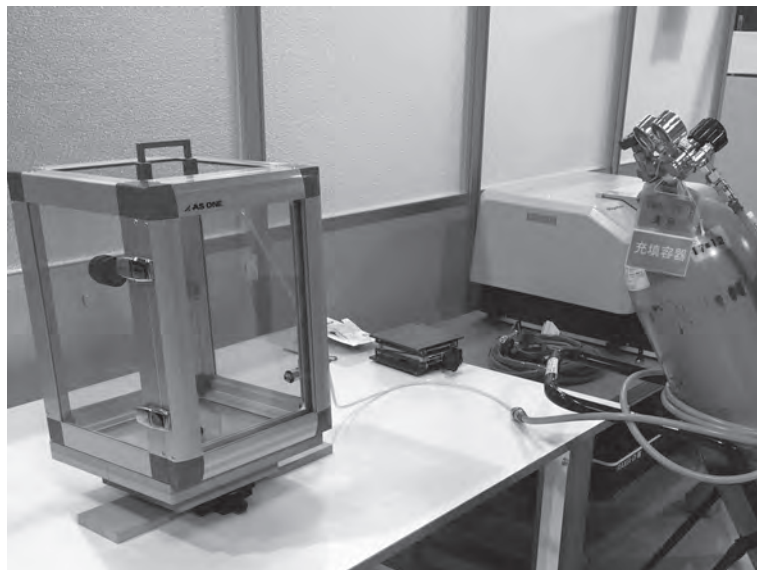


写真1 製作した計測チャンバーのヘリウムガス置換試験

1回のガス置換で複数の試料が計測できるようにした。いったん計測を開始すると計測室は放射線防護のためにロックされ、実験者は入室が禁止されるので、試料昇降装置は計測室外からモニター上で確認と操作を行うことができる。

3、計測手順

軽元素からの特性X線検出試験のためにNaCl（塩化ナトリウム）、Mg（マグネシウム）、Al（アルミニウム）、Si（シリコン）の蛍光X線分析をヘリウム置換下で行った。Na元素を使用しなかったのは、この元素は空気中で発火する危険があるからである。

計測条件は以下のとおりである。

使用ビームライン：BL11S2、励起エネルギー：10keV、ビームサイズ： ϕ 0.5mm

検出器：SDD（HITACHI Vortex®-60EX X-ray Detector）

雰囲気：ヘリウム（酸素濃度1%以下）

まず、シンクロトロン光ビームライン上にガス置換計測チャンバーの設置し、蛍光測定用SSD検出器をチャンバーのケーブルグランドへ固定、ヘリウムガス、昇降装置の接続を行い、計測準備をした。

あいちシンクロトロン光センターでは、ビームライン閉鎖時にはビームと同軸上に位置確認用の赤色レーザーを通すことが可能である。一度のガス置換にて複数試料を計測するため、標準試料断面が垂直になるよう並べて試料台に固定、昇降装置に固定して計測チャンバー内に配置した。計測チャンバー内では確認用の赤色レーザー光が試料面計測点に照射され、試料計測箇所からの反射光

が蛍光測定用 SSD 検出器先端に効率よく当たるよう試料の設置位置の調整を行った。

次に容器内をヘリウムガス置換し、試料にビームを照射、検出された特性 X 線から標準試料の元素の同定を行った。計測中は酸素濃度計をガス置換計測チャンバーに入れ、常時酸素濃度のモニターを行った。写真 2 と写真 3 にビームライン上に設置した計測チャンバーを示す。

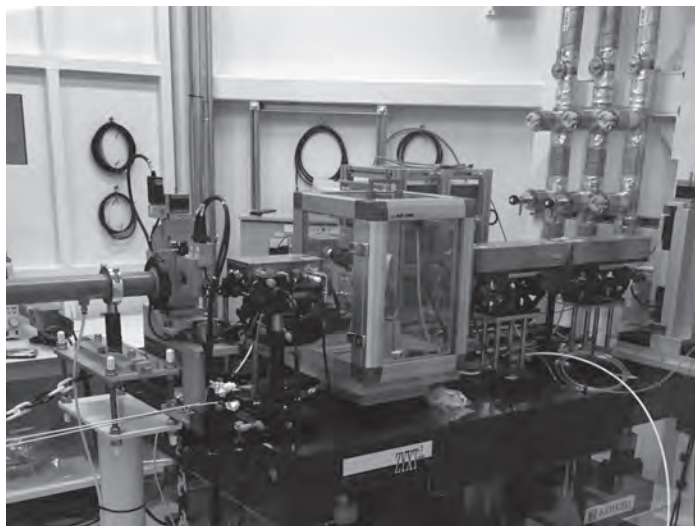


写真 2 シンクロトロンビームライン上に設置された計測チャンバー

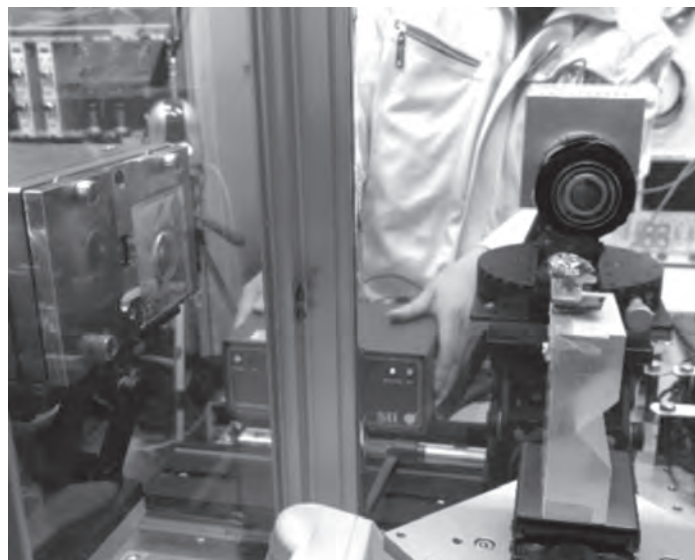


写真 3 試料台と特性 X 線検出器 SSD
X 線ビームは左から入射され、右奥の SSD によって検出される。

4 計測結果

軽元素標準試料として原子番号 12 の Mg (マグネシウム)、13 の Al (アルミニウム)、14 の Si (シリコン)、原子番号 11 の Na (ナトリウム) を含む化合物 NaCl の特性 X 線の計測を行った。NaCl には原子番号 17 の軽元素 Cl (塩素) を含んでいる。計測結果を図 3 に示す。図 4 に Na と Mg の計測結果についてスケール拡大したグラフを示す。

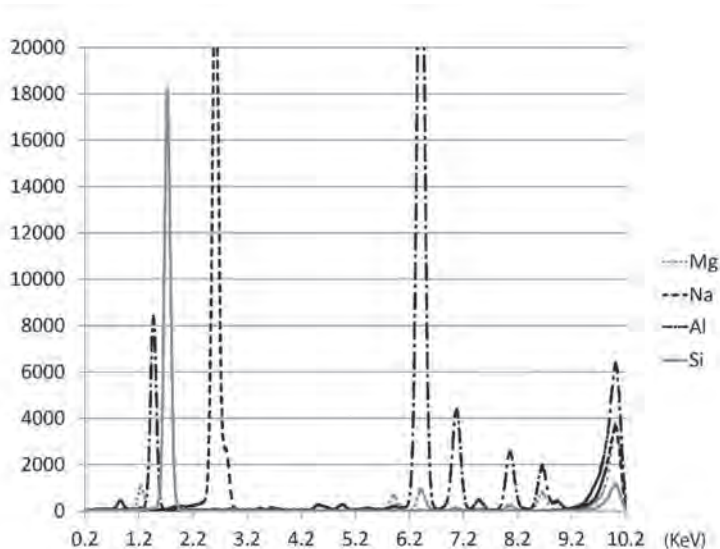


図3 ヘリウム雰囲気での軽元素 Mg,Al,Si 及び軽元素化合物を含む Na の蛍光 X 線スペクトル、横軸は X 線のエネルギー、縦軸は検出カウント数

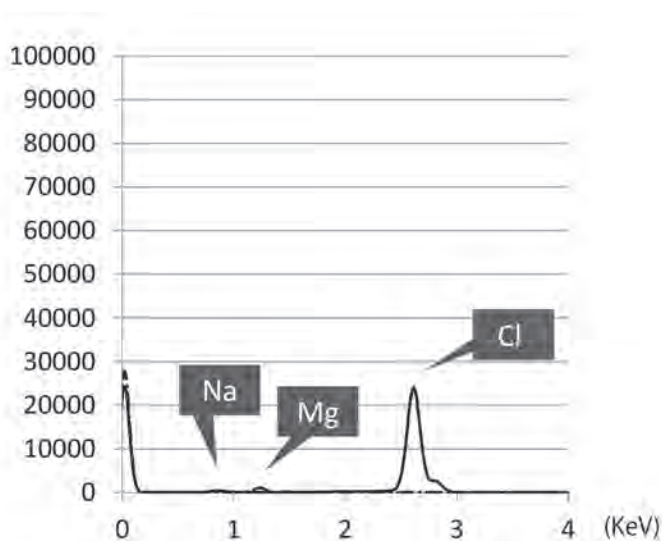


図4 Na と Mg の蛍光 X 線スペクトル

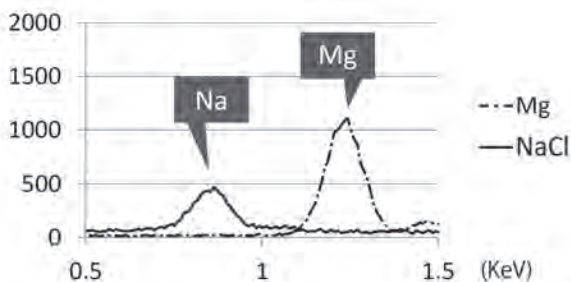


図5 NaとMgの蛍光X線スペクトルの拡大グラフ

得られた軽元素からの信号は原子番号が低下するに従って低下すること、特に原子番号11のNaと12のMgからの特性X線の強度は特に低いことが分かった。

今後の展望と考察

試作したヘリウム置換計測チャンバーを使用すると通常では計測が難しいNaとMgを含む軽元素の同定が、極めて短時間できることが分かった。特にNaとMgは陶磁器原料として主要な原子であるので、この二つの元素の同定ができることが明らかになったことは喜ばしいことである。

今後軽元素の同定の精度を高めるために今回計測したパスにおける特性X線吸収について検討した。結果を図6に示す。

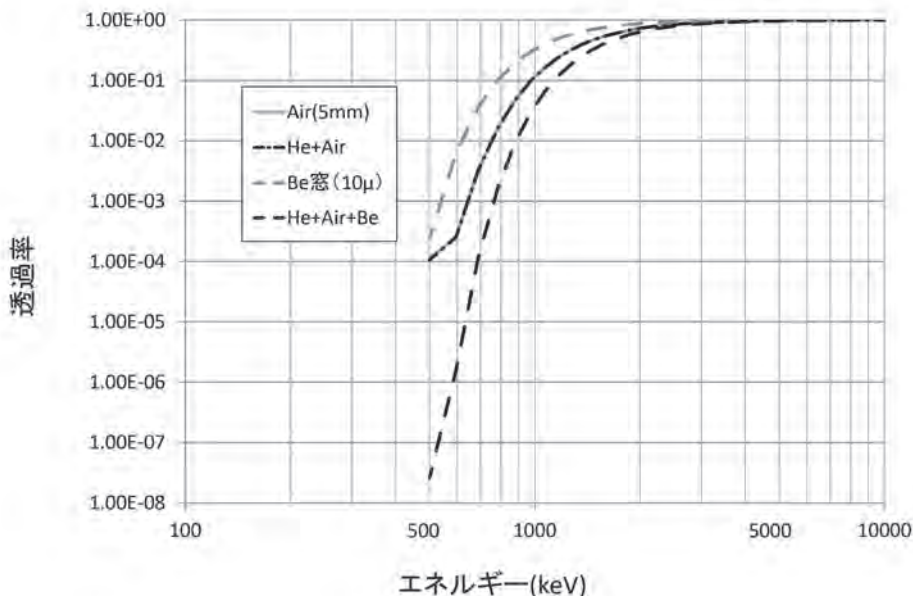


図6 He:100mm+大気:5mm+Be窓のX線透過率、試料表面測定点と特性X線検出器の厚み10 μ mのBe(ベリリウム)窓の間にHe(ヘリウム)が100mm、空気層が5mm存在した場合のX線透過率の計算値、横軸は特性エネルギーをkeV単位で示す。縦軸は対数目盛である。Heに比べて空気透過率は特性X線エネルギーが1000keV以下では、エネルギー低下とともに急激に透過率が減少することが分かる。

Na と Mg の特性 X 線は約 1 KeV であり、図 6 のはるか左側に位置するもので、この図から直ちに推論できるものではないが、傾向としてヘリウムの X 線吸収は空気よりはるかに小さいことが分かる。今回試作した計測チャンバーを使って、Na と Mg の特性蛍光の精度を一層高めるためには検出器 SDD 前面の空気層を極限まで薄くすることが効果的であることが分かった。

試作した計測チャンバーは真空引きをする必要がないので大型化は容易である。今後、皿や椀状のやや大きな陶磁器の非破壊検査は、チャンバーの大型化によって可能なことが判明した。

謝辞

報告者は東京藝術大学文化財保存科学専攻において陶磁器釉薬顔料成分の研究を 3 年間にわたって行ったことがある。使用した通常の蛍光 X 線分析装置は約 10 mm 以上の試料を挿入することが困難であり、バルク状の陶磁試料を切断粉碎することが必要であった。また小型の携帯型蛍光 X 線分析器によって成分元素の同定が行われているが、計測エネルギー範囲が限定されるため軽元素の測定が困難であり、強力な X 線源による軽元素の非破壊分析の機会を待ち望んでいた。

今回確立した手法によって、今までは非常に困難だった非破壊での大型文化財の軽元素蛍光 X 線分析精度が向上し、顔料の由来特定に寄与できることを望んでいる。

本研究において愛知県立芸術大学太田公典教授、あいちシンクロトロン光センター東博純氏はじめ多くの方々のご指導、支援をうけたことに感謝申し上げます。

本研究は JSPS 科研費 JP16K02320 の助成を受けた研究の一部です

参考文献

- 京都造形芸術大学 編『文化財のための保存科学入門』（角川書店、2002）
東博純、竹田美和「シンクロトロン光を利用した科学分析」（第 45 回東洋陶磁学会研究発表 5、2017）
Robert L. Pecsok [ほか]（荒木峻、鈴木繁喬 訳）『分析化学』（東京化学同人、1971）
高嶋廣夫『陶磁器釉の科学』（内田老鶴圃、1994）
社団法人窯業協会『窯業計測』（社団法人窯業協会、1972）

参考ホームページ

“「知の拠点あいち」あいちシンクロトロン光センター” <http://www.astf-kha.jp/synchrotron/>（アクセス日 2017 年 12 月 15 日）