

## 中性子イメージングによる純パラジウムおよびアルミニウム合金中の水素濃度解析

清水, 一行  
九州大学大学院工学研究院機械工学部門

林田, 洋寿  
総合科学研究機構中性子科学センター

Toda, Hiroyuki  
九州大学大学院工学研究院機械工学部門

甲斐, 哲也  
国立研究開発法人日本原子力研究開発機構J-PARC センター

他

<https://hdl.handle.net/2324/4355441>

---

出版情報 : Journal of the Japan Institute of Metals and Materials. 83 (11), pp.434-440, 2019-11-01. The Japan Institute of Metals and Materials

バージョン :

権利関係 : © 2019 The Japan Institute of Metals and Materials



# 中性子イメージングによる純パラジウムおよびアルミニウム合金中の水素濃度解析

清水一行<sup>1,\*</sup> 林田洋寿<sup>2</sup> 戸田裕之<sup>1</sup> 甲斐哲也<sup>3</sup> 松本吉弘<sup>2</sup>  
松本佳久<sup>4</sup>

<sup>1</sup>九州大学大学院工学研究院機械工学部門

<sup>2</sup>総合科学研究機構中性子科学センター

<sup>3</sup>国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 J-PARC センター

<sup>4</sup>大分工業高等専門学校機械工学科

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 83, No. 11 (2019), pp. 434-440

© 2019 The Japan Institute of Metals and Materials

## Neutron Imaging Analysis of Hydrogen Content in Pure Palladium and Aluminum Alloys

Kazuyuki Shimizu<sup>1,\*</sup>, Hirotoshi Hayashida<sup>2</sup>, Hiroyuki Toda<sup>1</sup>, Tetsuya Kai<sup>3</sup>, Yoshihiro Matsumoto<sup>2</sup> and Yoshihisa Matsumoto<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka 819-0395

<sup>2</sup>Neutron Science and Technology Center, Comprehensive Research Organization for Science and Society, Naka-gun, Ibaraki 319-1106

<sup>3</sup>J-PARC Center, Japan Atomic Energy Agency, Naka-gun, Ibaraki 319-1195

<sup>4</sup>Department of Mechanical Engineering, National Institute of Technology, Oita College, Oita 870-0152

The visualization of hydrogen distribution in materials is important to understand hydrogen embrittlement behavior. Neutron imaging experiment was carried out in order to visualize the distribution of solute hydrogen in an Al-10.1%Zn-1.2%Mg alloy and a pure palladium after hydrogen charging. Changes in the contrast of neutron transmission images caused by hydrogen were clearly observed in a palladium. In the wavelength range of 2-3 Å and 5-13.5 Å, the mean neutron transmission around the center of a hydrogen-charged palladium were 0.692 and 0.511, respectively. The hydrogen content in a palladium was estimated to be 10.8 mol% from the measured neutron transmission. In this study, it has been demonstrated that hydrogen content can be analyzed even in non-monochromatic neutron imaging by considering the wavelength dependence of neutron intensity, and the effects of incoherent scattering and of Bragg-edge on transmission. On the other hand, hydrogen could not be observed from the neutron transmission image in Al-Zn-Mg alloys. This was due to the low hydrogen content, which was mass ppm level even after hydrogen charging, and statistical precision was not sufficient to discuss the amount of hydrogen of the mass ppm order. [doi:10.2320/jinstmet.J2019016]

(Received April 16, 2019; Accepted August 26, 2019; Published October 4, 2019)

**Keywords:** neutron imaging, visualization of hydrogen, hydrogen, pure palladium, aluminum-zinc-magnesium alloy

## 1. 緒 言

高強度 Al-Zn-Mg 系合金の開発において、水素脆化の克服が課題となっている。Al-Zn-Mg 系合金は、湿潤環境下で水素脆化を示すことが報告されており、歪み速度の低下によってその脆化傾向は高まる<sup>1,2)</sup>。この歪み速度依存性は、変形中に塑性域ないしは亀裂先端に水素が集積し、その挙動が時間に依存するために発現すると考えられている<sup>3)</sup>。換言すれば、水素脆化には、応力下での局所的な水素集積が深く関与していると言える。

水素脆化のメカニズム解明のためには、集積した水素の可視化が必要とされる。しかしながら、水素は mass ppm オーダーという微量の濃度で脆化をもたらすため、その直接可視

化は極めて困難である。透過電子顕微鏡や 3 次元アトムプローブを用いて、水素を直接観察した報告がなされているが<sup>4,5)</sup>、これらの手法はバルク試料には適用できない。バルク試料中の水素を可視化する手法として、アルミニウム合金では水素マイクロプリント法や銀デコレーション法が用いられる<sup>6-10)</sup>。これらは水素の間接的な可視化手法であるが、材料試験と組み合わせた計測によって、試料表面のすべり線<sup>7)</sup>、粒界<sup>8)</sup>、粒子<sup>9)</sup>からの水素を検出した実績が報告されている。これは、変形中に水素が特定のサイトに集積することを意味している。ただし、検出された水素は変形・破壊後に表面に放出された水素であり、それが水素脆性挙動にどのように関与したかは必ずしも明確になっていない。

変形中の水素集積が水素脆化をもたらすという知見は、古くから認識されている。例えば、Sofronis らは、数値シミュレーションより、鉄鋼材料の亀裂先端で水素濃度が 80 倍以上に濃化すること<sup>11)</sup>、Oriani らは、水素環境下では、亀裂先

\* Corresponding author, E-mail: kshimizu@mech.kyushu-u.ac.jp

端で水素濃度が  $10^2$ – $10^4$  倍に達することを熱力学的平衡に基づき計算し、報告している<sup>12)</sup>。これらの報告は、各々の実験結果と整合する計算結果を示しているが、実際に水素集積が可視化されてはいない。

変形破壊挙動に伴う材料内部の水素集積の定量的な評価が期待できる手法として、中性子イメージングが挙げられる。中性子は X 線とは異なり、原子核と相互作用する<sup>13,14)</sup>。そのため、元素ごとに断面積が大きく異なり、質量減衰係数は原子番号に対して一定の傾向をもたない<sup>13)</sup>。中性子に対する水素の質量減衰係数は、アルミニウムと比較して 3 衍程度高い<sup>13)</sup>。そのため、中性子イメージングでは材料内部の水素分布の可視化が期待できる。さらに、X 線トモグラフィーで行われているように、材料試験と組み合わせることで変形破壊に伴う水素局所集積の 3D/4D 觀察が期待される<sup>15,16)</sup>。ただし、現在の中性子イメージングで到達可能な空間分解能は約 10 μm であり<sup>17)</sup>、これよりも小さい水素集積領域および材料のミクロ組織評価の実現には、更なる高空間分解能化が必要である。今後の中性子イメージングの水素可視化への展開を見据え、本研究ではまず材料中の水素を観測することを目的とし、中性子ラジオグラフィー実験を行った。加えて、透過画像から得られる中性子透過率から、水素濃度の評価を試みた。中性子ラジオグラフィーによる水素濃度の定量評価はこれまでに報告されているが<sup>18–20)</sup>、いずれも Lambert-Beer の法則において、中性子波長を单一とみなして全断面積を計算し、水素濃度を算出している。全断面積および中性子強度の減衰は、中性子波長に依存する。そのため、非単色中性子ビームを用いたイメージングでは、波長依存性を考慮して全断面積を算出した方が、解析精度は向上すると考えられる。本研究では、この波長依存性を考慮し、水素濃度の解析を実施した。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料

試料には、Al-Zn-Mg 合金(Al-10.1Zn-1.2Mg, mass%)と純パラジウム(純度 99.95 mass%)を用いた。Al-Zn-Mg 合金には、鋳造後に 773 K-24 h の均質化焼鈍を行い、圧下率 50% の熱間圧延をした。次いで、773 K-2 h 保持後に氷水中に焼入れする溶体化処理を施し、直ちに 393 K-40 h および 453 K-7 h の人工時効を施した。また、純パラジウムは受け入れまでの状態で用いた。

その後、Al-Zn-Mg 合金および純パラジウムに水素チャージを行った。Al-Zn-Mg 合金の水素チャージには放電加工を用いた。水中での放電加工により、チャージされる水素濃度が 0.14–6.97 mass ppm に増加することが報告されている<sup>21)</sup>。まず、Al-Zn-Mg 合金を 12 mm × 4 mm × 0.8 mm の板状に加工し、水素のチャージ量を増加させるために 12 mm × 4 mm の板面の両面をそれぞれ約 10 μm ずつ 10 回放電加工し、最終的に 12 mm × 4 mm × 0.6 mm となるように加工した。その際、放電加工によりチャージされた水素を試料内部へ拡散させるため、放電加工の間隔を 5–8 h とした。合計 6 枚の試料を作製し、1 枚は水素濃度を計測するために昇温脱離分析を

行い、残りの 5 枚は積層することで 12 mm × 4 mm × 3 mm の角柱形状として、中性子イメージング用の試料とした。ここで、昇温脱離分析の開始時刻は中性子イメージングのそれと同じになるよう調整した。水素の昇温脱離分析には、ガスクロマトグラフィー型昇温脱離分析装置 PDHA-1000 (NISSHA エフアイエス(株)製)を使用し、昇温速度は 1.5 K/min とした。純パラジウムでは、まず、試料を 12 mm × 4 mm × 3 mm の角柱形状に機械加工した。その後、温度 673 K で水素ガス圧 4 MPa の高温水素環境に曝露することにより、水素をチャージした。水素ガス圧が安定するまで保持し、安定後さらに 30 min 保持させて室温まで冷却し、水素ガス圧を大気圧に低下させた後に装置から試料を取り出した。パラジウムの水素圧力-組成-等温線によれば、この条件でのパラジウム中の平衡水素濃度は、10 mol% 程度である<sup>22)</sup>。

### 2.2 中性子イメージング

中性子イメージング実験は、J-PARC MLF(Japan Proton Accelerator Research Complex, Materials and Life Science Experimental Facility)内に設置された中性子イメージング装置 BL22 RADEN で実施した<sup>23)</sup>。実験体系図を Fig. 1 に示す。検出器には、厚さ 50 μm の  $^{6}\text{LiF} \cdot \text{ZnS}$  がアルミニウム板に塗布されたシンチレータ、および 2048 × 2048 pixel の CCD カメラを用いた。試料を透過した中性子はシンチレータによって光に変換され、ミラーで反射された後、CCD カメラで観測される。CCD カメラは遮光暗箱内に設置されているため、シンチレータによって変換された光のみが観測され、中性子ラジオグラフィー像が取得される。本実験での観察視野は 30 mm × 30 mm、画素サイズは 14.6 μm/pixel であった。Fig. 1 に示すようにシンチレータが塗布されたアルミニウム板の外側に 4 つの試料をテープで固定して配置した。

水素原子の中性子に対する全断面積値は中性子波長に依存して変化する。そこで本実験では波長帯による水素検出感度の比較のために 2–3 Å および 5–13.5 Å の 2 種類の波長帯において、それぞれ中性子ラジオグラフィー測定を実施した。露光時間は、それぞれの波長範囲の積分強度を考慮して短波長側 2–3 Å では 10 min および長波長側 5–13.5 Å では 20 min

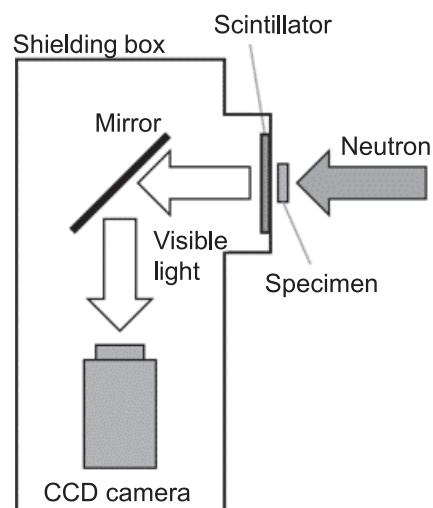


Fig. 1 Schematic of neutron imaging configuration.

とした(中性子強度の波長依存性については後述する)。両者とも 12 回の透過像撮影を行い、撮影中にビーム強度が安定していた透過像を平均し、1 枚の透過像として取り扱った。中性子透過率を計算するために、ダイレクトビーム像および CCD カメラの暗電流像も取得した。暗電流はバックグラウンドとして各画像に蓄積されるため、試料透過像およびダイレクトビーム像のそれぞれから暗電流の差を取ることで除去した。暗電流の差を取った試料透過像を、暗電流の差を取ったダイレクトビーム像で除算することで透過率画像を得た。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 中性子透過画像の取得

Fig. 2 は、式(1)に従って得た試料 4 つの中性子透過率画像であり、Fig. 2(a), (b) はそれぞれ波長範囲 2-3 Å, 5-13.5 Å の透過率画像である。波長範囲 2-3 Å および 5-13.5 Å の両者で、水素をチャージしたパラジウムでは試料中央部のコントラストが暗くなっているが、水素をチャージしていないパラジウムでは、試料全体で比較的均一なコントラストであった。一方で Al-Zn-Mg 合金では、水素濃度がパラジウムほど高くはないため、画像から定性的にコントラストを評価できなかった。

Fig. 2 の破線で示した領域から Y 方向を平均した X 方向の中性子透過率のプロファイルを取得した。Fig. 3 にパラジウムの中性子透過率のプロファイルを示す。Fig. 3 は試料のない領域における中性子透過率が 1 になるよう補正されている。Table 1 に示すように、試料中央部の平均中性子透過率は、波長範囲 2-3 Å および 5-13.5 Å で、水素をチャージなしのパラジウムでそれぞれ 0.767 および 0.602、水素をチャージありのパラジウムでそれぞれ 0.692 および 0.511 であ

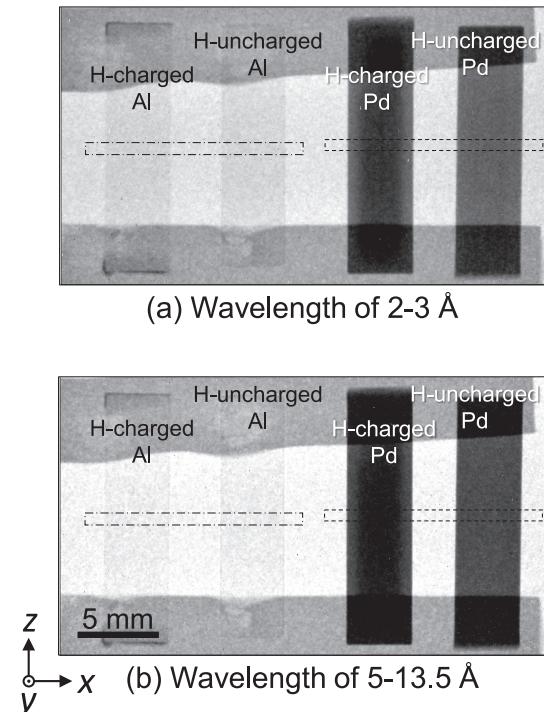


Fig. 2 Neutron transmission images captured at the wavelength range of (a) 2-3 Å and (b) 5-13.5 Å.

あった。

#### 3.2 水素定量評価方法の検証

水素チャージの有無により明瞭にコントラストの変化が観察されたパラジウムにおいて、コントラストの変化が水素に起因するものであるか否かを調査するための評価方法の検証を行った。中性子透過率  $T_r$  は、入射中性子強度  $I_0(\lambda)$  と透過中性子強度  $I(\lambda)$  により、次式で記述される<sup>24)</sup>。

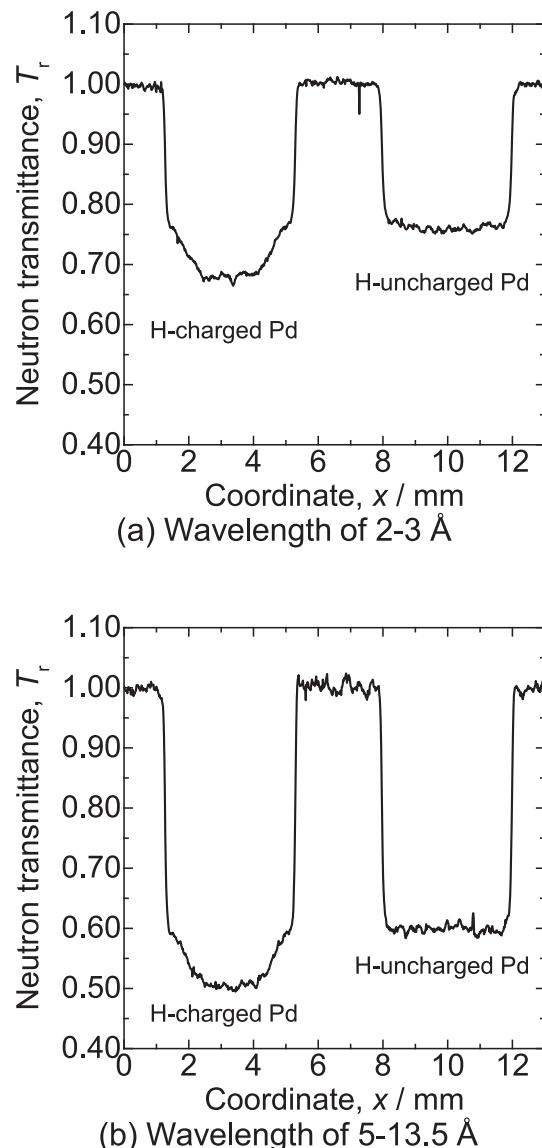


Fig. 3 Neutron transmission profiles of H-charged and H-uncharged palladium measured from the region surrounded by broken line in Fig. 2.

Table 1 Mean neutron transmittance,  $T_r$ , measured in H-uncharged and H-charged Pd. The wavelength ranges of neutron used were tuned to 2-3 Å and 5-13.5 Å.

	neutron transmittance, $T_r$ 2-3 Å	neutron transmittance, $T_r$ 5-13.5 Å
H-uncharged Pd	0.767	0.602
H-charged Pd	0.692	0.511

$$T_r = \frac{\int I(\lambda) d\lambda}{\int I_0(\lambda) d\lambda} = \frac{\int I_0(\lambda) \exp\left(-\sum_i \frac{\rho^i N_A}{M^i} \sigma_{tot}^i(\lambda) t^i\right) d\lambda}{\int I_0(\lambda) d\lambda} \quad (1)$$

ここで、 $\lambda$ は中性子の波長、 $\rho$ は密度、 $N_A$ はアボガドロ数、 $M$ は原子量、 $\sigma_{tot}$ は全断面積、 $t$ は透過距離であり、添字の*i*は中性子を散乱する各元素、すなわち試料(パラジウムなし Al-Zn-Mg 合金)、水素、およびシンチレータを担持しているアルミニウム板である。式(1)からわかるように、全断面積と入射中性子強度は波長の関数となっている。

本研究で用いた中性子ビームは単色ではなく波長範囲を有するため、まず、全断面積と入射中性子強度の波長依存性を調査した。Fig. 4 に nGEM 検出器で計測された入射中性子強度の波長依存性を示す(本実験で用いた CCD カメラは波長分解して中性子強度を観測する機能を備えていないため、nGEM 検出器で観測した中性子強度を使用した)<sup>25,26</sup>。ここで、破線で示す 6.5 Å よりも長波長の領域は、計測データの多項式フィッティングによる外挿値である。Fig. 4 から波長範囲 2-3 Å および 5-13.5 Å それぞれの入射中性子強度  $I_0(\lambda)$  を 0.05 Å 刻みで取得し、透過率評価の計算に用いた。

次に、中性子透過率の評価のために核データライブラリー JENDL<sup>27</sup>から <sup>27</sup>Al, Pd, および <sup>1</sup>H の全断面積  $\sigma_{tot}$ 、および弾性散乱断面積  $\sigma_{elastic}$  を取得した。吸収断面積  $\sigma_{abs}$  は JENDL に記述されていなかったため、 $\sigma_{abs} = \sigma_{tot} - \sigma_{elastic}$  として算出した。これらの値を Fig. 5 に示す。Pd については、6 種類の安定同位体が存在するため、自然存在比による重み付けから算出した値を示した。入射中性子強度と同様に、Fig. 5 から 0.05 Å 刻みで各元素の全断面積  $\sigma_{tot}$ 、吸収断面積  $\sigma_{abs}$ 、および散乱断面積  $\sigma_{elastic}$  を取得し、透過率評価の計算に用いた。

JENDL から得た各元素の理論計算値の断面積値および、本実験で使用した CCD カメラ型検出器とは別の nGEM 検出器で取得した  $I_0(\lambda)$  を入射中性子強度として用いる定量評価が妥当であるかを検証するために、まず水素チャージなしのパラジウムの透過率を評価した。Table 1 に示した透過率の値は、実際には厚さ 1 mm のシンチレータのアルミ板も含んだ透過率の値であるため、次式を用いて評価した。

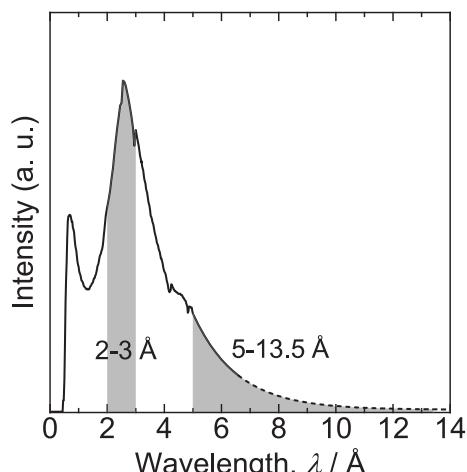


Fig. 4 Wavelength spectrum of direct neutron beam at BL22 in J-PARC measured from nGEM detector.

$$T_r = \frac{\int I_0(\lambda) \exp\left(-\frac{\rho^{Pd} N_A}{M^{Pd}} \sigma_{tot}^{Pd}(\lambda) t^{Pd} - \frac{\rho^{Al} N_A}{M^{Al}} \sigma_{tot}^{Al}(\lambda) t^{Al}\right) d\lambda}{\int I_0(\lambda) d\lambda} \quad (2)$$

ここで、 $\rho^{Pd}$  および  $\rho^{Al}$  は、それぞれパラジウムとアルミニウムの密度、 $M^{Pd}$  および  $M^{Al}$  は、それぞれパラジウムとアルミニウムの原子量である。入射中性子強度  $I_0(\lambda)$ 、およびパラジウムとアルミニウムの全断面積はそれぞれ Fig. 4, Fig. 5 から得た値を使用した。アルミニウムの厚みを  $t^{Al} = 1$  mm とし、また中性子透過率  $T_r$  には Table 1 に示した数値を用い、式(2)から  $t^{Pd}$  を求めた。その結果、波長範囲 2-3 Å では  $t^{Pd} = 4.093$  mm、波長範囲 5-13.5 Å では  $t^{Pd} = 2.846$  mm の値を得た。実試料の加工厚み 3 mm に対して、波長範囲 5-13.5 Å の結果は近い値を示しているが、波長範囲 2-3 Å の結果は明らかに異なる値を示した。この要因としてパラジウムの格子面によるブレッカ散乱の影響が考えられる。ブレッカ条件を満たした波長の中性子はある角度に散乱されるため、その分透過中性子強度は減少する。また、ブレッカ条件  $2d_{hkl} \sin\theta = \lambda$ において( $h, k, l$  はミラー指数)、 $\sin\theta = 1$ となる後方散乱条件を満たすとき、透過スペクトルにおいて  $\lambda = 2d_{hkl}$  の位置にブレッカエッジと呼ばれる特徴的なエッジが観測される<sup>28</sup>。そこで本実験で選択した波長範囲 2-3 Å および 5-13.5 Å において、ブレッカエッジの影響が含まれているか否かを検討した。

パラジウムの結晶構造が面心立方構造であることと格子定数が 3.8898 Å であることから、格子面 {111} のブレッカエッジ位置は  $\lambda = 2d_{111} = 4.4915$  Å と計算される。面心立方構造の

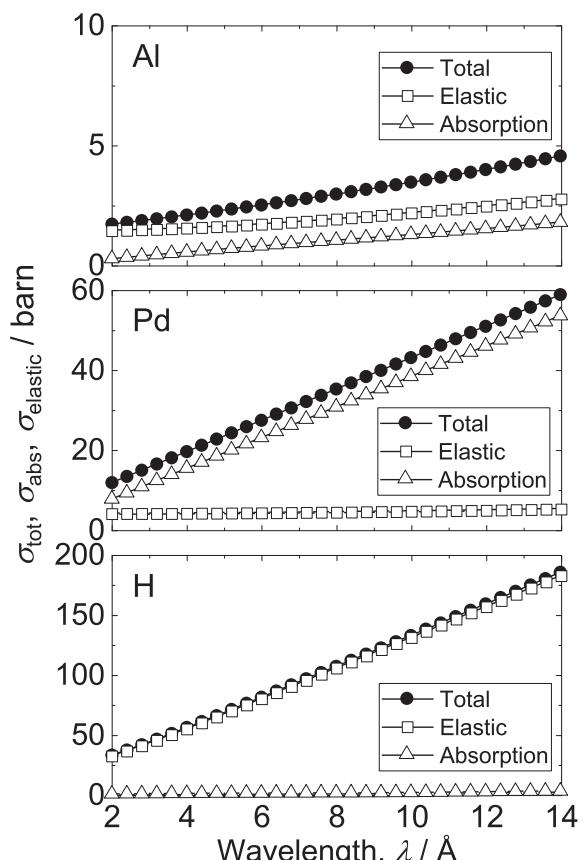


Fig. 5 Changes in total cross-section, elastic cross-section, and absorption cross-section in Al, Pd, and H as a function of wavelength.

消滅則から、{111}面は面間隔が最小の格子面であるため、約4.5 Åより長波長側にはパラジウムに起因するプラグエッジは存在しないことを意味する。一方、{111}面よりも面間隔が長い格子面{200}, {220}, {311}, {222}, {400}, …に対応するプラグエッジ位置はそれぞれ $2d_{200} = 3.8898 \text{ Å}$ ,  $2d_{220} = 2.7505 \text{ Å}$ ,  $2d_{311} = 2.3456 \text{ Å}$ ,  $2d_{222} = 2.2457 \text{ Å}$ ,  $2d_{400} = 1.9449 \text{ Å}$ となり、波長範囲2–3 Åにはパラジウムに起因する3つのプラグエッジ({220}面, {311}面, {222}面)が含まれている。式(2)ではプラグエッジの効果は考慮されていないため、パラジウムの厚み $t^{\text{Pd}}$ が実試料よりも厚く見積もられた要因と考えられる。本実験で取得した画像は、波長範囲2–3 Åおよび5–13.5 Åを積分した画像であり、プラグエッジを考慮に入れた中性子透過強度の定量的な評価は困難である。そのため以後の定量評価ではプラグエッジの影響がない波長範囲5–13.5 Åのデータを使用することとした。波長範囲5–13.5 Åの透過率画像から得たパラジウムの厚みが実試料に近い値であることから、JENDLから得た断面積データとnGEM検出器で取得した $I_0(\lambda)$ を用いた式(2)による評価方法は妥当であると判断した。

### 3.3 中性子透過率に基づく水素濃度解析

次に水素チャージありのパラジウムにおいて、水素の量を評価することを試みた。式(2)に対して次式に示すように水素の寄与を考慮した。

$$T_r = \frac{\int I_0(\lambda) \exp\left(-\frac{\rho^{\text{Pd}} N_A}{M^{\text{Pd}}} \sigma_{\text{tot}}^{\text{Pd}}(\lambda) t^{\text{Pd}} - \frac{\rho^{\text{Al}} N_A}{M^{\text{Al}}} \sigma_{\text{tot}}^{\text{Al}}(\lambda) t^{\text{Al}} - \frac{\rho^{\text{H}} N_A}{M^{\text{H}}} \sigma_{\text{tot}}^{\text{H}}(\lambda) t^{\text{H}}\right) d\lambda}{\int I_0(\lambda) d\lambda} \quad (3)$$

ここで、水素による中性子の散乱は非干渉性散乱が主であり、立体角 $4\pi \text{ sr}$ に一様に散乱されるが、一様に散乱された成分の一部は検出器で検出されることとなる。換言すると、水素を含んだパラジウムにおいて計測される透過中性子強度には、水素による散乱中性子強度の一部が含まれる。そこで式(3)に対して、検出器で検出される非干渉性散乱成分の項を次式に示すように追加した。

$$T_r = \frac{\int I_0(\lambda) \exp\left(-\frac{\rho^{\text{Pd}} N_A}{M^{\text{Pd}}} \sigma_{\text{tot}}^{\text{Pd}}(\lambda) t^{\text{Pd}} - \frac{\rho^{\text{Al}} N_A}{M^{\text{Al}}} \sigma_{\text{tot}}^{\text{Al}}(\lambda) t^{\text{Al}} - \frac{\rho^{\text{H}} N_A}{M^{\text{H}}} \sigma_{\text{tot}}^{\text{H}}(\lambda) t^{\text{H}} + I_{\text{scatt}}^{\text{H}} \times \frac{\Omega}{4\pi}\right) d\lambda}{\int I_0(\lambda) d\lambda} \quad (4)$$

ここで、 $I_{\text{scatt}}^{\text{H}}$ は水素による散乱中性子強度であり、次のように定義した。パラジウムの全断面積、アルミニウムの全断面積および、水素の吸収断面積により算出した透過中性子強度から、パラジウムの全断面積、アルミニウムの全断面積および、水素の全断面積により算出した透過中性子強度の差を取った値として、 $I_{\text{scatt}}^{\text{H}}$ を式(5)から算出した。

$$\begin{aligned} I_{\text{scatt}}^{\text{H}} &= \\ &\int I_0(\lambda) \exp\left(-\frac{\rho^{\text{Pd}} N_A}{M^{\text{Pd}}} \sigma_{\text{tot}}^{\text{Pd}}(\lambda) t^{\text{Pd}} - \frac{\rho^{\text{Al}} N_A}{M^{\text{Al}}} \sigma_{\text{tot}}^{\text{Al}}(\lambda) t^{\text{Al}} + \frac{\rho^{\text{H}} N_A}{M^{\text{H}}} \sigma_{\text{abs}}^{\text{H}}(\lambda) t^{\text{H}}\right) d\lambda \quad (5) \\ &- \int I_0(\lambda) \exp\left(-\frac{\rho^{\text{Pd}} N_A}{M^{\text{Pd}}} \sigma_{\text{tot}}^{\text{Pd}}(\lambda) t^{\text{Pd}} - \frac{\rho^{\text{Al}} N_A}{M^{\text{Al}}} \sigma_{\text{tot}}^{\text{Al}}(\lambda) t^{\text{Al}} + \frac{\rho^{\text{H}} N_A}{M^{\text{H}}} \sigma_{\text{tot}}^{\text{H}}(\lambda) t^{\text{H}}\right) d\lambda \end{aligned}$$

また、式(4)の $\Omega$ は、検出器上的一点から水素を見込む立体角であり、非干渉性散乱強度 $I_{\text{scatt}}^{\text{H}}$ に $\Omega/4\pi$ を掛けることで立体角 $4\pi \text{ sr}$ に一様に散乱した成分のうち、検出器で検出される散乱強度成分が見積もられる。本実験での試料配置は前述の通り、 $12 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ のパラジウムを、シンチレータを担持するアルミニウム板に張り付けた配置である。水素はパラジウム内に平均的に分布していると仮定し、水素

とシンチレータの平均距離を、試料中心からシンチレータまでの距離として扱った。試料の厚みが3 mmであるため、その半分の1.5 mmとシンチレータを担持するアルミニウムの厚み1 mmの和2.5 mmを水素とシンチレータの平均距離とした。また、検出器が見込む水素の面積は $12 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ であるため、これらの幾何学的配置から立体角 $\Omega$ は $2.458 \text{ sr}$ と算出され、検出器で検出される非干渉性散乱成分の割合 $\Omega/4\pi$ は0.196と算出された。すなわち、本実験のセットアップでは、水素による非干渉性散乱成分の19.6%が透過中性子強度に含まれて検出されることになる。

波長範囲5–13.5 Åで計測された水素チャージありのパラジウムの透過率( $T_r = 0.511$ )を用い、式(4)、式(5)からパラジウム中の水素の密度 $\rho^{\text{H}}$ を求めた。このとき、水素は厚さ2.846 mmのパラジウム中に平均的に存在していると仮定し、水素の厚み $t^{\text{H}}$ はパラジウムの厚み $t^{\text{Pd}}$ と同様として計算を行った( $t^{\text{H}} = t^{\text{Pd}} = 2.846 \text{ mm}$ )。この結果、水素の密度は $\rho^{\text{H}} = 1.38 \times 10^{-2} \text{ g/cm}^3$ と算出された。更にこの値から水素原子濃度を求めた結果、材料内部の平均水素原子濃度は10.8 mol%と算出された。このように、中性子イメージングによって得られた水素チャージあり/なしのパラジウムにおける、中性子透過率のコントラスト差は材料中の水素に起因するものであり、パラジウム中の水素を可視化できたと結論付けられる。非単色中性子ビームを光源に用いたイメージングであっても、中性子強度分布の波長依存性、非干渉性散乱、およびプラグエッジの影響を除外することにより、水素濃度の解析が可能であることが分かった。

ところで、Fig. 3(b)の中性子透過率の計測結果から、パラジウムの試料端部で計測された水素濃度は、試料内部よりも大幅に低下していたといえる。この理由としては、水素をチャージしてから中性子イメージング実験までの期間における水素の脱離が考えられる。Pd-H2元系状態図によれば、パラジウムは10 mol%の水素濃度では室温で水素化物を形成せず、結晶構造が同じで組成が異なる $\alpha$ 相と $\alpha'$ 相に分解される<sup>29,30)</sup>。加えて、大気中で表面に酸化物層を形成しないため、水素の放出に対する障壁が非常に低い<sup>29)</sup>。大気中の水素濃度は0.5 vol ppm程度であり<sup>31)</sup>、試料表面/大気における水素濃度勾配は高く、室温で水素が放出されることは十分に考えられる。事実、Fig. 3の水素チャージしたパラジウムの試料両端部における中性子透過率は、水素チャージしていないパラジウムのそれと同等であった。この水素の脱離は、Fig. 2およびFig. 3(b)のx方向だけでなくy方向においても生じていると考えられる。結果として、パラジウム中の平均水素濃度は、水素チャージ条件下の平衡水素濃度(10 mol%)よりも低下していたと考えられる。この表面からの水素脱離の影響は、式(4)の水素濃度の解析に反映されていない。したがって、解析された水素濃度(10.8 mol%)は実際の水素濃度よりも過大だと評価される。解析された水素濃度の精度を評価するため、中性子イメージング後に、パラジウム中の水素濃度を高温真空中で脱離させて計測することが望ましかったが、それは中性子によるパラジウムの放射化を理由にして、困難であった。この点は、今後の課題としたい。

Al-Zn-Mg合金でもパラジウムと同様に、中性子透過率か

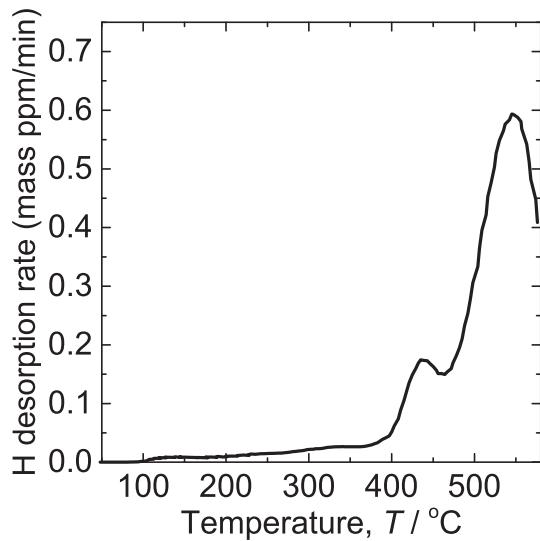


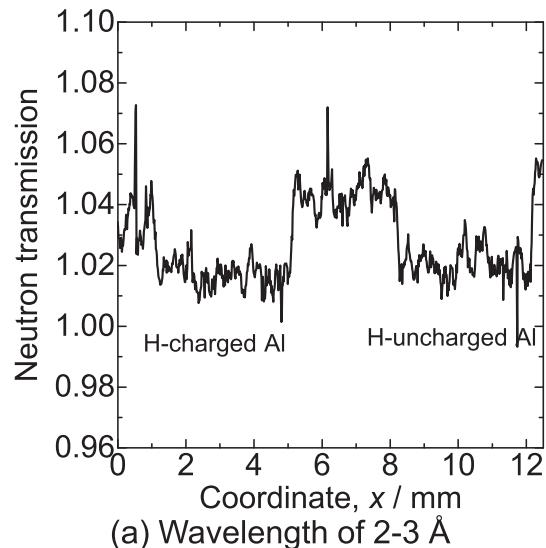
Fig. 6 Hydrogen desorption curve obtained from a hydrogen-charged Al-Zn-Mg alloy.

ら水素濃度の計測を試みた。まず、Fig. 6 に水素チャージ後の Al-Zn-Mg 合金の昇温脱離分析結果を示す。積算水素濃度は、40.3 mass ppm(0.108 mol%)であり、複数回の放電加工を行うことにより、過去に報告された放電加工後の水素濃度以上に水素がチャージされていた<sup>21,32)</sup>。

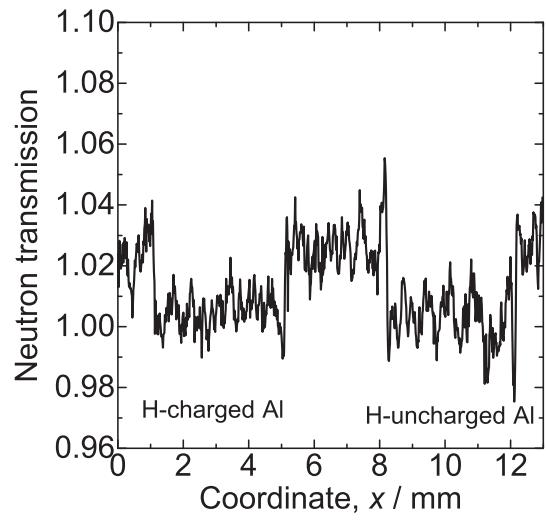
Fig. 2 の一点鎖線の領域から求めた Al-Zn-Mg 合金の中性子透過率のプロファイルを Fig. 7 に示したが、本実験で得られた透過スペクトルからは、水素の有無の差を議論することは困難であると判断した。計算による見積もりでは、Al-Zn-Mg 合金において 50 mass ppm の水素濃度による透過率の変化は 0.2% 程度であったが、本実験で取得したデータの統計精度は 0.2% の差を議論するために十分ではなかった。Al-Zn-Mg 合金中の水素を中性子イメージングにより計測するためには、露光時間の増加による画像の統計精度の向上、および水素濃度の増加等、今後さらなる対策が必要であると考えられる。

#### 4. 結 言

金属中の水素を可視化するために、水素チャージした Al-10.1Zn-1.2Mg 合金およびパラジウムの中性子イメージング実験を J-PARC MLF の BL22 RADEN で実施した。パラジウムでは、チャージされた水素による中性子透過率のコントラストが得られ、試料中の水素が明瞭に可視化された。水素チャージされたパラジウム試料の中央部における平均中性子透過率は、波長範囲 2-3 Å および 5-13.5 Å で、それぞれ 0.692 および 0.511 であった。中性子強度分布の波長依存性、非干渉性散乱、およびブレッゲッジの影響を除外し、波長範囲 5-13.5 Å で計測された中性子透過率から水素濃度を解析した。解析された水素濃度は 10.8 mol% であったが、この濃度は過大評価であり、実際の水素濃度はこれよりも低いと定性的に評価された。このように、本研究では、非単色中性子ビームを用いたイメージングであっても、水素濃度を解析可能であることを示した。一方で、Al-Zn-Mg 合金では、中性子透過像から水素によるコントラストを観測できなかった。



(a) Wavelength of 2-3 Å



(b) Wavelength of 5-13.5 Å

Fig. 7 Neutron transmission profiles of H-charged and H-uncharged Al-Zn-Mg alloys measured from the region surrounded by one-dot chain line in Fig. 2.

これは、パラジウムと比較して水素チャージ後の水素濃度が低いことおよび統計精度が十分ではなかったことが要因であると考えられる。

本研究は、科学技術振興機構 研究成果展開事業 産学共創基礎基盤研究プログラム「ヘテロ構造制御」(JPMJSK1412)による成果である。中性子イメージングは、新利用者支援課題(課題番号 2017B0106)の採択課題であり、J-PARC 物質・生命科学実験施設の BL22 RADEN で実施された。

#### 文 献

- 1) S. Kuramoto, J. Okahana and M. Kanno: Mater. Trans. **42** (2001) 2140-2143.
- 2) S. Osaki, J. Ikeda, K. Kinoshita and Y. Sasaki: J. JILM **56** (2006) 721-727.
- 3) T. Chida, Y. Hagihara, E. Akiyama, K. Iwanaga, S. Takagi, M. Hayakawa, H. Ohishi, D. Hirakami and T. Tarui: ISIJ Int. **56** (2016) 1268-1275.

- 4) S.D. Findlay, T. Saito, N. Shibata, Y. Sato, J. Matsuda, K. Asano, E. Akiba, T. Hirayama and Y. Ikuhara: *Appl. Phys. Express* **3** (2010) 116603.
- 5) J. Takahashi, K. Kawakami, Y. Kobayashi and T. Tarui: *Scr. Mater.* **63** (2010) 261–264.
- 6) K. Ichitani, M. Kanno and S. Kuramoto: *ISIJ Int.* **43** (2003) 496–504.
- 7) K. Koyama, G. Itoh and M. Kanno: *J. Japan Inst. Metals* **62** (1998) 790–795.
- 8) K. Horikawa and K. Yoshida: *J. Japan Inst. Metals* **68** (2004) 1043–1046.
- 9) K. Horikawa, Y. Takahashi and H. Kobayashi: *J. JILM* **66** (2016) 84–89.
- 10) K. Koyama, G. Itoh and M. Kanno: *J. Japan Inst. Metals* **62** (1998) 742–747.
- 11) P. Sofronis and R.M. McMeeking: *J. Mech. Phys. Solids* **37** (1989) 317–350.
- 12) R.A. Oriani and P.H. Josephic: *Acta Metall.* **22** (1974) 1065–1074.
- 13) Y. Kiyanagi: *RADIOISOTOPES* **56** (2007) 211–217.
- 14) Y. Otake: *J. Surf. Sci. Soc. Jpn.* **33** (2012) 296–301.
- 15) H. Toda, M. Kobayashi, Y. Suzuki, A. Takeuchi and K. Uesugi: *KEN-BIKYO* **44** (2009) 199–205.
- 16) H. Toda, M. Kobayashi, Y. Suzuki, A. Takeuchi and K. Uesugi: *Journal of JSNDI* **58** (2009) 433–438.
- 17) Y. Kiyanagi *et al.*: *Phys. Procedia* **43** (2013) 92–99.
- 18) D.L. Jacobson, D.S. Hussey, E. Baltic, T.J. Udovic, J.J. Rush and R.C. Bowman Jr.: *Int. J. Hydrogen Energ.* **35** (2010) 12837–12845.
- 19) L. Gondek, N.B. Selvaraj, J. Czub, H. Figiel, D. Chapelle, N. Kardjilov, A. Hilger and I. Manke: *Int. J. Hydrogen Energ.* **36** (2011) 9751–9757.
- 20) B. Tsuchiya, R. Yasuda, M. Teshigawara, K. Konashi, S. Nagata, T. Shikama and M. Yamawaki: *J. Nucl. Mater.* **376** (2008) 60–65.
- 21) M.S. Bhuiyan, Y. Tada, H. Toda, S. Hang, K. Uesugi, A. Takeuchi, N. Sakaguchi and Y. Watanabe: *Int. J. Fract.* **200** (2016) 13–29.
- 22) V.N. Alimov, A.O. Busnyuk, M.E. Notkin, E.Y. Peredistov and A.I. Livshits: *J. Memb. Sci.* **481** (2015) 54–62.
- 23) T. Shinohara, T. Kai, K. Oikawa, M. Segawa, M. Harada, T. Nakatani, M. Ooi, K. Aizawa, H. Sato, T. Kamiyama, H. Yokota, T. Sera, K. Mochiki and Y. Kiyanagi: *J. Phys. Conf. Ser.* **746** (2016) 012007.
- 24) D. Mannes, L. Josic, E. Lehmann and P. Niemz: *Holzforschung* **63** (2009) 472–478.
- 25) S. Uno, T. Uchida, M. Sekimoto, T. Murakami, K. Miyama, M. Shoji, E. Nakano and T. Koike: *Phys. Procedia* **37** (2012) 600–605.
- 26) J.D. Parker *et al.*: *JPS Conf. Proc.* **22** (2018) 011022.
- 27) K. Shibata, O. Iwamoto, T. Nakagawa, N. Iwamoto, A. Ichihara, S. Kunieda, S. Chiba, K. Furutaka, N. Otuka, T. Ohsawa, T. Murata, H. Matsunobu, A. Zukeran, S. Kamada and J. Kataoka: *J. Nucl. Sci. Technol.* **48** (2011) 1–30.
- 28) H. Sato, T. Shinohara, R. Kiyanagi, K. Aizawa, M. Ooi, M. Harada, K. Oikawa, F. Maekawa, K. Iwase, T. Kamiyama and Y. Kiyanagi: *Phys. Procedia* **43** (2013) 186–195.
- 29) Y. Fukai, K. Tanaka and H. Uchida: *Suiso-to Kinzoku*, (Uchida Rokakuho Publishing, Tokyo, 1998) pp. 25–54.
- 30) E. Wicke, H. Brodowsky and H. Züchner: *Hydrogen in Metals II*, ed. by G. Alefeld and J. Völkl, (Springer, Berlin, Heidelberg, 1978) pp. 73–155.
- 31) D.H. Barnes, S.C. Wofsy, B.P. Fehlau, E.W. Gottlieb, J.W. Elkins, G.S. Dutton and P.C. Novelli: *J. Geophys. Res.* **108** (2003) 4197–4216.
- 32) K. Shimizu, H. Toda, H. Fujihara, K. Hirayama, K. Uesugi and A. Takeuchi: *Eng. Fract. Mech.* **216** (2019) 106503.