

## 中性子ラジオグラフィー・トモグラフィーによる純 パラジウム中の水素濃度解析

清水, 一行  
岩手大学理工学部物理・材料理工学科

戸田, 裕之  
九州大学大学院工学研究院機械工学部門

平山, 恭介  
九州大学大学院工学研究院機械工学部門

藤原, 比呂  
九州大学大学院工学府機械工学専攻

他

<https://hdl.handle.net/2324/4485350>

---

出版情報 : Journal of the Japan Institute of Metals and Materials. 84 (8), pp.270-275, 2020-08-01. The Japan Institute of Metals and Materials

バージョン :

権利関係 : © 2020 The Japan Institute of Metals and Materials



# 中性子ラジオグラフィー・トモグラフィーによる純パラジウム中の水素濃度解析

清水一行<sup>1,\*</sup> 戸田裕之<sup>2</sup> 平山恭介<sup>2</sup> 藤原比呂<sup>2</sup> 松本佳久<sup>3</sup>  
伊藤大介<sup>4</sup> 齊藤泰司<sup>4</sup> 鎌田康寛<sup>1</sup>

<sup>1</sup>岩手大学理工学部物理・材料理工学科

<sup>2</sup>九州大学大学院工学研究院機械工学部門

<sup>3</sup>大分工業高等専門学校機械工学科

<sup>4</sup>京都大学複合原子力科学研究所

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 84, No. 8 (2020), pp. 270–275

© 2020 The Japan Institute of Metals and Materials

## Analysis of Hydrogen Content in Pure Palladium via Neutron Radiography and Tomography

Kazuyuki Shimizu<sup>1,\*</sup>, Hiroyuki Toda<sup>2</sup>, Kyosuke Hirayama<sup>2</sup>, Hiro Fujihara<sup>2</sup>, Yoshihisa Matsumoto<sup>3</sup>, Daisuke Ito<sup>4</sup>, Yasushi Saito<sup>4</sup> and Yasuhiro Kamada<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Physical Science and Materials Engineering, Faculty of Science and Engineering, Iwate University, Morioka 020–8551

<sup>2</sup>Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka 819–0395

<sup>3</sup>Department of Mechanical Engineering, National Institute of Technology, Oita College, Oita 870–0152

<sup>4</sup>Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto University, Sennan-gun, Osaka 590–0494

Hydrogen in materials degrades mechanical properties, which is widely recognized as hydrogen embrittlement. To understand hydrogen embrittlement, it is necessary to clarify the accumulation behavior of hydrogen under stress. The neutron radiography and neutron tomography techniques are applied to examine whether hydrogen accumulation behavior can be visualized directly. Palladium specimens with and without hydrogen were prepared for the neutron imaging experiment under stress. Solute hydrogen has caused distinct contrast change in both the neutron radiography and neutron tomography. Hydrogen distribution at a notch-tip in a loaded specimen has not been visualized in the tomographic cross-sectional images. It can be inferred that this is fundamentally attributable to low spatial resolution of the present imaging set-up, and possibility to visualize hydrogen distribution due to loading is discussed. [doi:10.2320/jinstmet.J2020017]

(Received April 7, 2020; Accepted May 25, 2020; Published July 3, 2020)

**Keywords:** neutron radiography, neutron tomography, visualization of hydrogen, hydrogen, pure palladium

## 1. 緒 言

金属材料中の水素は、材料の力学特性を劣化させることが広く認識されている。この現象は、水素脆化と呼ばれ、鉄鋼材料<sup>1,2)</sup>、ニッケル基合金<sup>3,4)</sup>、チタン合金<sup>5,6)</sup>、アルミニウム合金<sup>7,8)</sup>などで活発に研究されている。Hydrogen-enhanced localized plasticity<sup>9)</sup>、hydrogen-enhanced decohesion<sup>10)</sup>、およびhydrogen-enhanced strain-induced vacancy<sup>11)</sup>といった様々な水素脆化メカニズムが今日までに提唱されているが、未だに統一的解釈はなされていない。しかし、材料中の欠陥やマイクロ組織への水素トラップ、およびそれに伴う水素の局在化が水素脆化の支配因子であるという点は、各メカニズムにおいて共通している。

水素脆化は、マクロには遅れ破壊・時期割れといった破壊挙動を呈する<sup>12,13)</sup>。これは、応力下において、材料中の水素が時間依存型で特定のサイトに集積し、破壊をもたらすこと

を意味している。実際、応力下での水素集積が銀粒子をプローブとした間接的可視化手法ではあるが報告されている<sup>14–18)</sup>。ただし、検出された水素は、表面から放出された水素であることに留意を要する。脆化をもたらす水素は、材料内部の水素である。放出された水素と材料内部の水素の振る舞いが一致するという確証はない。水素脆化の解明のためには、材料内部の水素分布を可視化し、およびその時間発展挙動を解明する必要がある。

我々は、金属中の水素集積評価法として、中性子イメージングに着目し、研究を進めてきた<sup>19)</sup>。中性子は水素に対する感度が高く、非破壊イメージングが可能のため、X線と同様に時間発展挙動の解析に好適である<sup>20–23)</sup>。既報では、中性子ラジオグラフィーにより、非単色中性子ビームであっても、画像のコントラストから水素濃度を定量分析する手法を確立させた<sup>19)</sup>。さらに、応力下での中性子トモグラフィーが実現すれば、材料内部の水素分布の時分割解析が可能になる。

本研究では、中性子ラジオグラフィー・トモグラフィーにより金属中の水素を可視化し、応力下での水素集積評価を試

\* Corresponding author, E-mail: ksmz@iwate-u.ac.jp

みた。水素濃度が異なる複数のパラジウム試料を準備し、ノッチを導入した。中性子トモグラフィーにより、水素濃度の解析が可能であることを実証し、応力下での水素集積評価の可能性を議論する。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料

試料には純パラジウム(純度 99.95 mass%)を用いた。純パラジウムを受け入れ後、真空中で 1173 K-1 h の熱処理を施し、再結晶組織とした。その後、試料の粒径を計測するため、エメリー紙にて機械研磨した後に王水を用いて化学研磨し、光学顕微鏡観察を行った。等軸粒組織であり、その平均粒径は 119  $\mu\text{m}$  であった。熱処理後の試料を Fig. 1 に示す試験片形状に機械加工した。ここで、ノッチの加工は、ワイヤーカット放電加工により行った。 $\phi 1.5$  の穴は、手動の引張試験機(後述)と試料を固定するピンの通し穴である。

中性子イメージング用試料として、水素濃度 0 at%, 10 at%, および 20 at% のパラジウム試料を準備した。以降、それぞれ、0%H, 10%H, および 20%H と呼ぶ。水素濃度は、高温水素曝露により調整した。まず、予備試験としてジベルツ型の装置を用いて実施した。Fig. 2 に示す純パラジウムの水素圧力-組成-等温線を参照し、10%H では、装置の試料セルにパラジウム試料を投入後、673 K-5 MPa で保持し、水素濃度 10% を維持するように、673 K-3.90 MPa, 623 K-2.30 MPa, 573 K-1.45 MPa, および 523 K-0.92 MPa と、温度と水素圧力を低下させて最終的に急冷した。20%H でも同様に、673 K-5 MPa に保持後、水素濃度 20% を維持するように、623 K-3.55 MPa, 573 K-2.01 MPa の各温度・水素圧力で保持後に急冷した。ここで、各温度における保持時間は 2 h とした。

試料中の水素濃度を計測するため、中性子イメージング終了後に、ガスクロマトグラフ型検出器(NISSHA エフアイエス(株), PDHA-1000)による昇温脱離分析(TDA)を行った。昇温速度を 1.5 K/min とし、流量 20 ml/min の Ar フロー中で計測した。

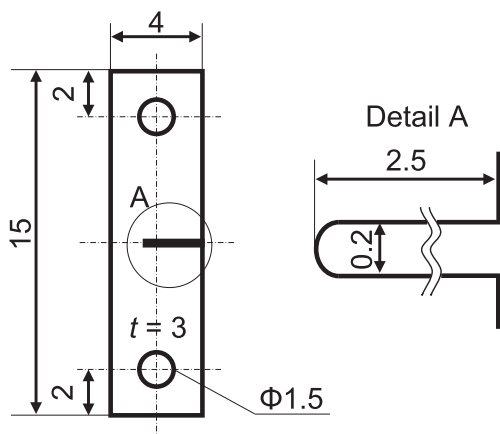


Fig. 1 Geometry of a specimen used for the neutron radiography and neutron tomography. A notch located in region A was introduced by the electrical discharge machining technique.

### 2.2 中性子ラジオグラフィー・トモグラフィー

中性子ラジオグラフィーは、京都大学複合原子力科学研究所の研究用原子炉(KUR)E-2 ポートで行った。その撮像系は、 ${}^6\text{LiF}:\text{ZnS}$  可視光変換コンバーター(厚さ 200  $\mu\text{m}$ )、検出器(冷却式 CCD カメラ)からなる<sup>24,25)</sup>。加えて、空間分解能の比較のため、 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Tb}$  可視光変換コンバーター(厚さ 20  $\mu\text{m}$ )を用いた観察も行った。露光時間は、研究炉の熱出力 1 MW において、5 min とした。中性子透過率を計測するため、パラジウム試料の中性子透過像に加え、暗電流像、ダイレクトビーム像を取得し、中性子ラジオグラフィー像が中性子透過率と対応するように画像処理した。得られた 2D 画像の画素サイズは、85.7  $\mu\text{m}$  であった。

中性子トモグラフィーも KUR の E-2 ポートで行った。撮像系には、ラジオグラフィーのそれにトモグラフィー観察用の回転ステージを加えた。露光時間は、研究炉の熱出力 1 MW では 5 min, 5 MW では 1 min とした。試料を  $1^\circ$  刻みで  $0-180^\circ$  回転させて中性子透過像を取得した。畳み込み逆投影法により、この 180 枚の中性子透過像を 3D 再構成した<sup>26)</sup>。得られた 3D 画像の画素サイズは、前述の 2D 画像同様に、85.7  $\mu\text{m}$  であった。再構成した生データは 16 bit 画像であるが、CT 値で  $0-3 \text{ cm}^{-1}$  が 0(黒)-255(白)のグレースケールになるように 8 bit 画像に規格化した。

手動引張試験機を作製し、Fig. 1 に示した試料に対して、引張負荷の前後で中性子トモグラフィーを行った。手動試験機は、試験機上部のボルトを回転させることにより、試料に単調引張が負荷される構造になっている。本実験では、試料に 0.5 mm の引張変位を与え、変位を保持してトモグラフィー観察を行った。

試料のノッチ先端の応力分布を解析するため、ANSYS 12 を用いて二次元弾塑性有限要素解析を行った。モデルは、Fig. 1 に示した試料形状に基づいて構築され、ノッチを境界として上下に軸対象とした。有限要素として、平面応力の 8 接点四角形要素を用い、総接点数を 9452 個とした。計算に

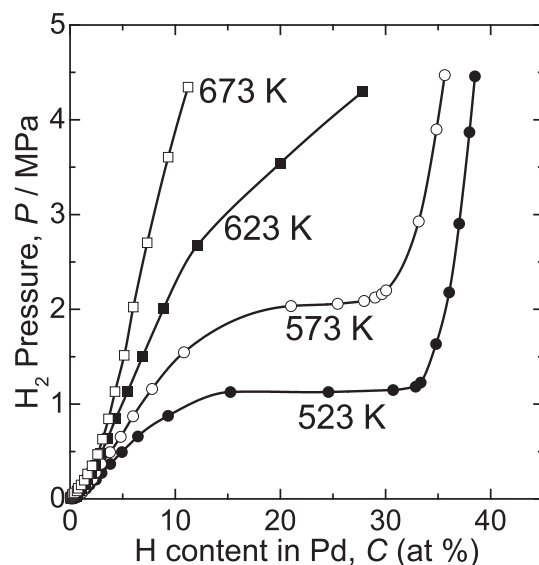


Fig. 2 Pressure-composition isotherms of hydrogen in pure palladium at different temperatures.

必要な純パラジウムの材料特性値および応力-歪関係は、文献を参照した<sup>27)</sup>。φ1.5 のピン穴において、上半面に等分布荷重を設定し、水平方向の変位を固定した。

### 3. 実験結果

#### 3.1 中性子ラジオグラフィー

0%H, 10%H, および 20%H の中性子透過像を Fig. 3(a) に示す。Fig. 3(a) の破線で囲った領域から取得した、水平方向の透過率プロファイルを Fig. 3(b) に示す。水素濃度の増加に伴って、試料中のグレー値が低くなる、すなわち中性子透過率が低下している様相が分かる。これは、水素によって中性子が散乱・吸収され、その強度が減弱されたためである。加えて、Fig. 3(a) の試料中のコントラストは均一であり、水素も均一に分布していると言える。

Fig. 4 に 20%H の TDA カーブを示す。Fig. 4 からわかるように単一ピークが計測され、そのピーク温度は 355 K であり、積算水素濃度は 1.9 at% であった。ここで重要な点は、294 K において 0.25 mass ppm/min の水素放出が計測されていることである。室温 (295 K) における水素放出は、Pd-23 at% Ag 合金の水素透過環境においても報告されており<sup>28)</sup>、試料内部の拡散反応律速であることが確認されている。TDA により、294 K で計測された水素が装置の炉心管内の残留水素でないことは、計測前に確認している。中性子イメージング実験の後、試料は放射化してしまうため、TDA は、実験終了から 29 日後に行われた。そのため、多くの水素が TDA

計測前の室温保管中に脱離しており、積算水素濃度が 1.9 at% まで低下したと考えられる。

#### 3.2 中性子トモグラフィー

Fig. 5(a) および Fig. 5(b) に、試料(0%H)と手動引張試験機の中性子ラジオグラフィー像および中性子トモグラフィ像の仮想断面(試料中央部)をそれぞれ示す。手動試験機の荷重フレームと固定具にはアルミニウム合金、それ以外には鉄鋼材料が用いられている。アルミニウムの中性子透過率が鉄よりも高いため、Fig. 5(a), Fig. 5(b) とも荷重フレームと固定具にコントラストの差が見られる。

Fig. 5(b) の A-A' の領域から取得した、CT 値のラインプロファイルとその一次導関数を Fig. 6 に示す。このラインプロファイルの一次導関数の半値幅(FHWM)は、トモグラフィ像の分解能として評価でき<sup>29)</sup>、本実験では約 400 μm であった。

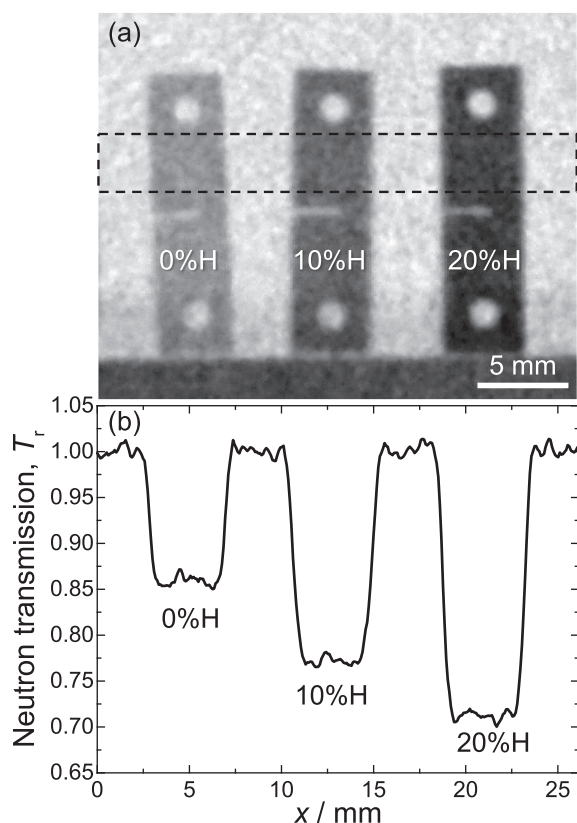


Fig. 3 (a) Neutron radiographs of palladium specimens with and without hydrogen. (b) the neutron transmission profile for the dashed box shown in (a).

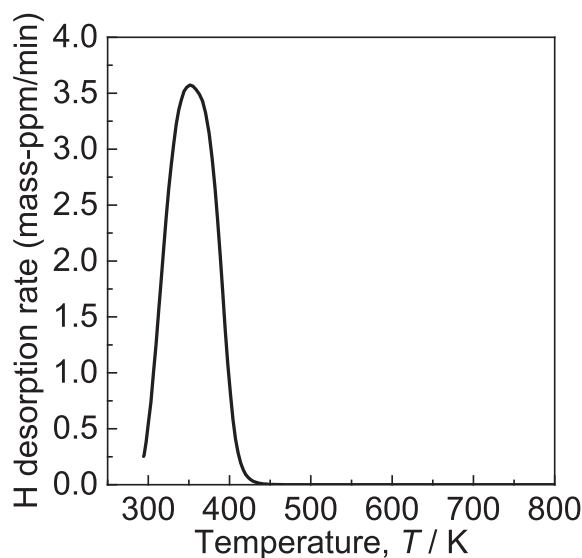


Fig. 4 Thermal desorption curve of a 20%H specimen obtained using a gas-chromatograph type detector. Measurement was performed at a heating rate of 1.5 K/min in Ar flow of 20 ml/min.

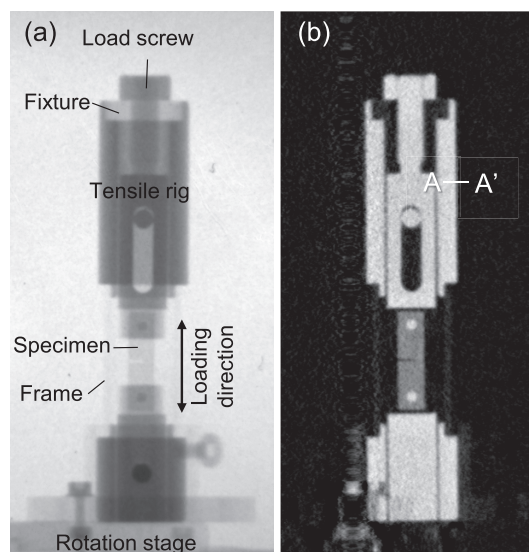


Fig. 5 (a) A neutron radiograph and (b) a corresponding virtual cross-section of a 3D tomographic image, representing palladium without hydrogen and a tensile rig.



応力下における水素集積を評価するため、0%H および 10%H の引張負荷前後で、中性子トモグラフィーを行った。Fig. 3(b)に示したような中性子ラジオグラフィーのプロファイル解析では、ノッチ先端で水素集積が観察されたとしても、それが試料内部、試料中央のどの領域で生じているかを評価できない。トモグラフィー観察では、試料全体の 3D 解析が可能になる。

Fig. 7(a)–Fig. 7(c) に、0%H, 10%H の引張前、10%H の

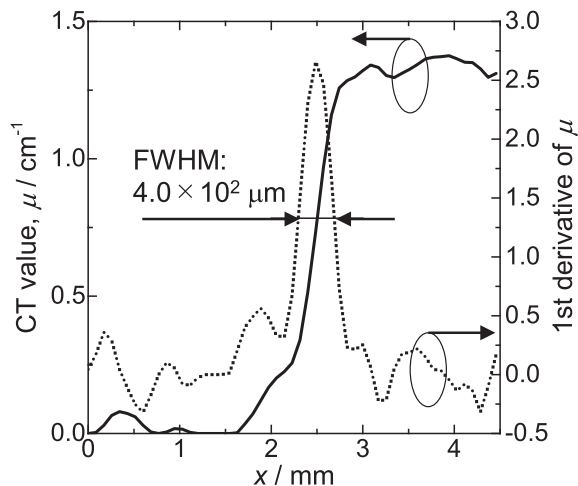


Fig. 6 A line profile and its first derivative of CT value variation for section A-A' shown in Fig. 5(b). Full width at half maximum (FWHM) of first derivative, which expresses the spatial resolution of the image is  $4.0 \times 10^2 \mu\text{m}$ .

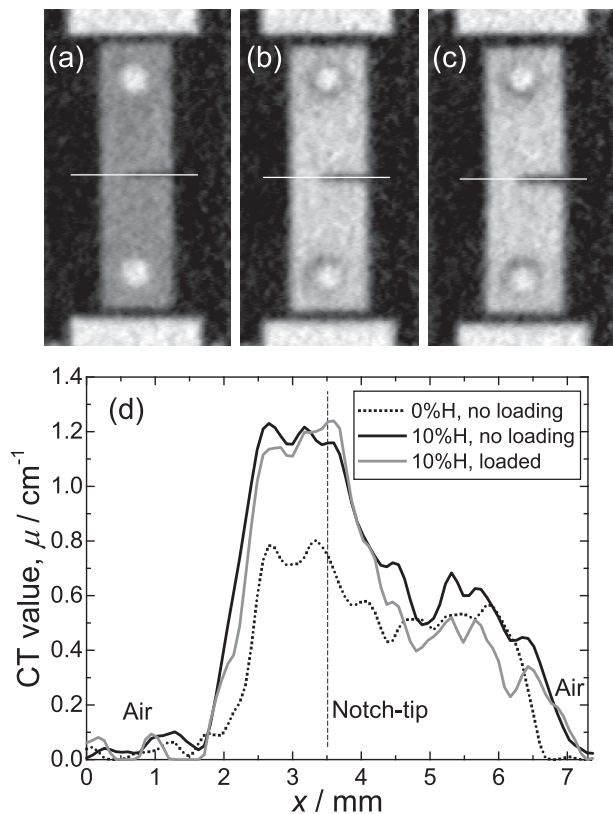


Fig. 7 Virtual cross-sections of the 3D neutron tomographic images; (a) palladium without hydrogen, (b) that with 10% hydrogen, and (c) that with 10% hydrogen after loading. (a) and (b) were observed without loading. (d) Line profiles were obtained from the white solid lines in (a)–(c).

引張後の試料中央部のトモグラフィー断層像をそれぞれ示す。Fig. 7(d)には、Fig. 7(a)–Fig. 7(c)の白線位置から取得したCT値のプロファイルを示す。無負荷時の0%Hと10%Hの対比により、トモグラフィー断層像においてもFig. 3(a)の透過像と同様に、画像のコントラストから水素濃度差を評価できることが分かる。一方で、10%Hの引張前後を比較すると、引張負荷による水素集積が見られない。Fig. 7(d)の $x=3.5 \text{ mm}$ の位置がノッチ先端に対応するが、ラインプロファイルにおいても引張前後での水素濃度変化を計測できなかった。これは、Fig. 7(a)–Fig. 7(c)に示した試料中央部だけでなく、試料表面近傍でも同様であった。

#### 4. 考 察

以降、応力下での水素集積が可視化されなかった要因を考察する。これには、(i)亀裂先端の静水圧応力、(ii)トモグラフィー観察中の水素濃度変化、(iii)水素の集積領域サイズの影響が重畳したためと考えられる。

まず、亀裂先端の静水圧応力分布とそれに関連する水素集積について考察する。本実験では、小型引張試験機全体に中性子が照射されるため、ロードセルを試験機に組み込めず、引張荷重を計測できていない。そのため、有限要素解析によりノッチ先端の応力分布を求めた。Fig. 7(c)から計測したノッチ開口変位 $\delta$ は約 $510 \mu\text{m}$ であり、これと同等の変位になるように有限要素解析の負荷荷重を選定した。選定した負荷荷重は $150 \text{ N}$ であり、このときの有限要素モデルのノッチ開口変位は $510 \mu\text{m}$ であった。解析結果をFig. 8に示す。Fig. 8(a)およびFig. 8(b)は、引張負荷後の試料の相当応力および静水圧応力分布をそれぞれ示しており、Fig. 8(c)は、Fig. 8(a)およびFig. 8(b)から取得した、ノッチ先端の水平方向の応力分布のプロファイルである。純パラジウムの降伏応力は $70 \text{ MPa}$ 程度であり、ノッチ先端から約 $600 \mu\text{m}$ の範囲( $l=0.9\text{--}1.5 \text{ mm}$ )で塑性変形すると考えられる。静水圧応力は、ノッチ先端から $0.1 \text{ mm}$ 離れた点で最大となり、 $82 \text{ MPa}$ であった。亀裂先端に形成された静水圧応力場における水素集積は、鉄鋼材料で多くの報告がされている<sup>12,30,31</sup>。具体的には、式(1)に示すように、静水圧応力 $\sigma_h$ に依存して水素集積する(格子間サイトの水素占有率が上昇する)と考えられている。

$$\theta_L^c = \theta_L \exp\left(\frac{\sigma_h \Delta V}{RT}\right) \quad (1)$$

ここで、 $\theta_L^c$ は静水圧応力下での格子間サイトの水素占有率、 $\theta_L$ は静水圧応力がない状態での格子間サイトの水素占有率、 $\Delta V$ はパラジウム中の水素の部分モル体積( $1.6 \text{ cm}^3/\text{mol}$ )、 $R$ は気体定数、 $T$ は温度である。静水圧応力を $82 \text{ MPa}$ として、式(1)の $\exp\left(\frac{\sigma_h \Delta V}{RT}\right)$ 項を計算すると、 $1.05$ となる。すなわち、静水圧応力下で熱平衡状態に達した際のノッチ先端の水素濃化は、 $1.05$ 倍である。この水素濃化をFig. 7(c)では可視化できていない。Fig. 3(a)に示したように、0%Hと10%Hを画像コントラストで明瞭に区別できることから、コントラスト分解能の観点では本実験の手法で $1.05$ 倍の濃化を判別できる可能性もある。しかし、例えば、パラジウムに強加

工を施し、結晶粒微細化および転位密度増加により、降伏応力  $\sigma_y$  を 600 MPa 程度にまで増加させた方が、水素可視化のためには望ましかったといえる。この場合、静水圧応力を  $\sigma_h = 3.5\sigma_y$  として見積ると<sup>12,31)</sup>、式(1)により、水素濃化は 3.85 倍になる。

次に、トモグラフィーの観察中の水素濃度変化について考察する。トモグラフィー観察では、180 枚の透過像をそれぞれ露光時間 1 min で計測しており、総観察時間は 180 min 程度と単純に見積もれる。これは、トモグラフィー観察時の変位保持時間に相当する。トモグラフィーの観察条件として、観察中、回転ステージ上の被観察物を静止させる必要がある。本研究において、この被観察物はパラジウム中の水素である。温度 300 K におけるパラジウム中の水素の拡散係数  $D$  は  $3.38 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  であり<sup>32)</sup>、時間  $t = 180 \text{ min}$  での拡散距離  $L$  を  $L = (Dt)^{1/2}$  として見積もると、14.8 mm となる。Fig. 4 で示したように、室温でもパラジウム中の水素は脱離するため、トモグラフィー観察中に空間分解能を越える範囲で水素拡散、水素脱離が生じ、水素濃度変化を可視化できなかったと示唆される。これを克服するため、中性子源のビーム出力の増大、シンチレータの可視光変換効率の上昇、CCD カメラの量子効率の増大などによる、露光時間の大幅な短縮化が期待される。

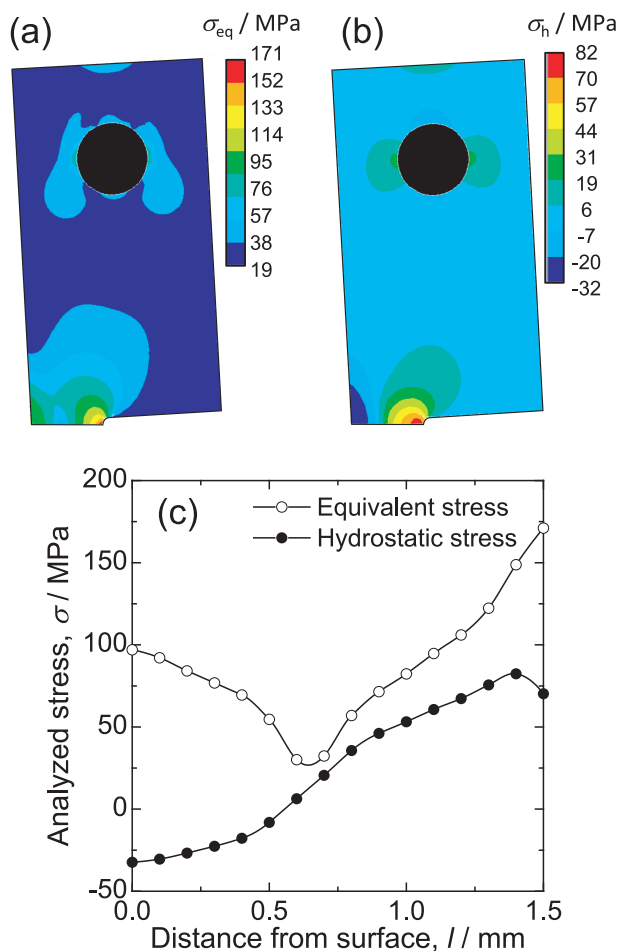


Fig. 8 Two-dimensional stress distribution of specimen after tensile loading which calculated by finite element analysis; (a) and (b) are the distribution of equivalent stress and hydrostatic stress, respectively. (c) is the horizontal stress profiles ahead of notch-tip, and  $l = 1.5 \text{ mm}$  corresponds to the notch-tip.

最後に、水素の集積領域サイズと中性子トモグラフィーの分解能について考察する。Fig. 8(c)から、ノッチ先端から 200  $\mu\text{m}$  程度の範囲で静水圧応力が相対的に高く、水素集積はこの領域内で顕著になると考えられる。一方で、計測したトモグラフィー像の分解能は約 400  $\mu\text{m}$  であり (Fig. 6)、水素の集積領域が分解能以下であったため、Fig. 7(c)および Fig. 7(d)において可視化されなかったと考えられる。サンプリング定理に基づけば、トモグラフィー像の理想的な空間分解能  $d_i$  は、円周方向では回転ステップ、半径方向では検出器の画素サイズで規定される。具体的には、円周方向の  $d_i$  は  $\pi D/M$ 、半径方向の  $d_i$  は  $2D/N$  となる。ここで、 $D$  は回転軸から試料までの距離、 $M$  は投影数、 $N$  は距離  $D$  中の検出器画素数である。よって、 $d_i$  は、円周方向で 209  $\mu\text{m}$ 、半径方向で 86  $\mu\text{m}$  となり、計測された空間分解能 (約 400  $\mu\text{m}$ ) よりも小さな値をとる。これは、本研究におけるトモグラフィー観察の分解能が、サンプリング定理ではなく撮像系により規定されることを意味する。この因子としては、コンバーターが考えられる。Table 1 に厚さ 200  $\mu\text{m}$  の  ${}^6\text{LiF}/\text{ZnS}$  コンバーターと厚さ 20  $\mu\text{m}$  の  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$  コンバーターを用いて、Fig. 6 と同じ方法で計測した空間分解能を示す。2つのコンバーターの空間分解能を中性子ラジオグラフィー像と比較すると、 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$  コンバーターの方が 2 倍近く高く、約 180  $\mu\text{m}$  であった。

ところで、 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$  コンバーターは発光効率が低く、透過像 1 枚当たり最低 60 min の露光時間が必要であった。このため、ビームタイムの制限上、180 枚の投影が必要なトモグラフィー観察は実施できなかった。水素集積のトモグラフィー観察を実現するためには、短時間で S/N 比が高い中性子透過像を取得する必要がある。KUR の E-2 ポートの中性子束は  $10^5 \text{ n/cm}^2\text{s}$  であり、これよりも中性子束が高いイメージング環境が要求される。具体的には、KUR の B-4 ポート (中性子束:  $10^7 \text{ n/cm}^2\text{s}$ )、JRR-3 の TNRF-2 (中性子束:  $10^8 \text{ n/cm}^2\text{s}$ ) が挙げられる。

Gong らは、スイスのポール・シェラー研究所において、 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$  コンバーターを用いて実効分解能 9.8  $\mu\text{m}$  の中性子ラジオグラフィーを実現している<sup>33)</sup>。彼らは、応力下でジルカロイのノッチ先端の水素分布を可視化し、ノッチ先端から約 100–200  $\mu\text{m}$  の距離で最大 130 mass ppm の水素濃化が生じることを明らかにしている。例えば、 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$  コンバーターと JRR-3 の TNRF-2 の組み合わせにより、空間分解能 200  $\mu\text{m}$  程度の 3D 画像を 1.3 ks の程度の撮像時間 (360 枚の透過像セット) で取得可能になると期待される。これは、Gong らがジルカロイで可視化したノッチ先端から 200  $\mu\text{m}$  以内の水素濃化に適用可能なものである。

本研究では、水素濃度が at% オーダーのパラジウムを試料

Table 1 Comparison of spatial resolutions estimated from FWHM for  ${}^6\text{LiF}/\text{ZnS}$  and  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$  converters.

Converter	Radiography	Tomography
${}^6\text{LiF}/\text{ZnS}$	$3.4 \times 10^2 \mu\text{m}$	$4.0 \times 10^2 \mu\text{m}$
$\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$	$1.8 \times 10^2 \mu\text{m}$	-

として選定したが、鉄鋼材料やアルミニウム合金では mass ppm オーダーの水素濃度で脆化が生じるものがある。中性子イメージングによる水素濃度の検出分解能として、100 mass ppm, 30 mass ppm が報告されている<sup>22,34)</sup>。この微量水素の可視化を狙う際は、画像の空間分解能に加え、コントラスト分解能も定量的に把握する必要がある。コントラスト分解能の指標の1つとしては、画像の標準偏差が挙げられる。例えば、Fig. 3(a)から、0%H, 10%H, および 20%H の中性子透過率の標準偏差を求めると、それぞれ 0.018, 0.016, および 0.017 となる。したがって、本イメージング環境では、中性子透過率を水素により 0.018 以上変化させれば検出可能である。中性子透過率と水素濃度の変換は、中性子波長に依存する。Gong らは、水素濃度 0-800 mass ppm の範囲で中性子透過率と水素濃度に線形性があることを示している<sup>33)</sup>。コントラスト分解能は、中性子波長やビーム強度の揺らぎといった物理的因子および検出器のボケやフォトンノイズといった画像工学的因子に強く依存する。そのため、微量水素を可視化する際は、これらのイメージング条件を適切に選定する必要がある。

以上より、本研究で得られた知見に基づき複数の応力レベルで中性子トモグラフィー観察を実施すれば、水素集積挙動を 3D/4D 解析可能と示唆される。さらに、X 線トモグラフィーと中性子トモグラフィーを連成すれば、応力・塑性歪といった力学パラメータと水素集積を対応付けた定量的な解析が可能になると期待される。

## 5. 結 言

本研究では、パラジウム中の水素を中性子ラジオグラフィー・トモグラフィーにより可視化し、その水素分布を評価した。

中性子ラジオグラフィーにより、中性子透過率に基づいた水素濃度の評価が可能であった。また、中性子トモグラフィーにおいても、中性子ラジオグラフィーと同様に、パラジウム中の水素濃度を計測可能であることが示された。応力下での水素の局在化は、本研究の中性子トモグラフィーの条件では可視化できなかった。しかしながら、 $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:S:Tb}$  を用いた中性子ラジオグラフィーでは、空間分解能が 2 倍程度向上することを確認した。そこで、イメージング環境すなわち、コンバーター性能と中性子束の向上により、負荷による材料中の水素集積を 3D/4D 観察可能であることを示した。

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。本研究の一部は、軽金属奨学会研究補助金の支援を受けて行われた。中性子イメージングは、京都大学複合原子力科学研究所の共同利用研究課題(31036)であり、

E-2 ポートで実施された。有限要素解析には、岩手大学 脇裕之教授、早瀬知行氏にご協力を頂いた。

## 文 献

- 1) I.M. Robertson, P. Sofronis, A. Nagao, M.L. Martin, S. Wang, D.W. Gross and K.E. Nygren: *Metall. Mater. Trans. A* **46** (2015) 2323-2341.
- 2) M. Koyama, C.C. Tasan, E. Akiyama, K. Tsuzaki and D. Raabe: *Acta Mater.* **70** (2014) 174-187.
- 3) Z. Zhang, G. Obasi, R. Morana and M. Preuss: *Acta Mater.* **113** (2016) 272-283.
- 4) Z. Tarzimaghadam, D. Ponge, J. Klöwer and D. Raabe: *Acta Mater.* **128** (2017) 365-374.
- 5) D.S. Shih, I.M. Robertson and H.K. Birnbaum: *Acta Metall.* **36** (1988) 111-124.
- 6) D.F. Teter, I.M. Robertson and H.K. Birnbaum: *Acta Mater.* **49** (2001) 4313-4323.
- 7) H. Su, H. Toda, K. Shimizu, K. Uesugi, A. Takeuchi and Y. Watanabe: *Acta Mater.* **176** (2019) 96-108.
- 8) K. Shimizu, H. Toda, H. Fujihara, K. Hirayama, K. Uesugi and A. Takeuchi: *Eng. Fract. Mech.* **216** (2019) 106503.
- 9) H.K. Birnbaum and P. Sofronis: *Mater. Sci. Eng. A* **176** (1994) 191-202.
- 10) J. Morlet, H. Johnson and A. Troiano: *J. Iron Steel Inst.* **189** (1958) 37-44.
- 11) M. Nagumo: *Mater. Sci. Technol.* **20** (2004) 940-950.
- 12) S. Matsuyama: *Tetsu-to-Hagane* **80** (1994) 679-684.
- 13) M. Yamaguchi, K.I. Ebihara, M. Itakura, T. Kadoyoshi, T. Suzudo and H. Kaburaki: *Metall. Mater. Trans. A* **42** (2011) 330-339.
- 14) M. Koyama, M. Rohwerder, C.C. Tasan, A. Bashir, E. Akiyama, K. Takai, D. Raabe and K. Tsuzaki: *Mater. Sci. Technol.* **33** (2017) 1481-1496.
- 15) K. Ichitani, M. Kanno and S. Kuramoto: *ISIJ Int.* **43** (2003) 496-504.
- 16) K. Koyama, G. Itoh and M. Kanno: *J. Japan Inst. Metals* **62** (1998) 790-795.
- 17) K. Horikawa and K. Yoshida: *Mater. Trans.* **45** (2004) 315-318.
- 18) K. Horikawa, Y. Takahashi and H. Kobayashi: *J. JILM* **66** (2016) 84-89.
- 19) K. Shimizu, H. Hayashida, H. Toda, T. Kai, Y. Matsumoto and Y. Matsumoto: *J. Japan Inst. Met. Mater.* **83** (2019) 434-440.
- 20) Y. Kiyonagi *et al.*: *Phys. Procedia* **43** (2013) 92-99.
- 21) Y. Otake: *Hyomen Kagaku* **33** (2012) 296-301.
- 22) N. Kardjilov, I. Manke, A. Hilger, M. Strobl and J. Banhart: *Mater. Today* **14** (2011) 248-256.
- 23) B. Pfretzschner, T. Schaupp and A. Griesche: *Corrosion* **75** (2019) 903-910.
- 24) Y. Kawabata and Y. Saito: *Phys. Procedia* **43** (2013) 42-47.
- 25) Y. Saito and Y. Kawabata: *Seimitsu Kogaku Kaishi* **79** (2013) 822-825.
- 26) A.C. Kak and M. Slaney: *Principles of Computerized Tomographic Imaging*, (Society for Industrial and Applied Mathematics, Philadelphia, 2001).
- 27) T. Hongo, K. Edalati, H. Iwaoka, M. Arita, J. Matsuda, E. Akiba and Z. Horita: *Mater. Sci. Eng. A* **618** (2014) 1-8.
- 28) A. Suzuki, H. Yukawa, T. Nambu, Y. Matsumoto and Y. Murata: *Mater. Trans.* **57** (2016) 695-702.
- 29) H. Toda, K. Shimizu, K. Uesugi, Y. Suzuki and M. Kobayashi: *Mater. Trans.* **51** (2010) 2045-2048.
- 30) N. Bandyopadhyay, J. Kameda and C.J. McMahon: *Metall. Mater. Trans. A* **14** (1983) 881-888.
- 31) H.J. Maier, W. Popp and H. Kaesche: *Acta Metall.* **35** (1987) 875-880.
- 32) K. Nishimura and K. Miyake: *J. Soc. Mater. Sci., Japan* **67** (2018) 235-241.
- 33) W. Gong, P. Trtik, S. Valance and J. Bertsch: *J. Nucl. Mater.* **508** (2018) 459-464.
- 34) A. Griesche, E. Dabah, T. Kannengiesser, N. Kardjilov, A. Hilger and I. Manke: *Acta Mater.* **78** (2014) 14-22.