

三次元画像からの粒径分布の抽出による 水素吸蔵合金充填層の粒子偏析現象に関する検討

奥村真彦^{1,*} 齋藤泰洋¹ 松下洋介¹
青木秀之¹ 川上理亮² 滝 克彦³

¹東北大学大学院工学研究科化学工学専攻

²高砂熱学工業株式会社技術研究所

³日本ビジュアルサイエンス株式会社

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 79, No. 1 (2015), pp. 16-22

© 2015 The Japan Institute of Metals and Materials

Investigation of Particle Segregation in a Metal Hydride Packed Bed by Extracting Particle Size Distribution from a Three-Dimensional Image

Masahiko Okumura^{1,*}, Yasuhiro Saito¹, Yohsuke Matsushita¹,
Hideyuki Aoki¹, Yoshiaki Kawakami² and Katsuhiko Taki³

¹Department of Chemical Engineering, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai 980-8579

²Research & Development Center, Takasago Thermal Engineering Co., Ltd., Atsugi 243-0213

³Nihon Visual Science, Inc., Tokyo 160-0022

Particle size distribution in a metal hydride packed bed was acquired from three-dimensional X-ray computed tomographic images, using an image recognition method to quantitatively evaluate particle size segregation in the bed. The image recognition method was constructed by combining the original seed-generating method with other methods (e.g., the watershed method). The image recognition method was first applied to glass bead packed beds. The results indicated that the method adequately estimated the particle size distribution of the packed bed from three-dimensional images. After this validation, the method was applied to metal hydride packed beds. The results corresponded with observation results obtained by previous study. These results confirm that the image acquisition method could be used to quantify particle size segregation. [doi:10.2320/jinstmet.J2014037]

(Received September 8, 2014; Accepted October 27, 2014; Published January 1, 2015)

Keywords: packed bed, metal hydride, computed tomography, pulverization, segregation

1. 緒 言

水素吸蔵合金は、水素と化合し、高い体積密度で水素を貯蔵する優れた水素貯蔵材料であり、一般に粉碎したものを密閉容器に充填して用いる。水素吸蔵合金充填層の充填状態は合金粒子の水素の吸放出に伴う体積膨張、収縮および微粉化によって変化し、充填層内に偏りが生じることが知られている¹⁾。合金が体積膨張した場合、この偏析により容器に及ぼす力が位置によって異なり、容器の変形を招くほどの強い力が生じる場合がある。これまで充填層内における偏析が容器に発現するひずみの分布に及ぼす影響を検討するため、Aoらは鉛直に設置した円筒容器に水素吸蔵合金を充填し、水素の吸放出時に容器の壁面に発現した周方向ひずみの鉛直方向分布を測定した²⁾。その後、充填層のX線透過画像を撮像し、透過像のコントラストから局所的な充填率の分布を評価した。その結果、局所的に充填率が高い位置において発現す

るひずみが大きいことを示した。OkumuraらはAoらと同様に鉛直に設置した円筒充填層容器の壁面に発現するひずみを測定し、さらに活性化のみを行った場合および活性化後に水素を繰り返し吸放出させた場合の充填層を凍結して容器ごと切断し、それぞれの領域の局所充填率およびその領域内に含まれる粒子の粒径分布を測定した¹⁾。その結果、微粉化した粒子の移動によって局所の充填率が増加するとともに、発現するひずみが増加することを示唆した。Okumuraらによる手法は、充填層内の局所充填率および各領域の粒径分布といった巨視的なパラメータが得られるものの、測定時に充填層を容器ごと切断する必要があるため、充填層の過渡的な変化は追跡できない。特に粒子の移動や微粉化といった微視的スケールの変化を捉えることは困難である。したがって、水素吸蔵合金の充填層が水素の繰り返し吸放出によって偏析するプロセスをより詳細に検討するためには、容器および充填構造を非破壊でかつ粒子の移動・微粉化などの粒子スケールで生じる現象を評価可能な手法が必要である。

水素吸放出の繰り返しにともなう水素吸蔵合金充填層の充填構造の変化を把握するため、当研究グループではマイクロ

* 東北大学大学院生(Graduate Student, Tohoku University)

フォーカス X 線コンピュータ断層撮影(CT)を行い、水素の吸放出による合金充填層のミクロな充填構造の変化を三次元的に観察した³⁾。前報では三次元画像および二次元断面像の観察結果から、充填層内における水素吸蔵合金の微粉化の進行プロセスを検討するとともに、容器中心断面における合金の占有率を算出し、微粉化した合金が下部に移動・集中し、下部の局所の充填率が増加することを示唆した。しかしながら、合金充填層のように不規則な充填構造を持つ場合、断面を取得する位置によって合金の占有率が異なる予想されるため、三次元的な充填構造の評価が必要である。また、充填層を構成する粒子に対して注目されておらず、微粉化による粒径の減少および充填層を構成する粒子の粒径分布の変化は評価できていない。松島らは不規則な形状を持った粒径 0.1~0.3 mm 程度の砂粒を円筒容器に充填し、その X 線 CT 三次元画像を取得し(分解能 5.8 μm)、画像解析により粒径分布を抽出した⁴⁾。その結果、粒子と空隙が鮮明に分離された画像を取得し、十分な精度で粒径分布が得られた。一方、微粉化した水素吸蔵合金粒子の粒径は 1~100 μm 程度であり¹⁾、Okumura らが撮像した合金充填層の三次元画像³⁾の分解能は 2 μm である。そのため、粒子と空隙の界面が不鮮明であり、松島らの手法をそのまま適用することは困難である。したがって、水素吸蔵合金充填層の三次元画像から粒径分布を抽出するためには、新たに粒子と空隙の界面が不鮮明な画像に適した画像処理手法を考案する必要がある。

画像処理の技術は医学に関係する分野でも研究されており、不鮮明な顕微鏡画像を対象とした解析例がある。大塚ら⁵⁾は不鮮明な顕微鏡画像内に存在する細胞数を評価するため、画像内で接触している細胞の分離に Watershed 法⁶⁾を利用し、細胞の個数および各細胞が画像中に占める面積を得ている。このため、同様に不鮮明な水素吸蔵合金充填層の三次元画像に関しても Watershed 法を利用することで各粒子の粒径を評価できる可能性がある。しかしながら、三次元画像に関しては、不鮮明な画像を対象に Watershed 法を利用して粒子の分離を試みた例はみられない。

そこで本論文では、X 線 CT によって撮像した充填層の三次元画像³⁾に対し、充填層を構成する粒子を抽出し、その粒径分布を評価することを目的に、Watershed 法⁶⁾を利用した粒子を認識する画像解析手法を提案し、粒径が既知であるガラスビーズ充填層の X 線 CT 撮像結果に対して本手法の妥当性を検討した。また、本手法を既知の水素吸蔵合金充填層の X 線 CT 三次元画像³⁾に適用し、水素吸放出にともなう充填構造の変化を評価した。さらに、充填構造の変化から、水素の吸放出に伴う偏析現象を類推した。

2. 実験方法

2.1 ガラスビーズの撮像

粒径分布を評価する手法の妥当性を検討するため、本論文では粒径が既知の粒子の充填層を X 線 CT 装置で撮像する。ポリスチレン製円筒容器(内径 25 mm, 外径 31 mm)に平均粒径 2.1 mm もしくは 3.5 mm のガラスビーズを充填し、Table 1 に示す条件で X 線 CT 撮像装置(ScanXmate-

Table 1 Imaging condition for glass bead packed bed.

Tube voltage, kV	101.0
Tube current, mA	81.0
Voxel size, μm^3	113.75 × 113.75 × 113.75
Object volume, mm^3	26 × 26 × 14

Table 2 Imaging condition for alloy packed bed.

Tube voltage, kV	60 or 65
Voxel size, μm^3	2 × 2 × 2
Object volume, mm^3	1 × 1 × 1

D160TS110, コムスキャンテクノ(株)により撮像した。

2.2 水素吸蔵合金の撮像³⁾

粒径 150~425 μm の水素吸蔵合金(MmNi_{4.12}Co_{0.60}Mn_{0.23}Al_{0.05}, 日本重化学工業(株))を層高さが 51 mm になるよう充填し、活性化処理前、1 回目の水素吸蔵後および 5 回目の水素吸蔵後に、Table 2 に示す条件で X 線 CT 装置(SMX-160CTS, (株)島津製作所)により撮像した。なお、撮像は充填層底部から 0~1.0 mm(Bottom), 7.5~8.5 mm(Middle), 15.0~16.0 mm(Top)の領域をそれぞれ対象とした。

2.3 粒子を認識するための画像処理

充填層を構成する粒子は非常に密に存在しており、互いに接触している。一般に、分散した粒子群から粒径分布を取得する場合と比較して、密な粒子群から粒径分布を取得するのは困難である。そのため、粒子同士が接触している場合にはその界面を判別して粒子間のつながりを断ち、粒子を個々に分ける操作(Segmentation)が必要である。そこで本研究では、輝度値の差異から判別分析法⁶⁾により充填物とその他に判別し、充填物から 1 個の粒子を区別するための識別子を粒子ごとに埋め込み、その識別子と Watershed 法⁷⁾を組み合わせることで粒子を認識した。その後、個々の粒子の大きさを球相当径で評価し、粒径分布を得た。

2.3.1 充填物の判別

CT 画像には充填物、空隙および容器が含まれており、それぞれ物質により画素が持つ輝度値は異なる。輝度値はその物質の密度に相関することが知られており、容器や空隙と比較して密度の高い充填物の輝度値は高い。そこで充填物とそれ以外に分離するために判別分析法によりそのしきい値を決定し、しきい値以上の輝度値を持つ画素を充填物と判別した。一例として、Fig. 1(a)における粒子群から判別した充填物を Fig. 1(b)に示す。図より、充填物の画素が抽出されている様子がわかる。

2.3.2 各粒子への画素の帰属

判別した充填物の画素は、そのままではひとつの粒子として区別することができず、粒径を算出することはできない。その画素がどの粒子に帰属しているかを判別するには Watershed 法⁶⁾を利用することでそれが可能となるものの、帰属している粒子を特定するにはシードと呼ばれる識別子が必要である。

そこで本研究では、独自の手法によって画像からシードと

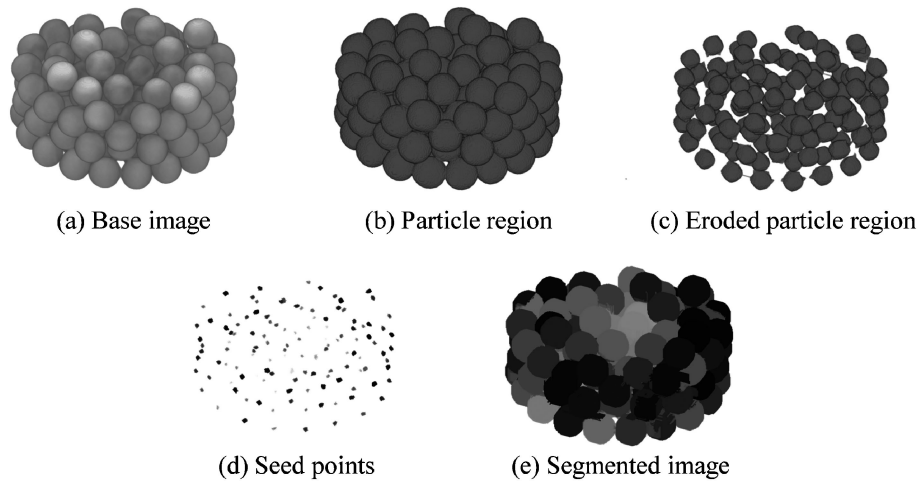


Fig. 1 Particle segmentation process.

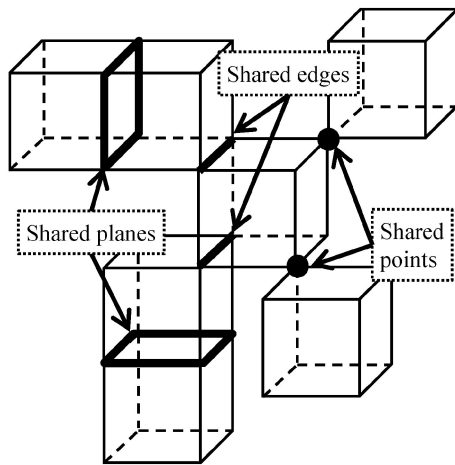


Fig. 2 Example of voxel cluster.

なる塊を抽出する操作を行った。まず、粒子間の接触点を消去して、単一のクラスターである充填物の画素の集合を複数のクラスターに分割した。ここで、クラスターとは Fig. 2 に示すように画素の頂点、辺もしくは面を介して連結している複数の画素のことである。実際には Fig. 3(a)の場合、充填物の画素のうち、充填物以外の画素と頂点、辺あるいは面を共有している画素を充填物以外の画素に置き換える画像の収縮操作(Erosion)を行い(Fig. 3(b)), 2回繰り返すと Fig. 3(c)に示す塊が得られる。この収縮操作を複数回繰り返す、その画素の塊の画素数が規定値以下となったクラスターをシードとした。Fig. 1(b)を複数回収縮させると、Fig. 1(c)に示す複数の塊に分割された Fig. 1(d)に示すシードが得られた。

上記の操作で得られたシードを基に三次元 CT 画像を Watershed 法^{6,8,9)}により分割した。具体的には、シード周囲の画素をそのシードに帰属させていくことでシードを拡大し、その過程で輝度値が極小値を持つ画素をその粒子の境界と判別して、各粒子に対するラベル付け(Labeling)を行った。Fig. 1(e)に Fig. 1(a)を対象に粒子を認識した結果を示す。

2.3.3 各粒子の粒径の評価

2.3.2 項で分割された各領域について、式(1)より球相当径 d_{eqv} を算出した。

$$d_{\text{eqv}} = 2 \left(\frac{3n_{\text{voxel}} v_{\text{voxel}}}{4\pi} \right)^{1/3} \quad (1)$$

ここで、 n_{voxel} は各領域を構成するボクセル数、 v_{voxel} はボクセルの体積である。また、各粒子の粒径から以下の式(2)で定義される平均体積径 D_v を算出した。

$$D_v = \left(\sum d_{\text{eqv},i}^3 \right)^{1/3} \quad (2)$$

ここで、 i は各粒子の番号である。

3. 結果と考察

3.1 ガラスビーズ充填層の評価および粒子を認識する手法の検証

形状が球形で大きさが一定のガラスビーズ充填層に対して解析し、粒子の認識手法の精度とその妥当性について検討する。今回撮像したガラスビーズ充填層の三次元画像と、断面像の一例を Fig. 4 に示す。Table 3 に粒径が 2.1 mm と 3.5 mm の場合の実際のガラスビーズの粒子数と解析により得られた粒子数を示す。実測値と画像解析により得られた粒子数は異なるものの、その差異はいずれの粒径においても 5% 以下であり、概ね良好に一致している。粒径 3.5 mm の場合と比較して粒径 2.1 mm のガラスビーズ充填層のほうが差異が大きくなったのは、粒子が小さい場合に Fig. 5 に示す接触点付近がくびれを持たず、分離できない点が生じたためと考えられる。Fig. 6 に粒径 2.1 mm と 3.5 mm の場合に得られた平均体積径から求めた体積基準の粒径分布を示す。いずれの充填層においても、85% の粒子が ± 0.5 mm に収まることを確認した。平均体積径は 2.15 mm および 3.41 mm であり、いずれも実際に充填した粒子の粒径とほぼ等しい。以上の結果より、画像解析によって粒子を認識し、妥当な粒径分布を抽出できることを確認した。

ガラスビーズの粒子径が 2.1 mm および 3.5 mm であるのに対し、画素サイズは 113.75 μm である。上記の結果か

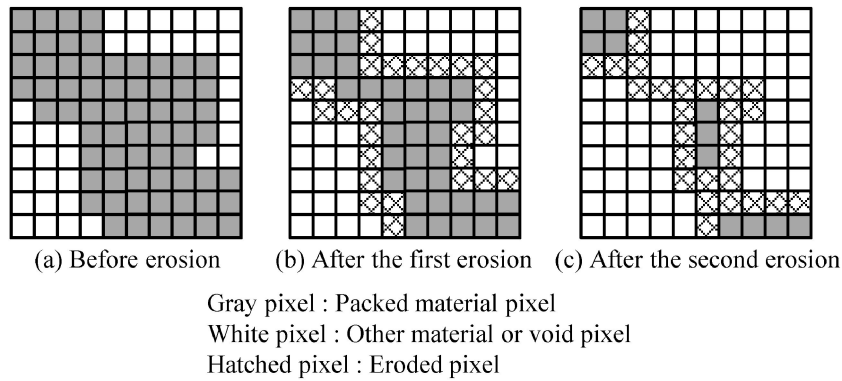


Fig. 3 Schematic diagram of the erosion process.

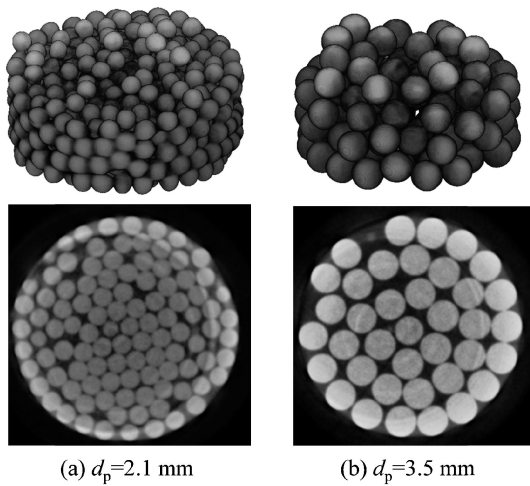


Fig. 4 Three-dimensional and cross-sectional images of glass bead packed beds.

Table 3 Number of glass beads.

Object	Particle size: 2.1 mm	Particle size: 3.5 mm
Experimental results	576	125
Analytical results	551	124

ら、画素サイズに対して粒径が 20 倍程度であれば、粒径を妥当に評価できることがわかる。一方、次節で検討する水素吸蔵合金は水素を吸蔵する前の粒径が 100 μm 以上であり、水素を吸放出することで 20 μm 程度まで粒径が減少することを確認している¹⁾。合金充填層の三次元画像における画素サイズは 2 μm である。水素吸蔵前の合金粒子の粒径は画素サイズの 50 倍以上であり、本手法の適用によって妥当な粒径分布が得られると考えられる。しかしながら、微粉化後の合金の粒径は画素サイズの 10 倍程度であり、妥当性に関しては検討の余地がある。そこで本研究では、画像観察によって確認した結果と画像解析によって得られた結果を比較し、妥当性を検証した。

3.2 水素吸蔵合金充填層の充填構造の変化に関する検討

著者らが行った水素吸蔵合金の実験³⁾で得られた結果の一例として、合金充填層の三次元画像および断面画像を Fig. 7

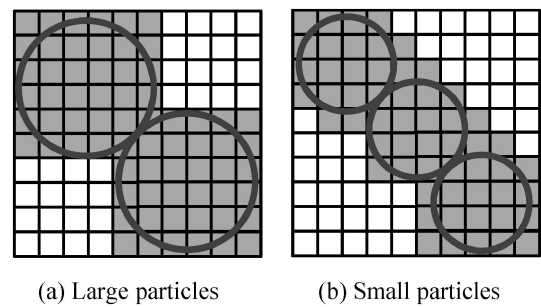


Fig. 5 Relationship between particle size and pixels.

に示す。これらの三次元画像の輝度値から算出した充填層の各領域に存在する合金の占める体積を Fig. 8 に示す。いずれの領域においても、合金の占める体積は水素の吸蔵回数の増加によって増加する傾向を示す。Bottom 領域の合金の占める体積は 1 回目の水素の吸蔵によって大きく増加したものの、1 回目の吸蔵後と 5 回目の吸蔵後では合金の体積はほぼ等しい値を示した。一方、Middle 領域および Top 領域における合金の占める体積は、水素の吸蔵回数の増加に伴い増加した。また、Top 領域と比較して、Middle 領域では各水素吸放出条件で得られた値の差が大きかった。

Fig. 9 に本論文で提案した手法によって得られた水素吸蔵前、1 回目および 5 回目の水素吸蔵後における、充填層の各領域の体積基準の粒径分布を示す。水素の吸蔵回数の増加によって、粒径 100 μm 以上の粒子は減少し、粒径 100 μm 以下の粒子が増加する傾向がみられた。水素吸蔵前について、位置によらずほぼ等しい粒径分布が得られた。一方、1 回目および 5 回目の水素吸蔵後では、底部に近いほど粒径の小さい粒子が広い領域を占めていた。これらの平均体積径を Fig. 10 に示す。いずれの領域についても、水素の吸蔵回数の増加にともない平均体積径は減少する傾向を示した。Bottom 領域と Middle 領域では 1 度水素を吸蔵すると平均体積径が減少し、吸放出を繰り返してもその値は変化しなかった。一方、Top 領域では 1 度水素を吸蔵しても平均体積径が減少せず、1 回目から 5 回目の水素吸蔵後の間で平均体積径が減少した。Fig. 11 に充填層の各領域に存在する粒子数を示す。Bottom 領域および Middle 領域において、粒子数は 1 回目の水素吸蔵にともない大きく増加し、5 回目の水素吸蔵後にかけてさらに増加した。一方、Top 領域では 1 回

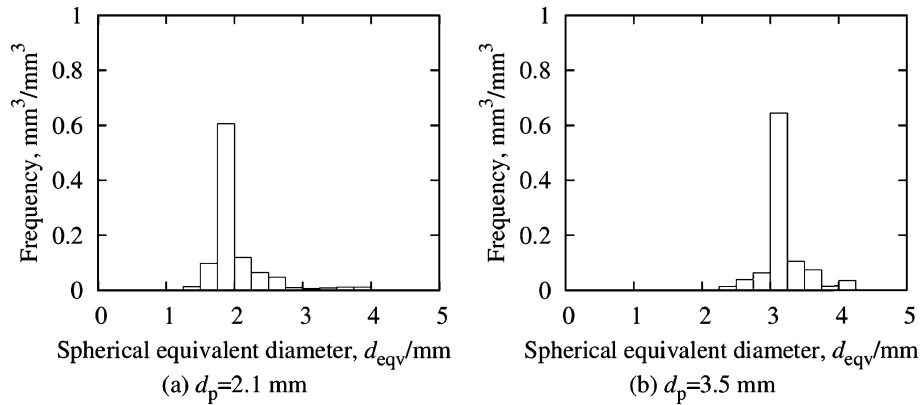


Fig. 6 Particle size distributions of glass bead packed beds.

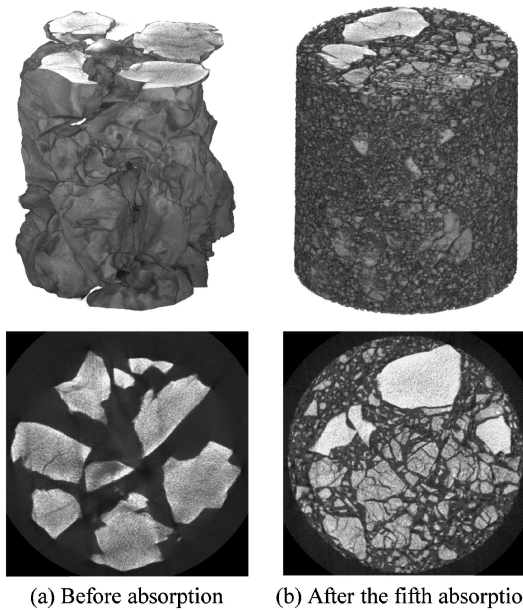


Fig. 7 Three-dimensional and cross-sectional images of middle region of metal hydride packed beds.

目の水素吸蔵時にはほとんど変化せず、1回目の水素吸蔵後に対し5回目の水素吸蔵後において大きな増加がみられた。

これらの結果を基に充填層における偏析挙動を考察する。Bottom領域における偏析の挙動について考察すると、水素吸蔵前から1回目の水素吸蔵後においてFig. 8からBottom領域に占める合金の体積は著しく増加している。また、Fig. 9から1回目の水素吸蔵後における粒径分布にふたつのピークが確認される。また、いずれのピークも、水素吸蔵前の粒径分布にみられるピークと比較して小粒径側に位置している。前報において³⁾、著者らは1回目の水素吸蔵後のBottom領域において、多数のひびが入った粗大な粒子の周りに微粉化した粒径が小さい粒子が存在していることを確認している。そのため、小粒径側、大粒径側のピークは、微粉化した粒子および粗大な粒子に相当すると考えられる。Fig. 8より1回目と5回目の水素吸蔵後における合金の体積はほとんど変化がみられないものの、Fig. 9より粒径分布は僅かに100 μm 以下の粒子の割合が増加しており、Fig. 11より粒子数が増加していることから、Bottom領域において僅か

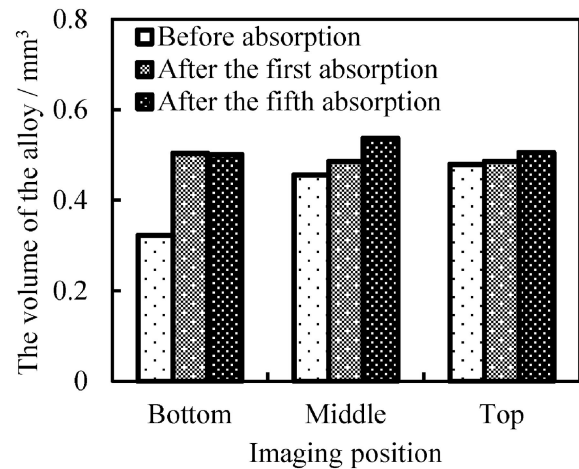


Fig. 8 Amount of the packed alloys in each region.

に微粉化が進行したことがわかる。

次に、Middle領域における偏析挙動について考察する。Middle領域における合金の体積について、吸蔵前より1回目の水素吸蔵後、1回目より5回目の水素吸蔵後のほうがより高い値を示した。Fig. 9より1回目の水素吸蔵後における粒径分布には粒径50 μm 付近および100 μm 付近にピークがみられた。一方、5回目の水素吸蔵後においては、100 μm 付近のピークはほぼ消滅し、50 μm 付近のピークが明確に現れた。Bottom領域と比較すると、粒径分布のピークは高い値を示した。この結果は、粒径が小さい粒子ほどより底部に近い位置まで移動することを示唆している。Bottom領域と同様、水素吸蔵前から1回目の水素吸蔵後にかけて粒子数が大きく増加したのは、微粉化した細かい粒子がMiddle領域内に出現したためと考えられる。

最後に、Top領域における偏析挙動について考察する。Bottom領域およびMiddle領域とは異なり、Top領域においてはFig. 9, 10および11より水素吸蔵前と1回目の水素吸蔵後における平均体積径がほぼ等しく、1回目の水素吸蔵後における粒径分布にも100 μm 以下の粒子はほとんどみられなかった。さらに、水素吸蔵前と1回目の水素吸蔵後の間で粒子数にもほとんど変化がなかった。これらの結果は、1回目の水素吸蔵後においてTop領域には微粉化した粒子

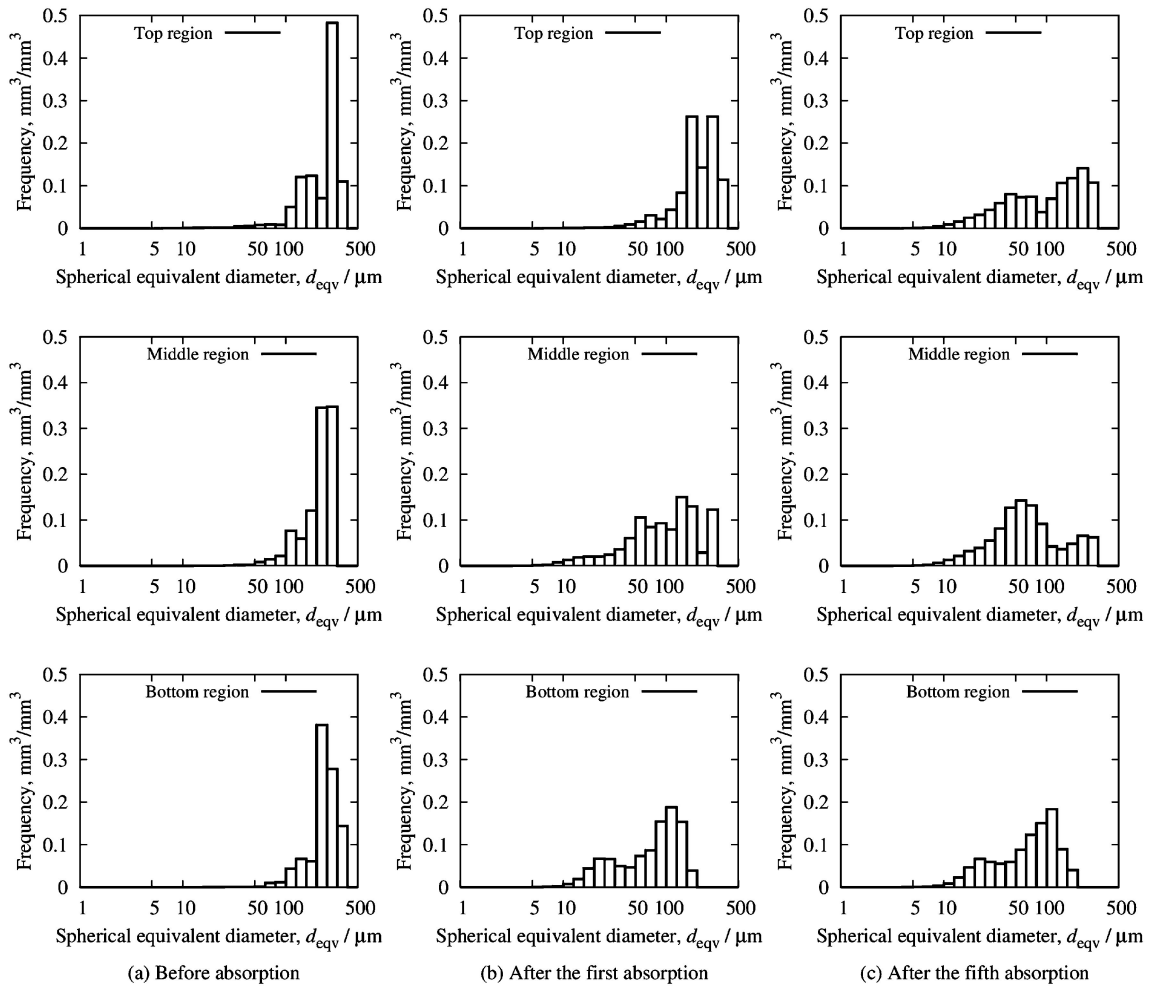


Fig. 9 Volume-based particle size distributions of the alloy packed beds.

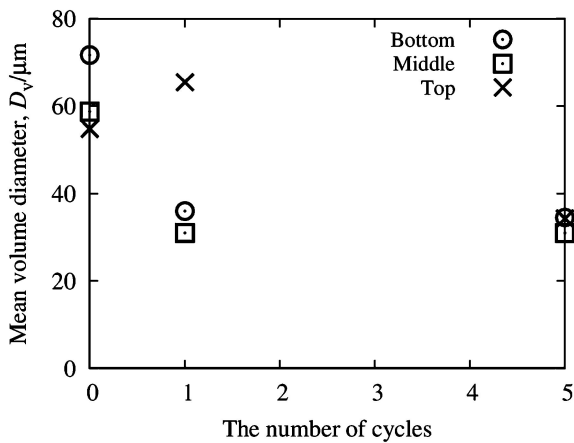


Fig. 10 Mean volume diameters at each stage.

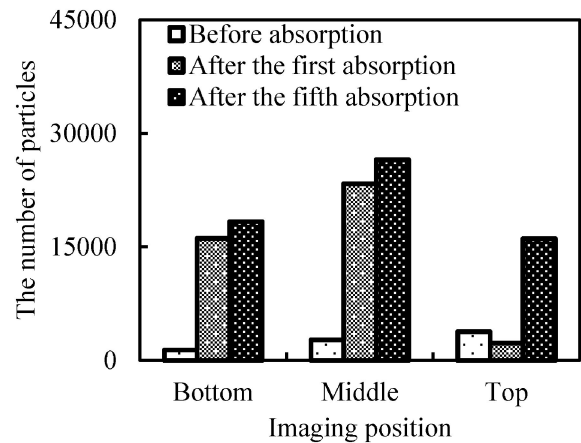


Fig. 11 Number of alloy particles in each region.

がほとんど存在しないことを表す。一方、5回目の水素吸蔵後においては、1回目の水素吸蔵後と比較して平均体積径は小さく、粒径分布において粒径 100 μm 以下の位置に小さなピークが現れず、粒子数が増加した。前報において、著者らは5回目の水素吸蔵後の Top 領域について、領域内下部で粒子が微粉化し、領域内上部の粒子が形状を留めている様子を確認している。このことから、粒径分布に現れた粒径が小

さい側と大きい側のピークはこれらの微粉化した粒子および形状を留めていた粒子に対応すると考えられる。

以上より、本研究で得られた粒子を認識する画像処理手法を適用し、充填層の粒径分布から偏析を評価することができた。今回得られた結果は前報における結果を数値的に裏付けており、今後充填構造の変化を評価するうえで有効な手法であることを示した。

4. 結 言

水素吸蔵合金充填層の充填構造を定量的に評価するため、充填層の三次元 X 線 CT 画像に対し、充填層を構成する粒子を認識する手法を提案した。提案した手法を粒径が既知のガラスビーズ充填層に適用し、その妥当性を検討した。さらに、本手法を水素吸蔵合金充填層の三次元画像に適用して粒径分布を抽出し、水素の吸放出が局所の粒径分布に及ぼす影響を検討した。その結果、以下の知見を得た。

(1) 本論文で提案した手法を粒径が既知のガラスビーズ充填層に適用することによって、充填層の X 線 CT 三次元画像から妥当な粒径分布を得ることが可能であることを示した。

(2) 本論文の手法を水素吸蔵合金充填層の三次元画像に適用し、合金量・粒径分布・平均体積径および粒子数を評価することによって、前報の結果を数値的に裏付けた。

以上より、水素吸蔵合金充填層の X 線 CT 三次元画像のような密に粒子が存在する充填構造を定量的に評価することが可能であることを示した。

本研究は JSPS 科研費 13J06639, 24760619 の助成を受けたものです。

文 献

- 1) M. Okumura, K. Terui, A. Ikado, Y. Saito, M. Shoji, Y. Matsushita, H. Aoki, T. Miura and Y. Kawakami: *Int. J. Hydrogen Energy* **37**(2012) 6686–6693.
- 2) B. Y. Ao, S. X. Chen and G. Q. Jiang: *J. Alloy. Compd.* **390**(2005) 122–126.
- 3) M. Okumura, A. Ikado, Y. Saito, H. Aoki, T. Miura and Y. Kawakami: *Int. J. Hydrogen Energy* **37**(2012) 10715–10723.
- 4) T. Matsushima, K. Uesugi, T. Nakano and A. Tsuchiyama: *J. Appl. Mech.* **11**(2008) 507–515.
- 5) L. Vincent and P. Soille: *IEEE Trans. Pattern Anal. Machine Intell.* **13**(1991) 583–598.
- 6) C. Otsuka, T. Horiuchi and Y. Ohta: *J. Hum. Environ. Eng.* **3**(2001) 214–217.
- 7) N. Otsu: *IEEE Trans. Syst. Man Cybern.* **9**(1979) 62–66.
- 8) C. Couprie, L. Grady, L. Najman and H. Talbot: *ICCV'09* (2009).
- 9) PowerWatershed source code, <http://powerwatershed.sourceforge.net>, (accessed 2014.08.23).