

氏名	せん ぼし さとし 千 星 聡
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成13年9月12日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科、専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程)材料加工プロセス学専攻
学位論文題目	高融点合金および水素吸蔵合金の水素処理による組織変化に関する研究
指導教官	東北大学教授 花田 修治
論文審査委員	主査 東北大学教授 花田 修治 東北大学教授 岡田 益男 東北大学教授 板垣 乙未生

論文内容要旨

水素は人類全体が平和で豊かな生活と地球環境と順応した社会を創造するための新エネルギーとして、また新技術を担う各種機能性材料を製造・開発するためのキーアイテムとして無限の可能性を秘めた元素である。水素を利用した技術をさらに発展させるためには、とりわけ金属水素化物の利用が必須であり、水素と金属材料の相互関係を明確に理解することが更なる技術発展に直結するといえる。そこで本研究では、水素が金属材料へ及ぼす影響を総合的に理解するために、水素処理による金属材料の組織変化に関する詳細な調査を行った。特に、本研究では高融点合金および水素吸蔵合金の水素処理による粉末化機構を解明すること、および水素処理にともなう材料の組織変化を系統的に調べることに主要な目的を置いており、その結果から水素が及ぼす金属材料の組織変化に関する基礎的知見を獲得していく。本論文の前半では高融点合金の水素処理による粉末化について、後半では水素吸蔵合金の水素処理による微細組織と水素吸蔵特性の相互関係について報告する。

第1章は序論である。新エネルギー時代、ハイテクノロジー時代の大きな変革を乗り越えるために水素の利用は必要不可欠であり、水素エネルギーシステムの開発の必要性、水素を利用した材料製造プロセスの優位性についてまとめている。金属水素化物に関する研究の現状を踏まえた上で、本研究に至った経緯および目的について述べている。

第2章から第4章までは水素処理による高融点材料の粉末化について調査した。第2章では、高温構造用材料として注目される Nb₃Al 基合金について、その組織形態が粉末化に及ぼす影響を調べた。まず、均質化処理を施した Nb₃Al 単相合金、Nb₃Al と Nb 固溶体の二相合金、Nb₃Al と Nb₂Al の二相合金の3種類の Nb₃Al 基合金を用いて、室温付近で水素圧力を 0.01 - 3.2 MPa と変化させた水素処理を行い、粉末化に及ぼす構成相の影響について調べた。その結果、Nb₃Al 単相合金より二相合金で粉末化が促進させることがわかった。水素処理後に Nb 固溶体相は 10.9 %、Nb₃Al 相 8.6 %、Nb₂Al 相は 1.5 % の体積膨張が示され、構成相により水素吸蔵能が異なることがわかった。二相合金では水素吸収により二相間に体積膨張差が発生し、ひずみが蓄積されるため、これを開放するために破壊が起こり粉末化するといえる。次に、同組成の Nb₃Al と Nb 固溶体の二相合金について、異なる温度で均質化熱処理することにより Nb₃Al と Nb 固溶体の組織を変化させた合金を用いて、粉末化に及ぼす組織および破壊靱性の影響を調べた。靱性に富む試料ほど微粉化しにくく、靱性に乏しいものは微粉化しやすいことが示され、合金の組織学的特徴が粉末化に影響することが明らかになった。以上より、水素処理による粉末化を促進させるためには、合金が容易に多量の水素を吸収する相から構成されること、多相であること、材料の破壊靱性を低下させることが有効であるとの指針が得られた。以上の結果は、Nb₃Al 基合金だけでなく他の合金系でも構成相の選択および組織制御により水素処理による粉末化が促進されることを示唆するものである。

第3章では、Nb₃Al 基合金で得られた指針をもとに、水素処理による Ta 固溶体/Ta₂Ni 二相合金の粉末化を試み、粉末作製プロセスの開発を目指した。Nb₃Al 基合金と同様に、Ta 固溶体/Ta₂Ni 二相合金でも室温付近での水素処理により試料表面からの連続的な粉末化がみとめられた。また、粉末化後には Ta 固溶体相で大きな体積膨張が起こり、脆性な Ta₂Ni 相で優先的にクラ

ックが伝播することが明らかになった。以上のことから、二相合金の水素処理による粉末化は①表面からの水素吸収、②ひずみの導入、③クラックの発生、伝播の順序で進行し、表面からの剥離的な破壊が連続的にくり返され、薄片状の粉末が作製されると結論できる。また、水素処理-メカニカルグラインディング-脱水素処理による微細粉末作製を試み、水素処理による粉末化を利用した粉末作製プロセスを提案した。水素処理により得られた粉末は水素吸収に起因して脆性であるため低エネルギーで微細粉末化できる。さらに、適切な脱水素処理により合金内から水素を完全に除去することが可能であるため、不純物濃度の低い微細粉末合金を作製できることが明らかになった。水素処理を利用した粉末作製プロセスは種々の高融点合金で応用可能であり、高品質な合金粉末を作製する手段として有効であるといえる。

第4章では、Ta単相材料の粉末化を促進させるための適切な水素処理条件を探索することを目的とし、再結晶熱処理により等軸結晶粒組織を有するTa試験片を種々の水素処理プロセスに供した。水素雰囲気中で1473 Kまで昇温後、低温で保持する水素処理プロセスでは、Ta試験片に複数のクラックが円周状に伝播した。高温での水素処理はTa表面の酸化膜を還元するための活性化過程であり、低温での保持過程でクラックが導入されると考える。クラックの伝播は活性化処理後の保持温度が低温であるほど顕著にみとめられる。Taは低温であるほど多量の水素を吸収し、大きな体積膨張を示す。これに起因して、大きなひずみが導入され、多くのクラックが伝播するといえる。また、水素処理による粉末化および組織変化を観察した結果、Ta試料には変形帯もしくは変形双晶と考えられる帯状模様が観察され、そこを起点としたクラックがみとめられる。さらに、クラックの伝播は結晶粒内で起こり、破面は脆性破壊による擬へキ開の形態であった。以上から、水素処理による粉末化は、試料表面が活性であること、水素吸収により相当量のひずみが発生すること、Taが脆化することが大きく影響するといえる。よって、これらが促進されるような水素処理プロセスを施すことにより、単相材料でも微細粉末化を達成することが可能であるといえる。

第5章、第6章では水素吸蔵合金の組織と水素吸蔵特性の関係を調べた。第5章では、代表的な水素吸蔵合金であるTiMn₂ラーベス相合金(Ti-60 at. % Mn)の水素処理サイクルにともなう水素吸蔵特性の劣化についての基礎的知見を得ることを目的とし、本合金の水素吸収-放出サイクル特性の劣化および微細組織変化を調査した。水素吸蔵特性は水素吸収放出サイクルにともない著しく劣化する。一方、水素圧力を3.2 MPaから0.01 MPaまで減圧する水素放出プロセスだけでは完全に水素が脱離されず、合金内に水素が残留する。合金内に吸収できる総水素量は一定であると考えられるので、くり返し水素処理にともない合金内に残留する水素含有量が増加することに関連して、合金の水素吸収量が低下するといえる。本合金は最初の水素処理により著しく微粉末化する。微粉化はその後の水素処理のくり返しにともない緩やかに進行する。また、水素吸収放出サイクルにともなう微細組織の変化としてTiMn₂相は格子膨張し、不均一ひずみが増加することがわかった。また、水素処理によりTiMn₂相中にナノクラスター δ -TiHが形成される。TiMn相ではそれらの変化はみとめられない。以上から、TiMn₂相内の残留水素が格子膨張、不均一ひずみ、Ti水素化物形成など変化をもたらし、合金の水素吸蔵特性を劣化させると考える。

第6章では、TiMn₂ラーベス相基二元合金の組織および組成が水素吸蔵特性に及ぼす影響についての基礎的知見を得るために、Mn組成を系統的に変化させた合金の水素吸蔵特性を調べた。熱処理したTi-56, 57, 59 at. % Mn合金はTiMn₂相のMn組成が均一に60 at. %であり、Ti-59 at. % Mn合金でTiMn₂相の体積分率が最も多かった。また、熱処理したTi-59, 60, 61, 62, 64, 67 at. % Mn合金ではMn組成の増加にともないTiMn₂相のMn組成も増加する。水素吸蔵特性およびくり返し吸蔵特性は熱処理したTi-59 at. % Mn合金で最良であった。これは、Mn組成が60 at. % TiMn₂相で水素吸蔵特性が最良であり、Mn組成の増加するにともない水素吸蔵特性は急激に低下するためといえる。また、TiMn相は水素吸蔵特性に影響しないと考えられるので、TiMn₂ラーベス相基二元合金の水素吸蔵特性はTiMn₂相の組成に依存すると結論付けられる。よって、TiMn₂ラーベス相基水素吸蔵合金で最良の水素吸蔵特性、およびくり返し水素吸蔵特性を得るためには、TiMn₂相のMn組成が60 at. %であること、TiMn₂相の体積分率が大きいことが要件となるといえる。TiMn₂ラーベス相基水素吸蔵合金で長寿命化を図る際には、組成および組織制御が有効である。

以上より、種々の高融点合金および水素吸蔵合金では水素吸収に起因して、マクロからマイクロ・ナノオーダーの様々な形態・組織に変化がもたらされるといえる。また、材料の初期の組織を制御することにより水素処理による粉末化および組織の変化も制御が可能である。これらより得られた結果は高融点材料の粉末作製プロセスとして、また水素吸蔵合金の長寿命化への開発指針として非常に意義深いものである。また、本研究より得られた知見は基礎的・系統的なものである。高融点合金、水素吸蔵合金だけでなく他の合金系へも応用が可能であると考えられる。以上のような金属組織学的な研究は、水素を利用した技術のさらなる進歩・発展の礎となると期待できる。

論文審査結果の要旨

水素はクリーンエネルギーとして大きな注目を集めているが、水素を利用した新しいプロセス技術にも関心が寄せられている。水素関連の材料開発あるいはプロセス開発をさらに発展させるためには、水素吸収により材料内部に生じる組織変化を理解し、体系化することが必要不可欠である。本論文は、高融点合金および水素吸蔵合金の水素吸収による組織変化を観察し、組織と特性との関係について検討した研究成果をまとめたもので、全編7章よりなる。

第1章は、序論であり、本研究に至った経緯および目的について述べている。

第2章では、)で粉末 Nb₃Al 基合金の水素処理による粉末化を調査し、単相合金 (Nb、Nb₃Al、Nb₂Al) より二相合金 (Nb/ Nb₃Al、Nb₃Al/Nb₂Al 化しやすいこと、合金の靱性に依存して粉末の形態が異なること、体積膨張は構成相により異なることを示し、水素吸収による粉末化は構成相間に発生したひずみに起因して起こる破壊が原因であることを明かにしている。

第3章では、Ta 固溶体/Ta₂Ni 二相合金の水素処理による粉末化を試み、表面からの水素吸収、ひずみの導入、クラックの発生、伝播により微粉化が進行することを明かにしている。

第4章では、純 Ta 単相材の水素処理による粉末化を調査し、試料表面が活性であり、水素吸収により大きな格子ひずみが発生する場合には単相材でも微粉化することを見出した。

第5章では、TiMn₂ 基二元合金の水素吸蔵サイクル特性の劣化およびそれにともなう微細組織変化を調査し、くり返し水素処理にともなう格子膨張、不均一ひずみ、ナノサイズの Ti 水素化物形成が合金の水素吸蔵特性を劣化させることを明らかにした。

第6章では、TiMn₂ 基二元合金の最高の水素吸蔵特性およびくり返し水素吸蔵特性は TiMn₂ 相の Mn 濃度が 60 at.% で TiMn₂ 相の体積分率が大きいときに得られることを示し、サイクル特性の劣化は組成および組織の制御で抑えられることを見出した。

第7章は結論である。

以上要するに本論文は、種々の高融点合金および水素吸蔵合金において、水素吸収に起因するマクロからナノオーダーでの様々な組織変化と微粉化あるいは水素吸蔵特性との関係を明らかにし、高融点合金の清浄な粉末作製プロセスの開発、およびくり返しサイクル特性に優れた水素吸蔵合金の開発に指針を与えたもので、材料加工プロセス学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。