Nb 系水素透過合金の水素化に及ぼす複相化効果に関する研究

A study on the effects of two-phase structure on hydrogenation behavior of Nb-based hydrogen permeation alloys

金沢大学大学院自然科学研究科

機械科学専攻

佐伯　賢英

Abstract

Nb based multi-phase hydrogen permeation alloys comprised of the bcc-(Nb, Ti) solid solution and B2-TiNi (TiCo) intermetallic compound are promising candidates for non-Pd hydrogen permeation alloy, and show good hydrogen permeability and hydrogen embrittlement resistance. It is known that the microstructure strongly affects the hydrogenation properties of these alloys, which means that hydrogen permeability and resistance of hydrogen embrittlement are changed by controlling microstructure. It is important to understand how hydrogenation properties are affected by the microstructure of these alloys, which teaches us the suitable microstructure for hydrogen permeation alloys. The first purpose of this work is to investigate the relationship between the hydrogen permeability and microstructure of these alloys and to discuss using a mixing rule for these two phases. The second one is to investigate changes in lattice parameter and full width at half maximum by hydrogenation and to discuss the mechanism of suppression of the hydrogen embrittlement in these alloys. In case of Nb-TiNi alloys, the relationship between the microstructure and hydrogen permeability mostly obeys the mixing rule. In other words, we can control hydrogen permeability of Nb-TiNi alloys by changing microstructure. For changes structure in these alloys, heterogeneous strain is introduced to B2 phase when bcc phase is expanded by hydrogen absorption. It seems that internal stress occurred by expansion of bcc phase is scattered by this heterogeneous strain. For the process of hydrogenation of these alloys, bcc phase in two-phase alloys is expanded by hydrogen absorption through a state of two-phase (bcc + bcc’) induced by hydrogen.

第 1 章　緒言

非 Pd 系水素透過合金として期待される Nb 系複相合金は水素透過性を担う bcc-(Nb, Ti)相と耐水素脆化性を担う B2 相から構成されることで良好な水素透過性と耐水素脆化性を両立する。水素透過膜は薄体化して使用することが望まれるが、これらの合金は複相組織であるため圧延や熱処理といった薄体化過程において組織が大きく変化し、水素化特性も変化する。つまり微細組織が複相化することで合金設計の自由度が増し、より高性能な水素透過膜を開発できる可能性がある。しかしながら組織と水素化特性の関係性については未解明な部分が多く存在し、これらを理解することは合金設計において不可欠であるといえる。

本論文では、複相組織が水素化特性に及ぼす影響について理解するために以下の 3 点について調査し、微細組織の複相化が水素化特性に与える影響について考察した。

1 点目は微細組織が水素透過度に及ぼす影響である。これまで Nb 系複相水素透過合金の組織や水素透過度について様々な報告がされてきたが、理論的に議論している報告は少ない。学術的手法を用いることで微細組織と水素透過度の関係性について詳細に理解することができると考えられる。そこで本研究では様々な組織の Nb-TiNi 合金や Nb-TiCo 合金に学術的手法を用いて組織と水素透過度の関係について考察した。

2 点目は複相化による水素雰囲気下での構造変化への影響である。水素脆化は構造変化や水素固溶量と密接に関係していることが知られている。純 Nb の水素脆化性に関する研究は古くからされているが、Nb 系複相水素透過合金の水素雰囲気下での構造変化に関係する報告は少ない。また、Nb と TiNi(TiCo)の水素吸蔵量に大きな差があることが知られており、水素吸蔵時の膨張量にも差があると考えられる。このような 2 相が共存した合金の水素化には非常に興味がもたれる。そこで本研究では水素雰囲気下における Nb 系複相合金の構造変化を調べることで複相化が耐水素脆化性に及ぼす影響を考察した。

3 点目は複相化による水素化過程への影響である。水素脆化は急激な水素濃度差が生じた際の体積変化が大きな要因であると報告されている。つまり、水素導入後からの水素化過程を調べることは合金の耐水素脆化性を理解する上で非常に重要である。そこで本研究では複相化が水素化過程にどのような影響を及ぼしているかを調べ、複相合金の耐水素脆化性について考察した。

以上の 3 点を理解することでより水素透過性、耐水素脆化性に優れた Nb 系複相合金の組織を提案できると期待される。

本論文は第 1 章緒言と第 7 章結言を含め、全 7 章で構成されており、各章の内容は以下のように要約される。

第 2 章　実験方法

本章では本研究に用いた実験装置や実験条件について述べた。本研究で用いた試験片は

アーク溶解、放電加工、研磨装置などを用いて作製した。合金の微細組織は走査型電子顕微鏡を用いて組織観察し、水素透過度は自作の水素透過装置を用いて水素流束を測定し、その値から算出した。水素雰囲気下での構造変化は X 線回折装置に反応チャンバーを設置し、高温高圧水素雰囲気下でのその場 X 線回折試験によって調べた。水素化過程は Spring-8 の量子科学技術研究開発機構ビームライン(BL22XU)を使用し、水素導入時からの格子定数の時間変化を調べた。

第 3 章　Nb-TiNi 合金の微細組織と水素透過度

本章では Nb-TiNi 合金$(Nb_4Ti_{46}Ni_{50})_{1-x}(Nb_{85}Ti_{13}Ni_2)_x$ の鋳造材、熱処理材、圧延・熱処理材について微細組織と水素透過度を調べ、それらの関係性を複合則により考察した。

$Nb_{19}Ti_{40}Ni_{41}$ 合金の鋳造材は random モデル、圧延・熱処理材は isolated (Nb, Ti)モデルに近い値を示し、組織と水素透過度の関係を複合則で記述することが可能であった。さらには様々な組成の Nb-TiNi 合金の鋳造材でも組織と水素透過度は複合則に従うことが確認された。このことから複合則は Nb-TiNi 合金の組織と水素透過度を議論する上で非常に有効であるといえ、水素透過度の高い組織を得るためには(Nb, Ti)相の水素透過方向への連続性を高くする必要があるといえる。また、(Nb, Ti)相体積率が 45 %以上の合金では熱処理材や圧延・熱処理材で(Nb, Ti)相の連続性が高い組織が容易に得られることも確認された。一部の試料で複合則に従わない場合も存在し、(Nb, Ti)相の体積率や分布だけではなく結晶方位など他の因子も水素透過度へ影響することが示唆された。

第 4 章　Nb-TiCo 合金の微細組織と水素透過度

Nb-TiCo 合金は Nb-TiNi 合金と類似した組織を持ち、良好な水素透過性と耐水素脆化性を示す。本章では Nb-TiNi 合金で有効であった複合則を Nb-TiCo 合金でも適用し組織と水素透過度の関係について考察した。

Nb-TiCo 合金の共晶組成については組織と水素透過度の関係が複合則に従わないことがわかった。このことより Nb-TiCo 合金の組織と水素透過度の関係は Nb-TiNi 合金とは異なることが示唆された。

第 5 章　高温高圧水素雰囲気下での構造変化

本章では高温高圧水素雰囲気下その場 X 線回折試験によって B2 単相合金、bcc 単相合金、2 相合金の水素中での各相の構造変化を調べ、Nb 系複相合金の耐水素脆化性のメカニズムについて複相化の影響を検討した。

単相合金、2 相合金中ともに、B2 相は水素化による格子膨張は小さく、bcc 相の格子膨張

は大きかった。これは各相の水素吸蔵量の違いに起因すると考えられる。また、2 相合金中の bcc 相の格子膨張は bcc 単相合金に比べてやや抑えられることが明らかとなった。回折ピークの半値幅については Nb 系複相合金の B2 単相合金では水素化後に半値幅が増大しないが、2 相合金では B2 相回折ピークの半値幅が大きく増加した。これは 2 相合金では隣り合う bcc 相が水素化によって大きく格子膨張し、それによって B2 相が不均一に歪んでいることを意味する。このように B2 相が歪むことは bcc 相膨張によって発生する内部応力の分散に寄与していると考えられる。また同時に B2 相は bcc 相に圧縮応力を発生させ、bcc 相の膨張を抑制していると示唆される。以上のようにこれらの合金は複相化することで耐水素脆化性を向上させていることが明らかとなった。

第 6 章　高輝度 X 線回折による高温高圧水素雰囲気下での水素化過程の観察

本章では高輝度 X 線回折試験により単相合金、2 相合金の結晶構造の時間変化を調べ、複相化が水素化過程に及ぼす影響を検討した。

Nb-TiNi 合金では bcc 相の格子膨張が平衡に達する時間が(Nb, Ti)単相合金、$Nb_{19}Ti_{40}Ni_{41}$ 合金の鋳造材、$Nb_{19}Ti_{40}Ni_{41}$ 合金の熱処理材の順で長くなり、水素拡散係数の大小関係と密接に関係しているといえる。また、$Nb_{30}Ti_{35}Co_{35}$ 合金の鋳造材と熱処理材における bcc 相の格子膨張平衡到達時間はともに約 110 秒であり、これは $Nb_{30}Ti_{35}Co_{35}$ 合金の鋳造材・熱処理材の水素拡散係数がほとんど変わらないためであると考えられる。Nb-TiNi 合金、Nb-TiCo 合金ともに 2 相合金では bcc 相が水素化する際 bcc 相 ＋bcc'相の 2 相状態を経て水素化する。これは 2 相の相境界に存在するミスフィット転位部が優先的に高濃度水素相へと変化しているためではないかと考えられる。このように単相合金と複相合金では水素化する過程が異なることが明らかとなった。

平成２９年　2月　8日

学位論文審査報告書（甲）

１．学位論文題目（外国語の場合は和訳を付けること。）

Nb 系水素透過合金の水素化に及ぼす複相化効果に関する研究

２．論文提出者　(1) 所　属　機械科学　専攻

(2) 氏　名　佐伯（さえき）　賢英（よしひで）

３．審査結果の要旨（600～650 字）

当該学位論文に関し、平成２９年２月８日に第１回学位論文審査委員会を開催し、提出された学位論文及び関連資料について詳細に検討した。平成２９年２月８日の口頭発表後、第２回学位論文審査委員会を開催し、協議の結果以下の通り判定した。

本論文で研究対象とした水素透過合金は、水素化挙動の異なる２相からなる合金である故、特性改善手法や水素化による構造変化の理解が困難であった。本論文では、微細組織と水素透過性の関係を詳細に調べ、２相合金の水素透過度が複合則で説明できるこことを示した。また、圧延・熱処理条件により両相の結晶方位関係が変化することを見出し、相境界面の構造も水素透過に影響を与える因子であることを示した。

また、SPring-8 にて高温高圧水素雰囲気下での構造変化の過程を１秒毎に測定する機器を開発した。Nb 相のみから成る単相合金を水素化すると単相を維持したまま水素化されるが、TiNi 相が共存する２相合金中では、Nb 相は TiNi 相の拘束を受け、二相分離を経て水素化されることを初めて観察した。

以上のように、本論文は複相合金の微細組織と水素透過性の関係、水素化に伴う構造変化等について新しい知見を得るなど、水素透過合金の工業化に大きく貢献するとともに学術的価値も高い。よって、本論文は博士（工学）の学位に値すると判定した。

４．審査結果　(1) 判　定（いずれかに○印）　合　格　・　不合格

(2) 授与学位　博　士（　工学　）