



Title	水素吸蔵合金の水素吸放出に伴うナノ構造変化の陽電子寿命法による研究
Author(s)	榎，浩司
Citation	大阪大学, 2004, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/1321
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名	さかき 紹司
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 18698 号
学位授与年月日	平成 16 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科マテリアル科学専攻
学位論文名	水素吸蔵合金の水素吸放出に伴うナノ構造変化の陽電子寿命法による研究
論文審査委員	(主査) 教授 白井 泰治 (副査) 教授 馬越 佑吉 教授 森 博太郎

論文内容の要旨

本論文は、格子欠陥を敏感に検出することが可能な陽電子寿命法を用いて、水素吸蔵合金の水素吸放出に伴うナノ構造変化を明らかにし、ナノ構造が水素化特性に及ぼす影響や水素化に伴う特異な大量空孔生成現象のメカニズムの解明を行った成果をまとめたものであり、以下の 8 章より構成されている。

第 1 章では、本研究の背景および目的について述べている。

第 2 章では、陽電子寿命測定の原理と解析方法、また第一原理計算による陽電子寿命評価の方法について述べている。

第 3 章では、AB₂ 型水素吸蔵合金 ZrMn₂ 合金の水素化に伴う格子欠陥形成について述べている。水素化に伴う大量の空孔形成という新たな現象について、そのメカニズムを明らかにするために、水素濃度を制御しながら陽電子寿命を測定可能な装置を作製している。その結果、水素化物の形成に伴って空孔が形成されることを明らかとしている。

第 4 章では、AB₅ 型水素吸蔵合金の水素化に伴う格子欠陥形成について述べている。水素化に伴う過剰空孔形成が一般的な現象であることを確認するとともに、導入された空孔は水素のトラッピングサイトとして作用することを明らかとしている。

第 5 章では、LaNi₅ の Ni を第 3 元素 (Al、Co、Mn) で置換し、水素吸放出に伴い形成される格子欠陥への影響について、陽電子寿命測定、粒度分布測定、微小硬度測定及び熱放出スペクトルを用いて検討を行っている。その結果、元素置換により合金の脆化を制御し、繰り返し吸蔵・放出特性を改善する指針を得ている。

第 6 章では、純金属である Pd や Pd-Ag 系合金を用いて、水素化に伴う空孔形成現象のメカニズム解明を行い、水素化に伴う空孔形成は水素の放出過程においても生じることを明らかとしている。一方水素を吸蔵しても、相分離をしない場合には空孔形成が生じないことを明らかにし、水素化に伴う空孔形成は相分離時に生じる歪に起因することを示している。

第 7 章では、水素誘起アモルファス化現象について、陽電子消滅法により格子欠陥の視点からアプローチを行い、そのメカニズム解明を試みている。水素誘起アモルファスとメカニカルグラインディングや液体急冷により作製したアモルファスとの比較検討を行った結果についても述べている。

第 8 章では第 3 章から第 7 章で得られた知見について総括している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、格子欠陥を精度よく検出できる陽電子寿命測定法を用いて、水素吸蔵合金の水素化特性に大きく影響を与える格子欠陥生成機構を明らかにし、水素化特性改善に向けた指針を得ている。また水素化に伴う空孔形成現象の機構解明や、水素誘起アモルファスの形成機構の解明も行っている。その成果を要約すると以下のとおりである。

1. AB_2 、 AB_5 型水素吸蔵合金を用いて、水素化により高密度の転位に加えて多量の原子空孔が形成されることを明らかにしている。この空孔形成は、現在までに知られている空孔形成のメカニズムでは説明できない特異な現象である。
2. 実用合金である $LaNi_5$ に第3元素を添加し、Niの3gサイトを優先的に占有するAlやMnで置換した場合に、 $LaNi_5$ 2元合金と比較して格子欠陥の形成が抑制されることを見出し、繰り返し水素吸蔵・放出特性の改善に向けた新たな指針を得ている。
3. 純Pdを用いて、空孔形成は水素吸蔵過程だけでなく、水素放出過程においても生じることを示している。さらにPd-Ag合金を用いて、固溶体と水素化物の2相共存領域を通過する場合に顕著に空孔が形成されることを見出し、この空孔形成が新しい相変態誘起空孔形成メカニズムによることを示している。
4. 水素誘起アモルファス化現象は、核生成・成長型の相変態であることを示し、その駆動力は、他の固相-固相反応のアモルファス化と同様、格子欠陥形成に伴い上昇する歪エネルギーであることを明らかとしている。

以上のように、本論文は、水素吸蔵合金の繰り返し水素吸蔵・放出特性改善に向けた新たな指針を示すと共に、未知であった水素化に伴う空孔形成メカニズムや水素誘起アモルファス化のメカニズムを明らかとしており、材料工学の発展に寄与するところが大きい。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。