

博士論文の要旨及び審査結果の要旨

氏名 PIAO Jiaxiang
 学位 博士 (工学)
 学位記番号 新大院博 (工) 第 431 号
 学位授与の日付 平成 27 年 9 月 24 日
 学位授与の要件 学位規則第 4 条第 1 項該当
 博士論文名 Metal-Hydride Formation Mechanism Measured by Acoustic Emission Methods
 (アコースティック・エミッション法による金属の水素化機構の解明)

論文審査委員 主査 教授・武田 直也
 副査 教授・山内 健
 副査 教授・坪井 望
 副査 准教授・椎名 亮輔
 副査 助教・村上 貴洋
 副査 名誉教授・原田 修治

博士論文の要旨

水素貯蔵合金は、爆発の危険性のある水素を大量かつ安全に貯蔵可能なことから、水素エネルギー利用社会のブレークスルーとして優秀な材料の開発が待たれている。学位申請者の所属する研究グループでは、金属水素化物形成機構の理解からの材料開発に取り組んでおり、その成果として、金属中の固溶水素による電子状態の変化に加え、その水素周辺の格子歪みに他の水素が集まることで歪みエネルギーを緩和する弾性的な水素化物機構のモデルを報告してきた。本博士論文では、水素化の際の僅かな応力により金属が容易に変形する現象に着目し、水素化における塑性変形の解明を目的とした。研究方法として、塑性変形時に発生する超音波領域の AE 波の測定を提案し、AE 測定法を応用した新しい AE 測定法の開発と測定データの解析から、水素化の機構を転位論に基づき論じたものである。

学位申請論文は、以下の四章から構成されている。

第一章では本研究の動機と目的ならびに研究の意義を述べた。研究に必要な金属-水素系の基礎物性、水素化の手法と金属水素化物形成についてまとめた。さらに、水素化の際の僅かな応力により金属が容易に変形する現象に言及し、その解明を学位申請論文の目的とすることが述べられた。研究方法として、塑性変形時に発生する AE (Acoustic Emission) 波を応用することを提案し、AE 測定法を概観し、AE 発生のイベント情報と AE 原波形のフーリエ変換であるスペクトル解析から得られる情報について述べ、本研究手法の妥当性を示した。

第二章では、新しく開発したガス加圧型 AE 測定セルとこのセルを用いて、測定対象としたパラジウムの水素化についての詳細を述べた。すなわち、材料系では、AE 測定法は引っ張り試験に併用されることが多いが、水素化には 1MPa 程度の水素ガス圧環境とする必要があることから、ガス加圧により試料に応力を与える本方式を考案し、その測定法について詳述した。はじめに、加圧ガスとして不活性ガスであるアルゴンを標準ガスとして用い、ガス圧を応力とすることで、AE 測定を行った。段階的な加圧の繰り返しにより、塑性変形を与えた応力まで再加圧しても AE 波が認められないことからカイザー効果による現象、すなわち、AE 波の発生が転位の運動によることを現象であることを確認した。パラジ

ウムは室温でも水素化物を形成することから、アルゴンガスで一度加圧した後、カイザー効果の領域内の低圧力の水素ガスに置換したところ、カイザー効果の領域内の低圧力であるにも係わらず、パラジウム水素化物の連続的な生成に対応し AE 波も連続的に発生することを見いだした。さらに、AE 波のスペクトル解析から、この連続的な AE 波はパラジウム結晶の部分転位によるものであることを転位論に基づき論じた。これらの結果から、金属水素化物が形成される場合、従来の金属格子の格子間位置に水素が侵入し格子が膨張するという単純なイメージではなく、水素化によりパラジウム格子がダイナミックに動きながら水素化物を形成する描像を提案した。

第三章では新しく開発した電解水素チャージ型 AE 測定セルとこのセルを用いて測定したパラジウムの水素化についての詳細を述べた。すなわち、水素過電圧 0.1V が水素ガス圧換算で 240MPa に相当することから、AE 法と併用することが水素化の機構を調べるうえで有力な測定法であることを述べた。しかしながら、予備実験により、電気分解時に試料電極から発生するガスによる AE 波との分離が必要になることを示し、塩橋を用いた 2 セル型とする測定法とすることで、電解法により発生する酸素ガス、また、水素ガスに特徴的な AE 波が分離できることを示した。さらに、パラジウムを電解法で水素化を行ったときの AE 波の詳細につて調べ、第二章で得られた実験結果に準ずる AE 波のスペクトルが得られることから、電解水素チャージ型 AE 測定セルを用いることの妥当性を示した。

第四章は本研究で明らかになったことをまとめた。すなわち、本研究の動機となった水素化の際の僅かな応力により金属の塑性変形が容易起こる現象について、塑性変形時に発生する AE 波を応用することが可能であり、水素化の機構を調べる方法として、本研究で開発したガス加圧型 AE 測定法と電解水素チャージ型 AE 測定法が有用であることを得られた測定結果を基に結論づけた。金属水素化物の形成は、固溶した水素の周りの格子歪みを緩和することで水素が集まるが、同時に金属格子に部分転位が発生し水素化が進行するという新しい描像が出来るとまとめた。最後に、この研究成果は、国内外で開発中のアルミ系水素化物の研究開発に寄与できる可能性があることを述べた。アルミニウムは、 AlH_3 と水素化により結晶構造が変わることで高密度に水素化できるが、水素化には 9GPa の超高压を必要とすることが開発状況の遅れの一つであるとした。

審査結果の要旨

本研究は、水素貯蔵合金の水素化の機構に、金属格子中に水素が単純に侵入するという従来の見方に対し、金属の水素化の進行の際には、金属格子に部分転位、すなわち、金属原子も移動しながら、水素化が進行するという新しい見方を実験的に示すことができた点で新規性が認められる。さらに、研究方法として、ガス加圧型 AE 測定法と電解水素ガスチャージ型 AE 測定法を考案し、これらの測定法に関する基本的な測定を確立できたことに意義がある。この研究方法は、水素化により結晶構造が変わるアルミ系水素化物の研究開発に役立つことが期待される。

以上、本研究は、水素エネルギー材料の開発に新しい知見と応用を付与する内容であることから、博士（工学）の博士論文として十分な内容と価値を有していると判断した。