## 学位論文内容の要旨

In general, hydrogen permeability  $\Phi$  of the alloy membrane is expressed as the product of the hydrogen diffusion coefficient D and the hydrogen solution coefficient K. Therefore, to improve the hydrogen permeability efficiently, the values of K and D should be separately considered. In the present study, hydrogen absorption and permeation behaviors of the Nb<sub>19</sub>Ti<sub>40</sub>Ni<sub>41</sub> and Nb<sub>30</sub>Ti<sub>30</sub>Co<sub>35</sub> alloys consisting of the eutectic phase are investigated by measuring pressure-composition-temperature (PCT) and by the hydrogen flow method and compared with those of palladium. The hydrogen absorption in those alloys do not obey the Sieverts' law in the pressure region of 0-1.0MPa at 573K, but it shows linear relationship between the difference in the square root of hydrogen pressure and hydrogen content between 0.1 and 0.4 MPa. Although the value of D for the  $Nb_{19}Ti_{40}Ni_{41}$  alloy is considerably lower than that of palladium, its high K value enhances the hydrogen permeability  $\Phi$ . It is suggested that the enhancement of D by microstructural control for Nb<sub>19</sub>Ti<sub>40</sub>Ni<sub>41</sub> alloy is effective for improvement of Φ. Furthermore, as-cast Nb<sub>19</sub>Ti<sub>40</sub>Ni<sub>41</sub> alloy and Nb<sub>30</sub>Ti<sub>35</sub>Co<sub>35</sub> show a fully lamellar microstructure, characteristic of the eutectic phase, which turns into a duplex phase by annealing at 1373 K for 168 h. Correspondingly, their hydrogen permeability at 573 K, decreases after annealing. Neither the as-cast nor the annealed alloys are susceptible to hydrogen embrittlement. The hydrogen solubility coefficient (K) and hydrogen content (C) for the annealed Nb<sub>19</sub>Ti<sub>40</sub>Ni<sub>41</sub> and Nb<sub>30</sub>Ti<sub>35</sub>Co<sub>35</sub> alloys at 573 K are almost the same as those for the as-cast samples, respectively. On the basis of  $\Phi = D \times K$ , it is conclude that lowering of  $\Phi$  in the eutectic Nb<sub>19</sub>Ti<sub>40</sub>Ni<sub>41</sub> and Nb<sub>30</sub>Ti<sub>30</sub>Co<sub>35</sub> alloys caused by the microstructural change is not attribute to the decrease in K, but rather is attributed to the reduction of D. The present study demonstrates that lowering of  $\Phi_{573K}$  caused by the microstructural change from a lamellar to the duplex microstructure can be attributed to a decrease in D, which is closely related to the change in the (Nb, Ti) phase from a continuous thin layer to discontinuous granules.

## 論文審査結果の要旨

非Pd系水素透過合金として注目されるNb-TiNiやNb-TiCo合金は、初晶と共晶から構成され、前者が水素透過性を、後者が耐水素脆化性を主に担うと考えられている。熱処理により共晶相の微細組織はラメラ組織から二相組織に変化し、水素透過度( $\Phi$ )は低下するが、耐水素脆化性は維持される。固溶係数KをPCT曲線より測定し、 $\Phi$ =DxKの関係より、拡散係数Dを算出し $\Phi$ の低下の原因がDの低下に起因することを明らかにした。また、TiNiとNbおよび共晶Nb-TiNiの $\Phi$ を実測し、複合則から計算される共晶相の $\Phi$ は実測値よりかなり高いことを示した。TiNiとNbの $\Phi$ の値が約500倍と大きく異なるにも関わらず、共晶相の $\Phi$ が高いことによって、全体的に $\Phi$ が嵩上げされ、実用性が生じることを示した。共晶相の $\Phi$ が高い原因として、多数の異相界面が水素拡散を促進すると説明した。さらに、共晶相とそれを構成するTiNiとNbの水素吸蔵量をジーベルツ装置により測定し、共晶相の水素吸蔵量が複合則から計算される値よりかなり小さく、これが共晶相の耐水素脆化性の発現に大きく寄与することを明らかにした。

要するに、Nb-TiNiとNb-TiCo共晶相の熱処理によるの低下の原因の解明、およびこれらが高いのを示す理由を解明したもので、耐水素脆化性に優れる水素透過合金の研究発展に多大の貢献をした。よって、申請者は、北見工業大学博士〔工学〕の学位を授与される資格があるものと認める。