

令和 2 年 5 月 21 日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H03408

研究課題名(和文) Nb-TiNi 複相合金における構成相の方位制御と水素透過性

研究課題名(英文) Controlling of crystal orientation of constituent phases in Nb-TiNi alloys and their hydrogen permeability

研究代表者

石川 和宏 (ISHIKAWA, Kazuhiro)

金沢大学・機械工学系・教授

研究者番号：10312448

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：Nb-TiNi合金は鑄造状態で共晶組織を形成するが、圧延・熱処理により粒状組織に変化する。それに伴い、水素透過度は大きく低下する。しかし同じ粒状組織でも、圧延を行った場合と行わない場合で、水素透過度が大きく変わることを明らかにした。合金を構成する2相の方位関係を調べた結果、圧延を行わない場合は、再結晶が起こらずに相境界面を減少させるために粒状化し、両相の方位が揃うことがわかった。一方、圧延を行った場合は再結晶により粒状組織が形成され、両相の方位関係がランダムになることがわかった。以上より、合金の水素透過性は、両相の結晶方位関係に強く影響を受けることを解明した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高純度水素を効率的に多量に製造するには、非パラジウム系水素透過合金を実用化する必要がある。本研究では、Nb相とTiNi相からなるNb-TiNi水素透過合金に着目した。水素透過合金は、薄膜化と格子欠陥除去のために圧延・熱処理が必要になる。これを行うと、微細組織が大きく変化し水素透過性が大きく変わる。水素透過性の高い合金を効率的に製造する手法が求められている。本研究では、合金の微細組織と水素透過性の関係を調べ、Nb相の形状以外にも、Nb相とTiNi相の方位関係も合金の水素透過性に大きな影響を与えるとを見出し、水素透過合金開発指針を提示することができた。

研究成果の概要(英文)：The Nb-TiNi alloy forms a eutectic structure in the cast state, but changes to a granular structure by rolling and annealing. Hydrogen permeability also decreases by microstructural changes. However, it was clarified that hydrogen permeability was significantly different in rolled and non-rolled alloys. As a result of investigating the orientation relationship between the two phases constituting the alloy, it was found in non-rolled alloy that granule structure is formed to reduce the phase boundary and the orientation of these two phases is aligned. On the other hand, in rolled alloy granule structure was formed by recrystallization, and the orientation relationship of both phases became random. It was clarified that the hydrogen permeability of the alloy is strongly affected by the crystal orientation relationship of both phases.

研究分野：材料工学

キーワード：水素透過 組織制御 結晶方位関係 構造変化

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

Nb<sub>19</sub>Ti<sub>40</sub>Ni<sub>41</sub>合金は鑄造状態で bcc-Nb 相と B2-TiNi 相からなるラメラ組織を形成する。この合金を 1373K で熱処理した場合、50%冷間圧延後に 1373K で熱処理した場合は、どちらも B2 相中に bcc 相が塊状に析出した組織に変化する。ところが、両合金は類似した微細組織を有しているが、圧延後に熱処理した合金の水素透過度は圧延を行わない合金の 1/10 程度と大きな差が現れる。この原因の 1 つとして、両相の方位関係が考えられる。相境界面における方位関係がランダムなのか、cube-on-cube なのかにより水素の拡散挙動が変化し水素透過性が変化すると考えられる。

また、bcc 相および B2 相の格子定数は 0.330nm、0.300nm と格子定数が 10%異なっている。この合金を水素化すると、bcc 相が水素を固溶し格子定数が 0.340nm に増大する。水素化により格子定数差がさらに増大しても cube-on-cube の関係を維持できるかは水素透過性能に直接関係するばかりでなく、学術的にも興味深い。

以上のように、Nb-TiNi 複相合金の水素透過性は、構成相の方位関係に強く景況を受けると考えられる。本合金の工業化および高性能化のためには両相の方位と水素透過性の関係を理解し適切に制御することが重要と考えられる。

### 2. 研究の目的

異なる圧延・熱処理条件で作製した Nb-TiNi 合金の組織観察、相境界面観察、方位解析を行い、bcc 相と B2 相の方位関係と合金作製条件の関連を定量的に整理する。次に、これら合金の水素透過性を調べ、水素透過度と両相の方位関係について理解する。放射光を用いた高温高压水素雰囲気下 *in-situ* X線回折により、水素化に伴う方位変化、膨張量、水素化物生成過程を解明する。

### 3. 研究の方法

アーク溶解炉により組成の異なる Nb-TiNi 合金を作製した。ロール圧延機により試料を一定量圧延した後、電気炉を用いて熱処理を行い目的の組織を得た。X線回折装置および走査型電子顕微鏡を用いて、試料の構造、組織を確認した。電子線後方散乱回折分析装置 (EBSD) を用い、bcc および B2 相の方位関係や集合組織を解析した。

上記により得られた合金の両面をスパッタ装置を用いて Pd で被覆し、水素透過測定装置にて合金の水素透過度  $\Phi$  を 250-400°C の範囲で測定した。また、PCT 装置を用いて、水素圧力と水素吸蔵量の関係を測定し、水素固溶係数  $K$  を求めた。

水素化に伴う構造変化を放射光施設にて行った。バルク状試料が自立可能な試料ホルダーを作製し、ステンレスチューブに装填した。それを電気炉に挿入し SPring-8 の BL22XU ビームラインにセットした。チューブ内を既設の真空ポンプを用いてシンク排気した後、400°C に加熱した。エネルギーが 70keV の X線を照射し、透過した回折 X線を既設のフラットパネルにて測定した。得られた 2次元回折パターンから、両相の水素中における両相の方位関係を解析した。

### 4. 研究成果

図 1 (a)に Nb<sub>19</sub>Ti<sub>40</sub>Ni<sub>41</sub>合金の微細組織を示す。白色の Nb 相と黒色の TiNi 相が層状組織を形成していることが分かる。この合金中で Nb 相の体積率は、35±5%であった。この合金を冷間圧延せずに 1100°C で 168 時間熱処理した合金の微細組織を図 1 (b)に、室温で 50%の冷間圧延後に同様の熱処理を行った合金の微細組織を図 1 (c)に示す。どちらの合金も、熱処理により層状組織が消失し、TiNi 相中に Nb 相が粒状に析出した組織に変化した。冷間圧延を行っていない合金中での Nb 相の粒径および体積分率はそれぞれ 0.5-5μm、20±5%であった。一方、50%冷間圧延を行った合金中では、Nb 相の粒径が 3-10μm、体積率が 22±5%であった。圧延により Nb 相の粒成長が促進されたと考えられる。

図 2 に鑄造状態、50%冷間圧延後、熱処理後、50%圧延後に熱処理した Nb<sub>19</sub>Ti<sub>40</sub>Ni<sub>41</sub>合金の水素透過度をアレニウスプロット形式で示す。鑄造合金の 400°C における水素透過度は  $1.0 \times 10^{-8}$  (molH<sub>2</sub>m<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>Pa<sup>-0.5</sup>)であり、温度の低下とともに直線的に低下した。圧延せずに熱処理した合金の水素透過度は、400°C において  $5.2 \times 10^{-9}$  (molH<sub>2</sub>m<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>Pa<sup>-0.5</sup>)に低下した。一方、鑄造合金を 50%冷間

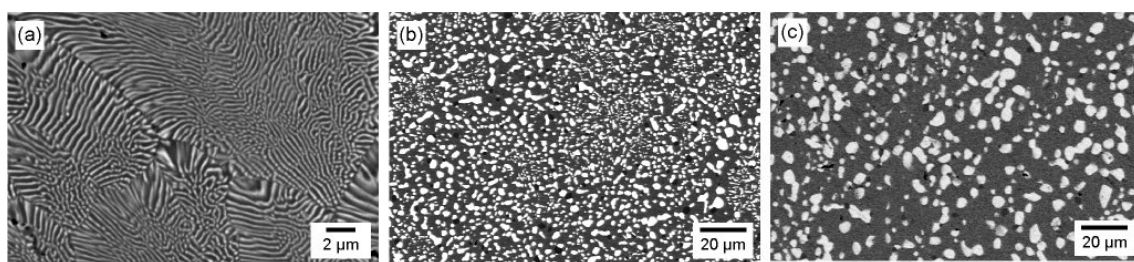


図 1 Nb<sub>19</sub>Ti<sub>40</sub>Ni<sub>41</sub>合金の微細組織、(a)鑄造状態、(b) 圧延なしで熱処理した状態、50%の冷間圧延後に熱処理した状態

圧延すると、水素透過度は  $6.2 \times 10^{-9}$  ( $\text{molH}_2\text{m}^{-1}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-0.5}$ ) に低下した。この合金を熱処理すると、 $400^\circ\text{C}$  における水素透過度は、 $1.2 \times 10^{-9}$  ( $\text{molH}_2\text{m}^{-1}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-0.5}$ ) へとさらに低下した。

次に、この合金の水素透過度の変化について考察する。鑄造合金を 50% 冷間圧延しても微細組織はほとんど変化しなかったことから、圧延による水素透過度の低下は、圧延中に合金内に導入された格子欠陥によるものと考えられる。初晶と共晶が存在する  $\text{Nb}_{40}\text{Ti}_{30}\text{Ni}_{30}$  合金でも生じる現象である[1]。本研究では、圧延の有無に関わらず熱処理により Nb 相が粒状化し、水素透過度が低下した。これまでの研究結果より、Nb-TiNi 2 相合金の水素透過度は複合則を用いて説明できることが分かっている[2]。Nb 単相合金および TiNi 単相の水素透過度  $\Phi_{\text{Nb}}$  および  $\Phi_{\text{TiNi}}$  と、各相の体積分率  $V_{\text{TiNi}}$  および  $V_{\text{Nb}}$  を用いて見積もることができる。

$400^\circ\text{C}$  における TiNi 相および Nb 相の水素透過度は、それぞれ  $6.7 \times 10^{-10}$  ( $\text{molH}_2\text{m}^{-1}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-0.5}$ )、 $1.6 \times 10^{-7}$  ( $\text{molH}_2\text{m}^{-1}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-0.5}$ ) であることから[2]、層状合金の水素透過度は式(1)[3]を用いて見積もることができ、実験値  $1.0 \times 10^{-8}$  ( $\text{molH}_2\text{m}^{-1}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-0.5}$ ) とほぼ同値になることが分かっている[2]。

$$V_{\text{TiNi}} \cdot \frac{\Phi_{\text{TiNi}} - \Phi}{\Phi_{\text{TiNi}} + 2\Phi} + V_{\text{Nb}} \cdot \frac{\Phi_{\text{Nb}} - \Phi}{\Phi_{\text{Nb}} + 2\Phi} = 0 \quad (1)$$

一方、Nb 相が TiNi 相中に粒状に析出した相合金の水素透過度は、次のように示される。

$$\Phi = \frac{V_{\text{TiNi}} \cdot \Phi_{\text{TiNi}} + V_{\text{Nb}} \cdot \Phi_{\text{Nb}} \cdot \frac{3\Phi_{\text{TiNi}}}{2\Phi_{\text{TiNi}} + \Phi_{\text{Nb}}}}{V_{\text{TiNi}} + V_{\text{Nb}} \cdot \frac{3\Phi_{\text{TiNi}}}{2\Phi_{\text{TiNi}} + \Phi_{\text{Nb}}}} \quad (2)$$

この合金の水素透過度を  $(1.2 \sim 1.3) \times 10^{-9}$  ( $\text{molH}_2\text{m}^{-1}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-0.5}$ ) と見積もることができる。以上より、合金が層状組織から粒状組織に変化した際の水素透過度の低下は、複合則から説明できる。粒状合金の水素透過度については、50% 圧延後に熱処理した合金の水素透過度は計算値とほぼ一致するが、圧延なしで熱処理した合金は計算値の 4 倍程度の高い水素透過度を示すことが分かった。図 1 の (b)、(c) に示したように両合金とも Nb 相が TiNi 相中に析出した組織を有しているので、両合金の水素透過度は複合則的には一致しなければならない。両合金の水素透過度が大きく異なることから、圧延の有無による水素透過度の変化は組織変化だけでは説明できない。この原因を調べるために、Nb 相と TiNi 相の方位関係について調べた。

図 3 に圧延の有無による熱処理後の合金の EBSD 測定結果を示す。冷間圧延していない合金においては、いくつかのドメインが存在し、1 つのドメイン内では Nb 相の方位が揃っていることが分かる。一方、TiNi 相については、結晶方位の異なる複数の結晶粒が存在している。Nb 相と TiNi 相の画像を同時に見ると、TiNi 相と Nb 相が同じ色で表示されている。これは両相の方位が揃っている、すなわち cube-on-cube の関係にあることを示している。一方、冷間圧延後に熱

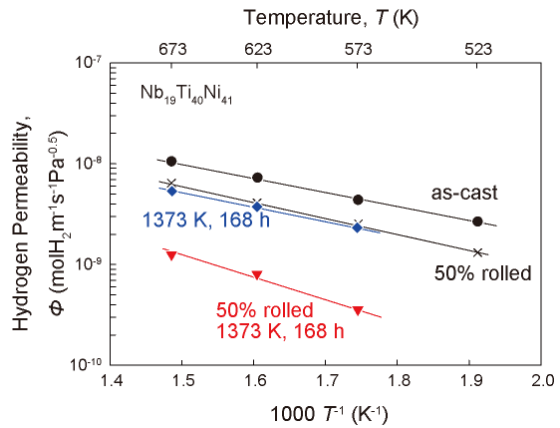


図 2 Nb<sub>19</sub>Ti<sub>40</sub>Ni<sub>41</sub> 合金の水素透過度の温度変化

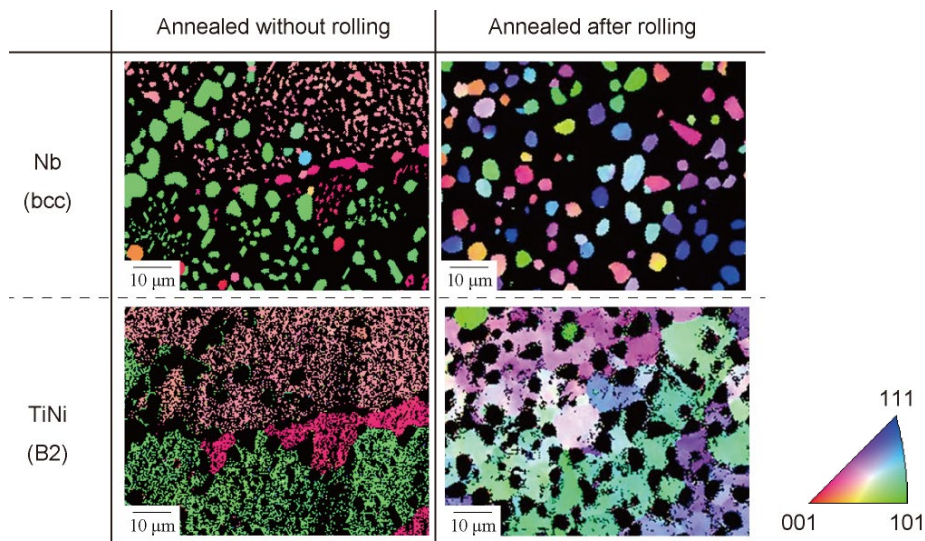


図 3 圧延の有無による bcc 相および B2 相の方位関係の変化

処理した合金では、個々の Nb 粒に方位関係は見られないことが分かる。また、TiNi 相も複数の粒細かく分断され、Nb 相との特別な方位関係も観察されなかった。 casting alloy の EBSD 測定も試みたが、EBSD 測定の分解能以下であり、 casting alloy 中での方位関係は測定できなかった。

そこで、 casting alloy における両相の方位関係を調べるため、および、EBSD での観察結果を再確認するために、Spring-8 放射光施設の BL22XU ビームラインにて、試料の X 線回折試験を行った。図 4 (a) に示すように、厚さ 0.7mm のバルク状試料に X 線を照射し、透過した回折 X 線を 2 次元フラットパネルにて検出した。図 4 (b) に casting alloy の X 線回折パターンを示す。回折パターンには、試料を縦に保持するための SUS による回折スポットも現れているが、Nb 相 (bcc) と TiNi 相 (B2) からの回折パターンが明瞭に観察された。また、この図より両相の回折パターンは常にペアになって表れていることが分かる。以上より、 casting 状態において両相は cube-on-cube の方位関係を有していると言える。図 4 (c) に圧延せずに熱処理した合金の X 線回折パターンを示す。

この図からも両相が cube-on-cube の関係を有していることが再確認された。また、冷間圧延後に熱処理した合金では、両相の回折スポットはペアで現れるのではなく独立して現れており、cube-on-cube の関係は観察されなかった。以上より、Nb-TiNi 合金は圧延の有無に関わらず熱処理により層状組織から粒状組織に変化するが、両相の方位関係が異なることが分かった。

Nb-TiNi 合金は、共晶型凝固の際に Nb 相と TiNi 相が cube-on-cube の方位関係を形成する。圧延なしで熱処理すると、層状組織は消失し粒状組織に変化するが、cube-on-cube の方位関係を維持する。層状組織では相境界面積が大きいと大きな界面エネルギーを有している。熱処理により相境界面を減少させるために方位関係を維持したまま粒状化が進行したと考えられる。一方、圧延後に熱処理した合金は、同じ粒状組織であっても cube-on-cube の関係は維持されない。熱処理中に再結晶が生じたためと考えられる。なぜ、Nb-TiNi 合金の水素透過性が Nb 相と TiNi 相の方位関係によって変化するかは実用上大変興味深い。合金中の水素拡散は合金の相協会構造に大きく影響されるため、2つの観点から相境界面の役割を考える必要がある。一般的に、相境界面は水素の拡散を促進するものと考えられている。一方で、水素のトラップサイトとして作用し、水素の拡散を抑制することも報告されている。例えば、高角度 (ランダム) 境界は自由体積により水素拡散を促進するが、点や空孔等の格子欠陥によって形成される小角境界は水素原子をトラップする傾向にある。

ここで、水素拡散における相境界面の効果について考える必要がある。図 5 に水素拡散方向と平行な相境界面、および垂直な相境界面の模式図を示す。圧延なしで熱処理した場合、2相が cube-on-cube の方位関係を有するが、2相の格子定数が 10%程度異なることから、相境界面にはミスフィット転位が周期的に存在する。このような方位関係の場合は、相境界面は存在してもほぼ粒内拡散と同等と考えることができる。一方、圧延後に熱処理した場合のように、2相の方位関係がランダムなときは、水素拡散方向と相境界面が平行な場合は、相境界面は水素の拡散経路

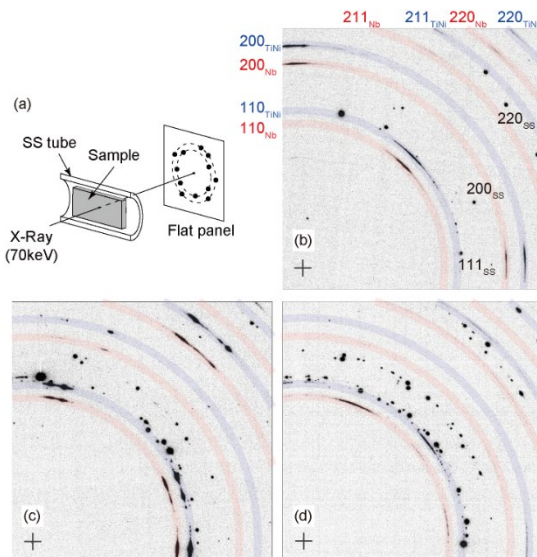


図 4 (a)放射光 X 線回折試験の模式図、得られた X 線回折パターン:(b) casting 状態、(c) 圧延なしで熱処理した状態、(d)50%の冷間圧延後の状態

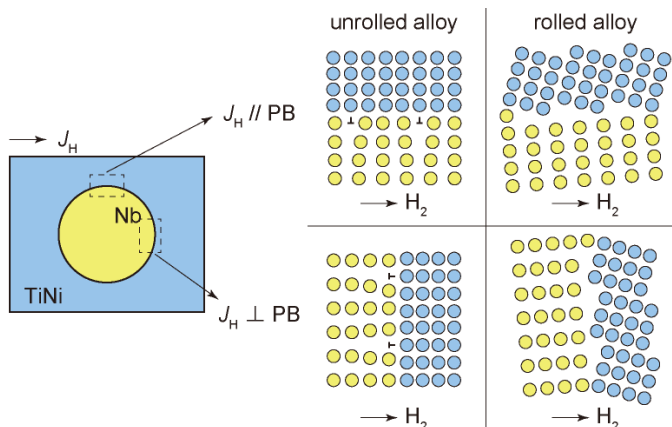


図 5 水素拡散方向と平行な相境界面と垂直な相境界面の模式図

となりうる。しかし、本合金では相が膜を貫通していないため、水素が膜を透過するためには Nb 相と TiNi 相の相境界面を何度も通過する必要がある。もし、水素拡散方向と相境界面が垂直な関係にある時は、水素は相境界面を通過するごとに粒内からの放出、粒内への吸蔵を繰り返すことになり、相境界の通過が困難になることも考えられる。以上のように、水素拡散方向と相境界面の構造には大きな関係があり、今後も研究継続が必要である。

<引用文献>

- [1] Ishikawa *et al.*, *Intermetallics*, 17 (2009) 109.
- [2] Saeki *et al.*, *J. Hydrogen Energy*, 39 (2014) 12024.
- [3] Wang *et al.*, *Int. J. Heat Mass Transf.*, 49 (2006) 3075.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ishikawa Kazuhiro, Saeki Yoshihide, Miyajima Yoji, Watanuki Tetsu, Machida Akihiko	4. 巻 44
2. 論文標題 Effects of rolling and annealing on hydrogen permeability and crystal orientation in Nb-TiNi two-phase alloys	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 International Journal of Hydrogen Energy	6. 最初と最後の頁 23101 ~ 23106
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） <a href="https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.021">https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.021</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 K. Ishikawa, K. Yonehara	4. 巻 749
2. 論文標題 Effects of tungsten addition on hydrogen absorption and permeation properties of Nb <sub>40</sub> Ti <sub>30</sub> Ni <sub>30</sub> alloy	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 J. Alloys Compd	6. 最初と最後の頁 634-639
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 K. Ishikawa, S. Tokui, K. Aoki	4. 巻 42
2. 論文標題 Hydrogen permeation in anisotropic Nb-TiNi two-phase alloys formed by forging and rolling	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Int. J. Hydrogen Energy	6. 最初と最後の頁 11411-11421
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計15件（うち招待講演 0件／うち国際学会 0件）

1. 発表者名 石川和宏、佐伯賢英、綿貫徹、町田晃彦
2. 発表標題 Nb-TiNi合金におけるbccおよびB2相の方位関係と水素透過度
3. 学会等名 日本学術振興会第172委員会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中野晴秋、廣川脩祐、吉野晃弘、宮嶋陽司、石川和宏
2. 発表標題 Nb40Ti30Ni30合金の水素透過・吸蔵特性に及ぼすFeW添加の影響
3. 学会等名 日本金属学会秋期講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岩井良太、傳田直起、宮嶋陽司、石川和宏
2. 発表標題 Nb19Ti40Ni41合金の圧延・熱処理による微細組織と水素透過度の変化
3. 学会等名 日本金属学会北陸信越支部、日本鉄鋼協会北陸信越支部連合講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中野晴秋、廣川脩祐、吉野晃弘、宮嶋陽司、石川和宏
2. 発表標題 Nb40Ti30Ni30合金の水素透過・吸蔵特性に及ぼすFeW添加の影響
3. 学会等名 日本金属学会北陸信越支部、日本鉄鋼協会北陸信越支部連合講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 石川和宏、綿貫徹、町田晃彦
2. 発表標題 Nb-TiNi合金の放射光その場X線回折測定
3. 学会等名 日本金属学会春期講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 岩井良太、傳田直起、宮嶋陽司、石川和宏
2. 発表標題 圧延・熱処理を施したNb19Ti40Ni41合金の微細組織と水素透過度
3. 学会等名 日本金属学会春期講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 高橋智哉、傳田直起、石川和宏
2. 発表標題 Nb19Ti40Ni41合金の圧延・熱処理による微細組織と水素透過度の変化
3. 学会等名 日本金属学会秋期講演大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高橋智哉、傳田直起、石川和宏
2. 発表標題 Nb19Ti40Ni41合金の微細組織制御と水素透過性に及ぼす圧延・熱処理の効果
3. 学会等名 日本金属学会北陸信越支部、日本鉄鋼協会北陸信越支部連合講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中野晴秋、石川和宏
2. 発表標題 Nb40Ti30Ni30合金における水素透過度の圧力依存性
3. 学会等名 日本金属学会北陸信越支部、日本鉄鋼協会北陸信越支部連合講演会
4. 発表年 2018年



1. 発表者名 岡田隆介、石川和宏
2. 発表標題 Nb-TiNi合金における水素透過度の圧力依存性
3. 学会等名 日本金属学会秋期講演大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 岡田隆介、中野晴秋、石川和宏
2. 発表標題 Nb-TiNi合金における水素透過度の圧力依存性
3. 学会等名 水素化物に関わる次世代学術・応用展開研究会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 村井陸佑、廣川修祐、米原一帆、石川和宏
2. 発表標題 Nb40Ti30Ni30合金の水素吸蔵・透過特性に及ぼすW添加の影響
3. 学会等名 水素化物に関わる次世代学術・応用展開研究会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 高橋智哉、傳田直起、石川和宏
2. 発表標題 圧延・熱処理したNb19Ti40Ni41合金の微細組織観察と水素透過特性
3. 学会等名 水素化物に関わる次世代学術・応用展開研究会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 石川和宏、天野哲生、森弘樹
2. 発表標題 複相V-TiNi合金の水素透過性と水素中での構造変化
3. 学会等名 水素化物に関わる次世代学術・応用展開研究会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 岡田隆介中野晴秋石川和宏
2. 発表標題 Nb-TiNi合金における水素透過特性の圧力依存性
3. 学会等名 日本金属学会北陸信越支部、日本鉄鋼協会北陸信越支部連合講演会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 水素透過合金	発明者 石川和宏、中野春秋	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2019-154198	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	町田 晃彦 (MACHIDA Akihiko) (70354983)	国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・関西光科学研究 所 放射光科学研究センター・上席研究員(定常)  (82502)	
連携研究者	綿貫 徹 (WATANUKI Tetsu) (30343932)	国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・量子ビーム科 学研究部門・室長代理  (82502)	