

平成 22 年 6 月 1 日現在

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2007～2009

課題番号：19686040

研究課題名（和文） 非Pd系水素透過合金の強加工による組織の異方化と高性能化

研究課題名（英文） Formation and hydrogen permeability of anisotropic alloys

研究代表者

石川 和宏 (ISHIKAWA KAZUHIRO)

北見工業大学・工学部・准教授

研究者番号：10312448

研究成果の概要（和文）：bcc 構造の(Nb, Ti)相と B2 構造の TiNi 相からなる複相 Nb-TiNi 合金の組織を制御し、微細組織と水素透過度の関係について調べた。強加工によって作製した異方性合金の板厚方向の水素透過度は、加工率の増加とともにより低温、短時間で回復できる。また、ラメラ組織を有する合金を熱処理すると、塊状組織が形成され水素透過度が低下する。これは、見かけの拡散係数が低下するためである。従って、水素の拡散が容易な組織により、合金の水素透過度を効率的に改善できると考えられる。

研究成果の概要（英文）：The microstructures of Nb-TiNi alloys consisted of the bcc-(Nb, Ti) and B2-TiNi phases are controlled, and the relation between microstructure and hydrogen permeability is investigated. Hydrogen permeability along the normal direction in an anisotropic alloy prepared by heavy working can be improved at lower temperature and/or shorter annealing period with increasing thickness reduction. Lamellar microstructure of the eutectic Nb-TiNi alloy is disappeared by annealing forming granular two-phase structure, and its hydrogen permeability is reduced, which is caused from a reduction of hydrogen diffusivity.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	13,200,000	3,960,000	17,160,000
2008 年度	3,800,000	1,140,000	4,940,000
2009 年度	3,200,000	960,000	4,160,000
年度			
年度			
総計	20,200,000	6,060,000	26,260,000

研究分野：材料工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：水素透過、組織制御、耐水素脆化性、固溶係数、拡散係数、加工性

1. 研究開始当初の背景

天然ガスを水蒸気改質して高純度の水素を製造・精製するのに不可欠なメンブレンリフォーマ法が期待されている。メタンと水蒸気を反応させて生成する水素を水素透過合金膜

で直接、抜き去る方法である。高純度水素が一段階で得られるばかりでなく、装置のコンパクト化と軽量化、および反応温度の低下による水素製造コストの低減が期待できる画期的な方法である。このシステムでは、水素透

過合金としてパラジウム-銀 (Pd-Ag) 合金が実用化されているが、Pdは高価で、資源に乏しいので、代替合金を開発することが重要な課題である。本研究グループでは、水素透過性に優れた相と耐水素脆化性に優れた相からなる複相合金が、水素中で破壊することなく、純Pdを越える、高い水素透過率を示すことを見出した。

この合金は、加工性の優れた複相合金であることから、加工・熱処理による組織制御が可能であり、適切な微細組織を形成することによって大きな特性改善が期待される。また、本合金を構成する両相は、水素吸蔵による膨張量が10倍以上異なるにも関わらず、水素吸蔵後も破壊することなく良好な耐水素脆化性を示す。以上より、Nb-TiNi複相合金は、水素透過合金として工業的に着目されるだけでなく、学術的にも興味深い研究対象として着目されている。

2. 研究の目的

(1) 異方性組織と水素透過度

初晶 (Nb, Ti) 相と共晶 TiNi+(Nb, Ti) からなる Nb₄₀Ti₃₀Ni₃₀ 合金を一方方向に強加工すると、初晶 (Nb, Ti) 相が著しく伸展した異方性組織を形成し、水素透過度にも異方性が生じる。このような組織では、(Nb, Ti) 相の伸展方向と同一方向で高い水素透過度が得られる。一方、(Nb, Ti) 相が圧縮される方向、すなわち板厚方向で最も低い水素透過度が得られる。この合金の効率的に使用するには、板厚方向に水素を透過させる必要がある。本研究では、低下した水素透過度を回復させる熱処理条件および微細組織について明らかにすることを目的とする。

(2) 水素透過を支配する因子の解明

合金への水素固溶がジューベルトズ則に従うとき、合金を透過する水素の流速 J は、膜厚を L 、水素圧力の平方根の差を $\Delta P^{0.5}$ により、次式で示される。

$$J = \Phi \times \Delta P^{1/2} / L \quad (\text{式1})$$

水素透過度 Φ は、水素固溶係数 K と水素拡散係数 D の積で表される。Nb-TiNi 合金は、熱処理により多様な微細組織を作製でき、水素透過度を大きく変えることができる。その際、組織の変化と K および D の変化を対応付けられれば、より効率的な組織制御が可能となる。本研究では、微細組織変化による水素透過度の変化を K および D の各因子に分解して議論することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 異方性組織と水素透過度

Nb₄₀Ti₃₀Ni₃₀ 合金インゴット (ϕ 135mm) を Ar 雰囲気中高周波溶解により作製し、熱間鍛造および圧延により 25×1mm まで加工した。

この板状試料を出発材とし、30 μ m まで圧延した。圧延後の試料を所定の温度・時間熱処理した。試料両面に Pd を被覆した後、水素透過試験を行った。なお、出口側水素圧力は 0.1MPa である。構成相の同定を X 線回折法 (XRD) により、組織観察を走査型電子顕微鏡 (SEM) により行った。

(2) 水素透過を支配する因子の解明

Nb₁₉Ti₄₀Ni₄₁ 合金を Ar 雰囲気中アーク溶解により作製し、合金の一部を 1373K で 168 時間熱処理した。合金表面に 190nm の Pd を被覆した後、0-1MPa の範囲で水素吸蔵特性を調べた。

4. 研究成果

(1) 異方性組織と水素透過度

初晶と共晶からなる Nb₄₀Ti₃₀Ni₃₀ 铸造合金 (等方性) は 673K で 1.7×10^{-8} (molH₂m⁻¹s⁻¹Pa^{1/2}) 程度の水素透過度を示すが、これを断面減少率が 98% まで加工した異方性合金の板厚方向の水素透過度は、 2.2×10^{-9} (molH₂m⁻¹s⁻¹Pa^{1/2}) へと大きく減少する。この合金を 1373K で 168 時間熱処理しても、加工前の状態まで回復しないことがわかっている。

本研究では、上記合金をさらに加工して熱処理を行い、水素透過度の回復が可能か調べた。図 1 に 1373K で熱処理した合金の水素透過度の変化を示す。加工度が 80% の合金は、100 時間後も水素透過度が低いままであるが、加工度が高い合金では、48 時間程度の熱処理で水素透過度が铸造材と同等の値まで回復することがわかる。

図 2 に 1173K で熱処理した合金の水素透過度の変化を示す。1373K で熱処理した場合と比較して回復に時間がかかっているが、99.99% まで加工した合金では 96 時間で铸造材を超える水素透過度を示すことがわかる。

図 3 に 99.976%、99.88% まで加工した合金

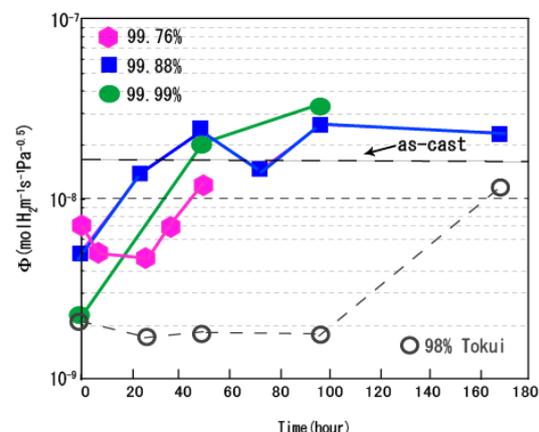


図 1 異方性 Nb₄₀Ti₃₀Ni₃₀ 合金の 1373K での熱処理による水素透過度の変化

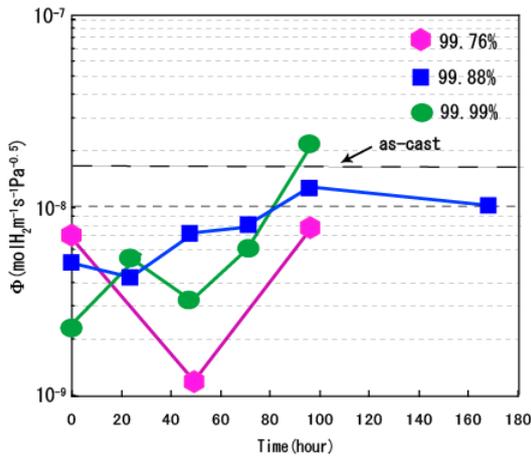


図2 異方性 Nb₄₀Ti₃₀Ni₃₀合金の1173Kでの熱処理による水素透過度の変化

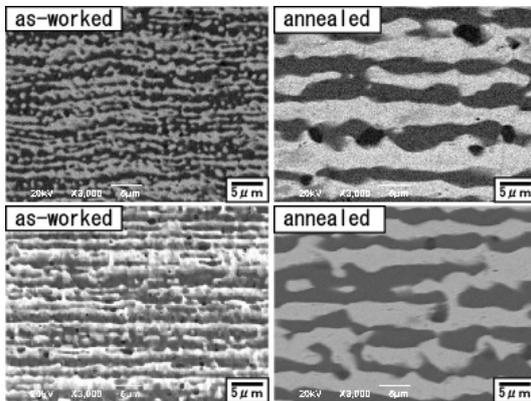


図3 (上段)99.76%まで加工した合金、(下段)99.88%まで加工した合金の熱処理前後のSEM写真

の熱処理前と熱処理(1173K、96時間)後のSEM写真を示す。両合金ともに、熱処理前には白色の(Nb, Ti)相が加工方向(紙面横方向)に著しく伸展している。一方、板厚方向(紙面縦方向)には(Nb, Ti)相と黒色のTiNi相が交互に配列していることがわかる。この合金を熱処理すると、(Nb, Ti)相が板厚方向に成長し、板厚方向の連続性が高くなっている。この組織変化により、水素はより長距離(Nb, Ti)相中を拡散できることになり、水素透過度が改善したと考えられる。加工率が高いほど、合金内部に蓄積される界面、欠陥のエネルギーは増大する。このエネルギーが駆動力となり、組織変化を促進したと考えられる。以上より、合金の加工度を増加させることで、より低温、短時間でも組織変化が進行させ、水素透過度が改善できることが明らかとなった。

(2) 水素透過を支配する因子の解明

図4に(a)鑄造状態および(b)1373Kで

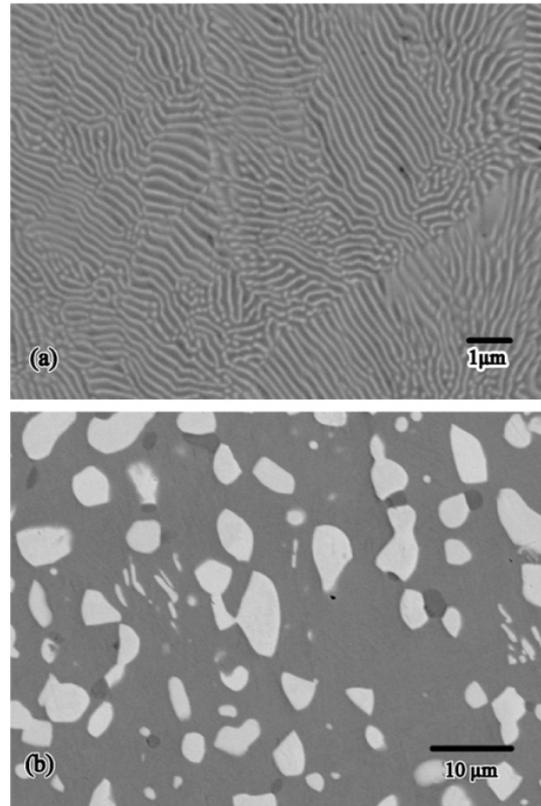


図4 Nb₁₉Ti₄₀Ni₄₁合金のSEM写真、(a)鑄造状態、(b)熱処理後

時間熱処理したNb₁₉Ti₄₀Ni₄₁合金のSEM写真を示す。鑄造状態では、白色のbcc-(Nb, Ti)相と黒色のB2-TiNi相が細かい層状組織(共晶組織)を形成している。この合金を熱処理すると、共晶組織が消失してTiNi相中に(Nb, Ti)相が塊状に生成した2相組織へ変化する。

図5に両合金の573KにおけるPCT曲線(重量比-圧力)を上段に示す。純PdのPCT曲線も参考として示す。両合金ともほとんど同じ水素吸蔵特性を示すことがわかる。0.1MPa水素下での水素吸蔵量は約0.41wt%であり、純Pdの水素吸蔵量0.015wt%と比較して多量の水素を吸蔵することがわかる。同じデータを水素圧力の1/2乗(P^{1/2})と単位体積あたりの吸蔵モル数(molH₂/m³)の関係に再プロットしたのが下段の図である。この図より、Pdの水素吸蔵量はP^{1/2}に対して原点を通る直線で示される。すなわち、Pdはジューベルト則に従った水素吸蔵特性を示す。一方、Nb₄₀Ti₃₀Ni₃₀合金の水素吸蔵曲線はP^{1/2}に対して原点を通る直線では記述できないことがわかる。すなわち、透過する水素流束を式1で記述できず、水素透過度も定義できないことになる。

ところが、圧力範囲を0.1-0.4MPaに限定すると、次のように水素吸蔵量が圧力の1/2乗に対して直線的に記述できる。

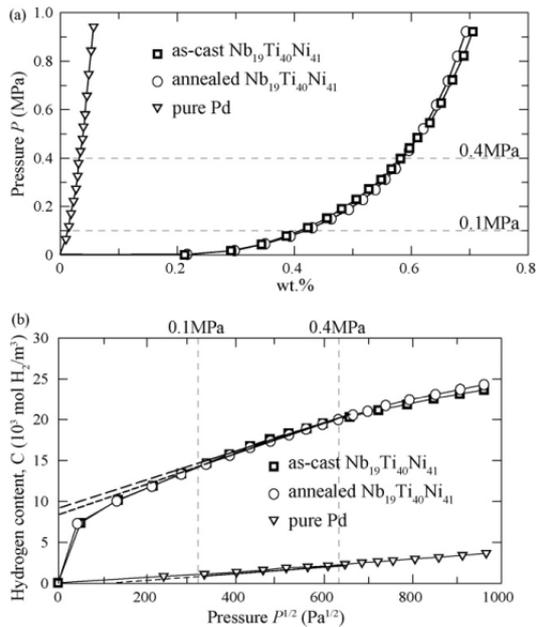


図5 Nb₁₉Ti₄₀Ni₄₁合金の水素吸蔵特性、(a) 鑄造状態、(b) 熱処理後

鑄造合金

$$C=16 \times P^{1/2} + 9000 \quad (\text{molH}_2/\text{m}^3)$$

熱処理合金

$$C=18 \times P^{1/2} + 8000 \quad (\text{molH}_2/\text{m}^3)$$

ここで、この直線の傾きが水素固溶係数 K である。 $P=0.1\text{MPa}$ のときの水素吸蔵量は両合金とも $14,000 \text{ molH}_2/\text{m}^3$ 程度であり、Pd と比較して水素透過に寄与しない水素を多量に固溶していると言える。

図6に(a)鑄造合金および(b)熱処理合金の水素透過度の温度依存性をアレニウスプロットで示す。両合金の水素透過度ともに温度の逆数に対して直線的に減少している。すなわち、合金内での水素透過が拡散律速であることを示している。573Kで鑄造合金の水素透過度は $5.7 \times 10^{-9} (\text{molH}_2\text{m}^{-1}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{1/2})$ であるが、熱処理により(Nb, Ti)相が塊状化すると、水素透過度が $2.4 \times 10^{-9} (\text{molH}_2\text{m}^{-1}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{1/2})$ に減少する。

水素透過度と固溶係数から拡散係数を見積もった。両合金の水素透過度、固溶係数、拡散係数および水素吸蔵量の比較を表1に示す。Pdのデータも併せて示す。両合金の固溶係数は $16, 18 \text{ molH}_2/\text{m}^3 \text{ Pa}^{1/2}$ であり、Pdの4倍以上の値を示す。この結果より、Nb₁₉Ti₄₀Ni₄₁合金とPdに同一水素圧力差を与えた場合に、Nb₁₉Ti₄₀Ni₄₁合金でより大きな水素濃度勾配が生成することを示している。また、Nb₁₉Ti₄₀Ni₄₁合金の拡散係数はPdより一桁程度小さい。以上より、Nb-TiNi複相合金の水素透過度は水素固溶係数によって支配されていることがわかる。

前述の通り、熱処理により合金の水素透過

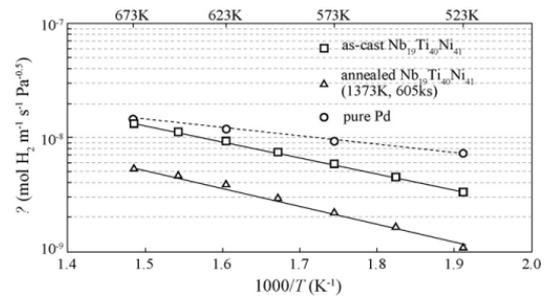


図6 Nb₁₉Ti₄₀Ni₄₁合金のSEM写真、(a) 鑄造状態、(b) 熱処理後

表1 組織の異なる Nb₁₉Ti₄₀Ni₄₁合金およびPdの水素透過度、固溶係数、拡散係数、水素吸蔵量 (573K)

	as-cast	annealed	Pd
Φ ($\text{molH}_2\text{m}^{-1}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{1/2}$)	5.7×10^{-9}	2.4×10^{-9}	9.4×10^{-9}
K ($\text{molH}_2\text{m}^{-3}\text{Pa}^{1/2}$)	16	18	4
D (m^2s^{-1})	3.6×10^{-10}	1.3×10^{-10}	2.4×10^{-9}
$C_{0.1\text{MPa}}$ ($\text{molH}_2\text{m}^{-3}$)	14,000	14,000	800

度は低下する。水素透過度を固溶係数と拡散係数に分離すると、熱処理後に拡散係数が1/3程度に低下していることがわかる。熱処理後の塊状合金では、水素透過度に優れた(Nb, Ti)相が水素透過度の低いTiNi相に囲まれており、見かけの拡散係数が低下したものと考えられる。従って、上述の異方性合金のように、(Nb, Ti)相が水素透過方向に対して連続的な組織を形成することで水素透過度を向上できると考えられる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計15件)

- ① W. Wang, K. Ishikawa and K. Aoki, "Microstructural change-induced lowering of hydrogen permeability in eutectic Nb-TiNi alloy", J. Membrane Sci., 351 (2010), pp. 65-68
- ② K. Ishikawa, S. Tokui and K. Aoki, "Microstructure and hydrogen permeation of cold rolled and annealed Nb₄₀Ti₃₀Ni₃₀ alloy", Intermetallics, 17 (2009), pp. 109-114
- ③ 石川和宏、青木清、「水素の製造・精製用金属材料」、日本機械学会誌, 112 (2009), pp. 28-30

[学会発表] (計58件)

- ① K. Ishikawa, J. Matsuoka, S. Tokui and K. Aoki, "Hydrogen Permeation in Anisotropic Nb-TiNi Alloy Prepared by Forging and Rolling", MRS Fall Meetings, Dec., 2008, Boston, USA
- ② K. Ishikawa, J. Matsuoka, S. Tokui and

K. Aoki, "Hydrogen Permeation in Anisotropic Nb-TiNi Alloy Prepared by Forging and Rolling", MRS Fall Meetings, Dec., 2008, Boston, USA

- ③石川和宏、青木清、「金属—金属間化合物系の水素透過合金」、日本金属学会秋期(141回)大会、平成19年9月、岐阜大学(岐阜市)(基調講演)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石川 和宏 (ISHIKAWA KAZUHIRO)
北見工業大学・工学部・准教授
研究者番号：10312448