

平成 21 年 6 月 12 日現在

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2006～2008

課題番号：18206072

研究課題名（和文）耐水素脆化性に優れた複相型水素透過合金の設計と組織制御

研究課題名（英文）Alloy designs and microstructural control for multi-phase hydrogen permeation alloys with large resistance to hydrogen embrittlement

研究代表者

青木 清 (AOKI KIYOSHI)

北見工業大学・工学部・教授

研究者番号：70124542

研究成果の概要：本研究で対象とした A-BC 型（A: V, Nb, Ta, B: Ti, Zr, Hf, C: Fe, Co, Ni）複相合金では、共晶と初晶の組成を結んだ線上で良好な水素透過性と耐水素脆化性が得られる。この線上では A 量の増大につれて水素透過度 (ϕ) は増大するものの、耐水素脆化性が低下するから、両者のバランスを取る組成の選択が重要である。Nb-TiNi 合金の水素透過度 (ϕ)、水素固溶係数 (M)、拡散係数 (D) を調べ、 K が大きいことがこの合金の特徴であることを明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	28,000,000	8,400,000	36,400,000
2007 年度	6,000,000	1,800,000	7,800,000
2008 年度	5,300,000	1,590,000	6,890,000
年度			
年度			
総計	39,300,000	11,790,000	51,090,000

研究分野：材料工学

科研費の分科・細目：材料工学・機能・構造材料

キーワード：水素透過、組織制御、耐水素脆化性、加工性、固溶係数、拡散係数

1. 研究開始当初の背景

最近、地球温暖化や化石燃料の枯渇に対する懸念から、クリーンな水素を燃料とする燃料電池が注目されている。この方法の課題は水素を何らかの方法で作り返さねばならないことである。水素の大量生産法として、1) 太陽光や風力等の再生可能な自然エネルギーで作った電気で水を分解するのが理想であるが、自然エネルギーは密度が低く、また太陽電池の効率も低い課題が残されている。当面、2) 天然ガス（メタン等）の水蒸気改質法が水素製造法として有力である。この方

法では高温において吸熱反応により水素が生成するため、大量のエネルギーが消費され、水素製造コストが高い欠点がある。この方法で作った水素には燃料電池の白金電極を損傷する CO ガスが含まれるので精製しなければ使えない。また、精製のために複雑で大掛かりな装置が必要で、コンパクト化と軽量化が難しい。これらの問題点を解決する方法として、最近メンブレンリフォーマ法が提案され、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方法である。

2. 研究の目的

メンブレンリフォーマ法で重要な部材は水素のみが透過する水素透過合金である。水素透過合金としてPd-Ag合金が市販されているが、Pdは希少で、高価で、価格変動が激しい欠点がある。将来、水素社会となって需要が増せば価格高騰の恐れもある。また、Pd合金の水素透過性能は、必ずしも十分とはいえない。以上の事情によりPd合金に代わる高性能の水素透過合金の開発が切望されている。本研究は、安価で高性能の非Pd系水素透過合金を開発する基礎的知見を得ることを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 試料作製

合金は、アルゴン雰囲気中でアーク溶解により作製した。放電加工機を用いて合金インゴットから各種試料を切り出した。必要に応じて、試料に冷間圧延、熱処理を施した。

(2) 相同定および組織観察

試料の相同定には、X線回折装置(XRD)を用いた。微細組織観察には、走査型電子顕微鏡(SEM)を、合金の各相の組成分析にはエネルギー分散型X線分光器(EDS)を用いた。

(3) 水素透過試験

試料表面を鏡面状に研磨した後、DCスパッタ装置を用いて、酸化防止用に試料両面に190nmのPdを被覆した。Pd被覆試料をガスケットで固定した後、真空中で673Kまで加熱した。その後、試料の両側に異なる水素圧力を印加し、流量計を用いて試料を透過する試料の流量を測定し、水素透過度(Φ)を算出した。

(4) 限界圧延率の測定

3×3×7mmに切り出した矩形試料を室温で冷間圧延した。試料表面に亀裂が発生した時点で圧延を中止し、限界圧延率を求めた。

(5) PCT測定

表面にPdを被覆した試料を自動PCT測定装置内にセットし、目的温度で真空引き後、水素を導入した。水素吸蔵後の平衡水素圧を測定するとともに、圧力低下量から吸蔵水素量を算出した。

4. 研究成果

(1) V-TiNi系複相合金の水素透過性

Nb-TiNi合金では、初晶と共晶の組成を結んだ線上で、初晶+共晶組織が形成し、初晶の体積率の増大とともに水素透過度(Φ)が増大することが明らかになっている。V-TiNi系においても同様の傾向が得られると予想

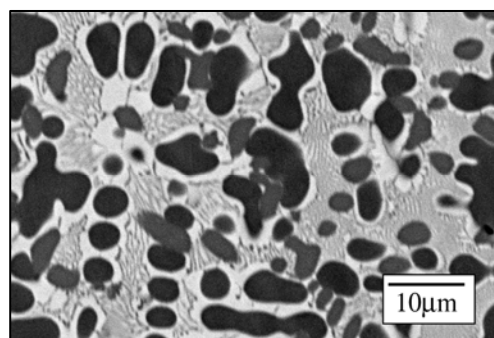


図1 V₄₀Ti₃₀Ni₃₀合金の鑄造組織

される。

図1はV₄₀Ti₃₀Ni₃₀合金の鑄造組織である。この合金は、黒色の(V, Ti)相、白色のTiNi相および少量の灰色のTi₂Ni相から構成されており、(V, Ti)初晶と{TiNi+(V, Ti)}共晶組織からなる。初晶と共晶の組成を組成分析すると、それぞれV₈₂Ti₉Ni₉とV₂₈Ti₃₆Ni₃₆であった。初晶+共晶組織の合金で良好な耐水素脆化性が認められた。

図2に合金のV濃度と673Kでの水素透過度(Φ)の関係を示す。V濃度が28%である共晶合金の Φ は 2.2×10^{-8} (molH₂m⁻¹s⁻¹Pa^{-0.5})である。Nb-TiNi合金では、Nb濃度とともに Φ が単調に増大したが、V-TiNi合金ではV濃度が40%で Φ が極小となる。これは、図1に示したように、水素透過を主に担う(V, Ti)相が Φ の低いTiNi相に囲まれることが、 Φ が一旦、低下する原因と考えられる。その後、V濃度とともに Φ は増大し、V濃度が70%の合金では、約 3.5×10^{-8} (molH₂m⁻¹s⁻¹Pa^{-0.5})の Φ が得られた。これは純Pdの約3倍の値である。

以上のように、初晶と共晶から構成されるV-TiNi合金は良好な耐水素脆化性を示し、V濃度の増大により Φ を大きく改善された。

(2) Ta-TiNi系複相合金の水素透過特性

図3にTa₄₄Ti₂₉Ni₂₇合金の鑄造組織を示す。この合金も初晶(Ta, Ti)相と共晶{TiNi+(Ta,

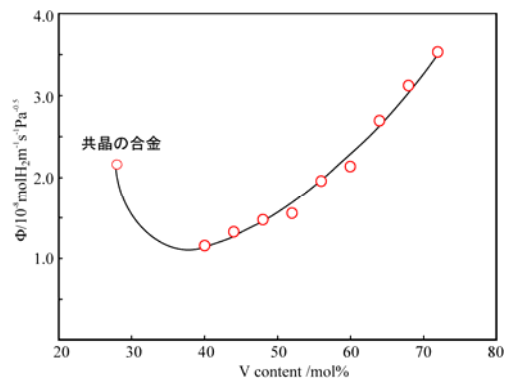


図2 初晶と共晶組成を結んだ線上の合金のV濃度と水素透過度の関係

Ti))相からなる。組成分析の結果、初晶相は $Ta_{87}Ti_{10}Ni_3$ 、共晶相は $Ta_{20}Ti_{40}Ni_{40}$ であった。

図4に共晶と初晶の組成を結んだ線上で、Ta濃度を変えたTa-TiNi合金の铸造組織を示す。 $Ta_{20}Ti_{40}Ni_{40}$ 合金は{TiNi+(Ta, Ti)}共晶の他に未同定相が観察された。Ta濃度の増大とともに、(Ta, Ti)相が初晶として生成し、その体積率が増加する。以上より、共晶と初晶の組成を結んだ線上の合金は、主に(Ta, Ti)初晶と[TiNi+(Ta, Ti)]共晶から構成されると言える。

図5にこれら合金の Φ の温度依存性を示す。

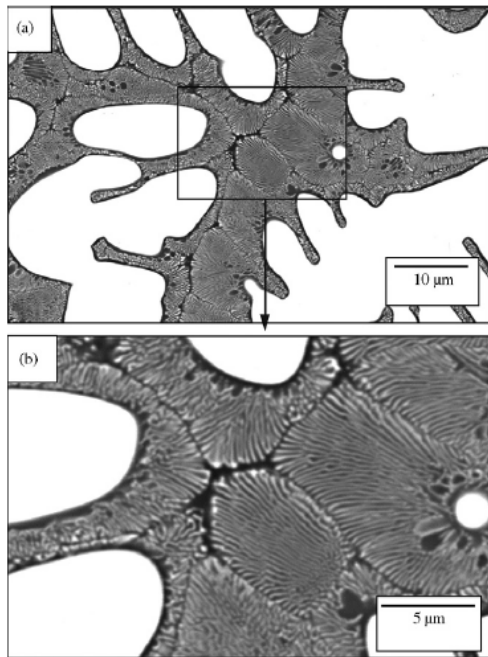


図3 $Ta_{44}Ti_{29}Ni_{27}$ 合金の铸造組織

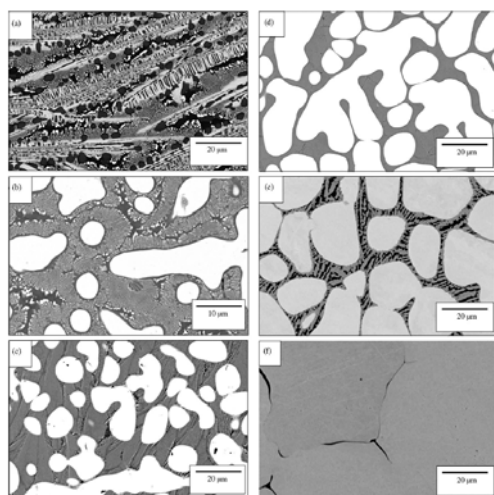


図4 Ta濃度を変えたTa-TiNi合金の铸造組織、(a) $Ta_{20}Ti_{40}Ni_{40}$ 、(b) $Ta_{34}Ti_{33}Ni_{33}$ 、(c) $Ta_{52}Ti_{25}Ni_{23}$ 、(d) $Ta_{56}Ti_{23}Ni_{21}$ 、(e) $Ta_{64}Ti_{19}Ni_{17}$ 、(f) $Ta_{87}Ti_{10}Ni_3$

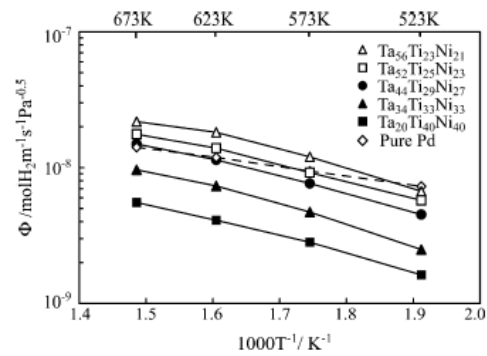


図5 Ta-TiNi合金の水素透過度の温度依存性

Ta濃度が20%である共晶合金の673Kでの Φ は約 5.3×10^{-9} ($\text{molH}_2\text{m}^{-1}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-0.5}$)であり、純Pdの1/2以下である。Ta濃度の増大とともに Φ は増大し、Ta濃度が56%では約 2.1×10^{-8} ($\text{molH}_2\text{m}^{-1}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-0.5}$)となる。しかしこれより高Ta濃度合金では、水素導入時に破壊し、 Φ の測定は不可能であった。過剰に存在する(Ta, Ti)相が水素を過度に固溶し、試料全体の体積膨張が大きくなりすぎ、破壊が起こると考えられる。

以上より、初晶と共晶からなる合金で両相の体積率を制御することで、耐水素脆化性を備えた高性能水素透過合金を作製することができることが示された。

(3) Nb-(Ti, Zr)Ni合金の水素透過度と加工性の最適化

これまでの研究により、Nb-TiNi系合金は Φ がそれほど高くないものの、良好な耐水素脆化性と加工性を示す。一方、Nb-ZrNi系合金は耐水素脆化性と加工性は若干低いものの、高い Φ を示すことが分かっている。そこで、Nb-(Ti, Zr)Ni合金でTiをZrで置換すれば、耐水素脆化性と加工性に優れた高性能水素透過合金を作製できると考えられる。

$Nb_{40}(Ti_{30-x}Zr_x)Ni_{30}$ 合金の限界圧延率を図6に示す。Zr量が10%以下では、60%以上の限界圧延率を示すが、10%以上で圧延率は急激に低下する。XRD測定の結果、脆いZrNi金属間化合物相が生成すると、限界圧延率が低下することが分かった。良好な加工性は、Zr濃度が10%程度以下である。

図7に $Nb_{40}(Ti_{30-x}Zr_x)Ni_{30}$ 合金の Φ の温度依存性を示す。673Kにおける $Nb_{40}Ti_{30}Ni_{30}$ 合金の Φ はPdと同等であるが、Zr量の増大につれて増大する。しかし、Tiを全てZrで置換した $Nb_{40}Zr_{30}Ni_{30}$ 合金は、573Kから523Kへ冷却中に破壊し、耐水素脆化性が低下した。

以上より、Zr置換量が10%以下であれば、加工性や耐水素脆化性を損なわずに Φ を向上させることが可能と言える。

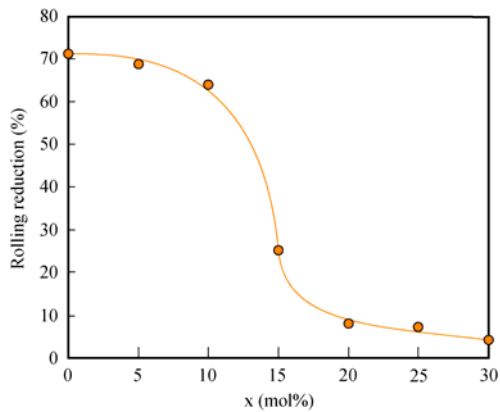


図6 Nb₄₀(Ti_{30-x}Zr_x)Ni₃₀合金の限界圧延率

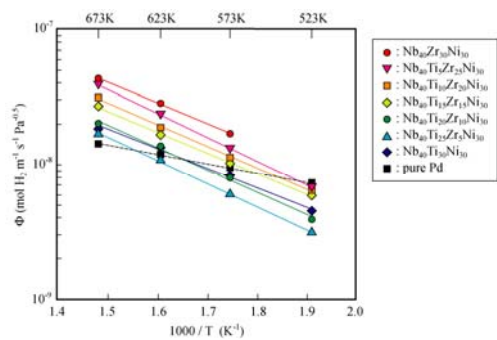


図7 Nb₄₀(Ti_{30-x}Zr_x)Ni₃₀合金の水素透過度の温度依存性

(4) 水素透過度に及ぼす固溶係数と拡散係数の影響

合金中の水素濃度が水素圧の平方根に比例し、かつこの直線が原点を通る、つまりジーベルツ則が成り立つ場合には、合金膜を透過する水素流束 J は、次のように示される。

$$J = DK \frac{P_u^{0.5} - P_d^{0.5}}{L} = \Phi \frac{\Delta P^{0.5}}{L} \quad (1)$$

ここで、 D は拡散係数、 K は固溶係数、 P_u と P_d は膜の上流側と下流側の水素圧力、 L は膜厚である。 D と K の積が水素透過度 ϕ と定義される。ジーベルツ則が厳密に成立しなくても、合金中の水素濃度が水素圧の平方根に比例する範囲では、(1) 式の適用が可能である。 ϕ は D と K の積であるため、 ϕ と K を測定すれば、 D を知ることが出来、 Φ の変化を D 、 K の変化と関係付けることが出来る。

図8に523Kと573Kで測定したNb₁₉Ti₄₀Ni₄₁ 鋳造合金と純PdのPCT曲線を示す。水素透過合金の使用が想定される0.1-0.4MPaの圧力範囲では、純Pdは水素吸蔵量が水素圧力の平方根に対して直線的に増大し、かつこの直線が原点を通ることからジーベルツ則が成り立つと言える。またPdでは温度変化による水素吸蔵量の差は小さく、900 (molH₂m⁻³)

程度 (0.015wt%) である。Pdの水素固溶係数 K は523Kで5.7 (molH₂m⁻³Pa^{-0.5}) と見積られる。一方、Nb₁₉Ti₄₀Ni₄₁ 鋳造合金は、523Kで0.1MPaの圧力下で20,000 (molH₂m⁻³) 程度

(0.58wt%) の多量の水素を吸蔵する。0.1-0.4MPaの圧力範囲で、よい直線関係が得られるため、この圧力範囲で、523Kの水素固溶係数 K を約20 (molH₂m⁻³Pa^{-0.5}) と見積ることができる。以上より、Pdと比較しNb₁₉Ti₄₀Ni₄₁ 鋳造合金は多量の水素を固溶し、 K が大きいことが分かった。

図9にNb₁₉Ti₄₀Ni₄₁ 鋳造合金と純Pdの Φ の温度依存性を示す。523Kで両合金の Φ はそれぞれ 3.4×10^{-9} と 7.0×10^{-9} (molH₂m⁻¹s⁻¹Pa^{-0.5}) であり、Pdの方が2倍近く高い。両合金の水素化特性を表1に纏める。なお、拡散係数 D は ϕ と K の値から算出した。この表より、Pdは高い拡散性によって水素透過が担われていること、Nb₁₉Ti₄₀Ni₄₁ 鋳造合金では高い水素固溶係数 K によって水素透過が担われていると言える。また、出口側圧力を0.1MPaとした場合には、0.1MPa下で固溶している水素は透過に関与しないから、Nb₁₉Ti₄₀Ni₄₁ 合金の耐水素脆化性を向上させるには、水素吸蔵量を低減させることが望ましい。また、 D がPdと比較してかなり低いことから、組織制御により水素の拡散係数 D を大きくする組織を形成

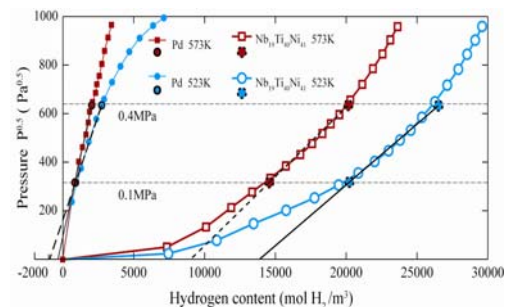


図8 Nb₁₉Ti₄₀Ni₄₁合金および純PdのPCT曲線

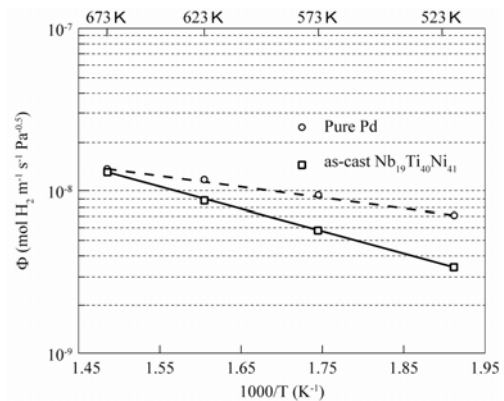


図9 Nb₁₉Ti₄₀Ni₄₁合金および純Pdの水素透過度の温度依存性

表 1 Nb₁₉Ti₄₀Ni₄₁ 合金および純 Pd の水素化特性

	Nb ₁₉ Ti ₄₀ Ni ₄₁	Pd
水素吸蔵量 (0.1MPa)	20,000	910
固溶係数K (molH ₂ m ⁻³ Pa ^{-0.5})	20	5.7
水素透過度φ (molH ₂ m ⁻¹ s ⁻¹ Pa ^{-0.5})	3.4×10 ⁻⁹	7.0×10 ⁻⁹
拡散係数D (m ² s ⁻¹)	1.7×10 ⁻¹⁰	1.2×10 ⁻⁹

することが特に重要と考えられる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 12 件)

- ① Hydrogen permeable Ta-Ti-Ni duplex phase alloys with high resistance to hydrogen embrittlement, W. Luo, K. Ishikawa and K. Aoki, J. Alloys Compd., 460 (2008), pp. 353-356
- ② Microstructure and hydrogen permeability in Nb-Ti-Co multiphase alloys, K. Hashi, K. Ishikawa, T. Matsuda and K. Aoki, J. Alloys Compd., 425 (2006), pp. 284-290
- ③ High hydrogen permeability in the Nb-rich Nb-Ti-Ni alloy, W. Luo, K. Ishikawa and K. Aoki, J. Alloys Compd., 407 (2006), pp. 115-117

[学会発表] (計 58 件)

- ① Ta-TiCo 合金の組織と水素透過度に及ぼす Ta 量と Ti/Co 比の影響、羅偉民、石川和宏、青木清、日本金属学会春期 (140 回) 大会、平成 19 年 3 月、千葉工業大学 (習志野市)
- ② V-Zr-Ni および Ta-Zr-Ni 合金のミクロ組織と水素透過性、石川和宏、笠神直志、青木清、日本金属学会春期 (138 回) 大会、平成 18 年 3 月、早稲田大学 (東京都)
- ③ Ta-Ti-Ni 合金の組織と水素透過特性、羅偉民、石川和宏、青木清、日本金属学会春期 (138 回) 大会、平成 18 年 3 月、早稲田大学 (東京都)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

青木 清 (AOKI KIYOSHI)
北見工業大学・工学部・教授
研究者番号：70124542

(2) 研究分担者

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