

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 7 日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420719

研究課題名(和文) Nb-TiNi系水素透過合金の複相化による耐水素脆化メカニズムの解明と高信頼化

研究課題名(英文) Mechanism of resistance to hydrogen embrittlement and reliability of multi-phase Nb-TiNi alloys

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) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：タンゲステンを添加したNb35W5Ti30Ni30合金は、タンゲステン無添加合金と同等の微細組織、構造、水素固溶係数を有し、良好な水素透過性を示した。一方、水素吸蔵量は20%程度減少し、耐水素脆化性の向上が期待できる。層状組織を有するNb-TiNiおよびNb-TiCo合金の水素透過度、水素吸蔵特性を調べた結果、Nb-TiNi合金は水素固溶係数が、Nb-TiCo合金は拡散係数が水素透過に強く影響を与えることが分かった。

研究成果の概要(英文)：The tungsten added Nb35W5Ti30Ni30 alloy showed similar microstructure, crystal structure and hydrogen solubility coefficient to W free alloy, its hydrogen permeation property was not degraded by W addition. Furthermore, hydrogen capacity of W added alloy was reduced by 20%, which is expected to improve resistance to hydrogen embrittlement of the alloy. Hydrogen permeability and hydrogen absorption properties of the as-cast Nb-TiNi and Nb-TiCo alloys were investigated. Hydrogen permeation in Nb-TiNi and Nb-TiCo alloys was contributed by hydrogen solubility coefficient and hydrogen diffusion coefficient, respectively.

研究分野：金属材料工学

キーワード：水素透過 組織制御 水素吸蔵 耐水素脆化性 拡散

1. 研究開始当初の背景

Nb-TiNi 系水素透過合金の耐水素脆化性は、耐水素脆化性に乏しい相の組み合わせにより発現する。本研究では、高温高压水素環境下における水素吸蔵量、構造変化、相変態等を測定し、Nb-TiNi 合金の耐水素脆化性の起源を解明する。さらに、耐水素脆化性に優れた合金を作製するための指針を明らかにし、Nb-TiNi 合金の実用化に貢献する。

2. 研究の目的

合金膜を透過する水素の流束 J は、フィックの第一法則により下記の通り示される。

$$J = D \Delta C / L \quad (1)$$

ここで、 D は水素拡散係数、 ΔC は合金膜両側に生じる水素固容量の差、 L は合金膜厚さである。一方、水素濃度 C と水素圧力 P には、次式のようなジューベルト則が成り立つ。

$$C = K P^{0.5} \quad (2)$$

上記(1)および(2)式より、 J は以下のように示される。

$$J = DK \Delta(P^{0.5}) / L = \Phi \Delta(P^{0.5}) / L \quad (3)$$

ここで $\Phi (= DK)$ は水素透過度であり、水素固溶係数と水素拡散係数に強く依存する。

水素透過合金には、水素透過性以外にも水素中では絶対に破壊しない良好な耐水素脆化性が不可欠である。しかし、金属中の水素は金属の脆化の要因となるため、可能な限り低減することが求められている。(1)式で示したように、 J は水素固容量の絶対値 C ではなく、水素固容量の差 ΔC に比例する。つまり、 ΔC を維持しつつ C を低減できれば、合金の耐水素脆化性をさらに改善することが期待される。本研究では、W を添加した Nb-TiNi 合金の水素透過性、水素固容量を調べ、水素透過性を損なうことなく C を低減可能か検討した。

また、(3)式に示したように、 Φ は D と K の積であるため、同じ水素透過度を有する合金でも、 D と K のどちらが水素透過に寄与するかを理解する必要がある。例えば、 K が大きいことで良好な水素透過性が得られている合金では、膜内に大きな水素濃度勾配が生じるため耐水素脆化性の低下が懸念される。そのため、 D の大きい材料を選定することが望まれる。本研究ではこれまでに見出した Nb-TiNi および Nb-TiCo 合金の Φ 、 D 、 K を調べ、耐水素脆化性への影響を検討する。

3. 研究の方法

組成の異なる Nb-TiNi 合金をアーク溶解により作製した後、放電加工機を用いて所定の形状に切り出した。試料の表面を鏡面状に研磨した。試料の構造決定を X 線回折法 (XRD)、組織観察を走査型電子顕微鏡 (SEM)、組成分析を X 線分光器 (EDS) にて行った。試料の水素圧力-組成-温度 (PCT) 曲線はジュー

ベルト型装置を用いて行った。

試料の両面にスパッタ装置を用いて Pd を被覆した。試料の両面をステンレスガスケツトでシールした後、真空引きを行いながら 673K に加熱した。その後、試料の両面に 0.2-0.1MPa の水素を導入し、試料を透過する水素の流量をマスフローメータで測定した。

4. 研究成果

(1) W を添加した合金の水素吸蔵量と透過度

① 微細組織

Fig. 1 に $(\text{Nb}_{35}\text{W}_5)\text{Ti}_{30}\text{Ni}_{30}$ 合金と $\text{Nb}_{40}\text{Ti}_{30}\text{Ni}_{30}$ 合金の鋳造材の SEM 写真を示す。両合金とも初晶と共晶から成り、 $(\text{Nb}_{35}\text{W}_5)\text{Ti}_{30}\text{Ni}_{30}$ 合金は初晶の中心部と外側で組成が異なっており、中心部に W が偏析することが分かった。また、X 線回折結果より、bcc 相が 2 相分離していることが分かった。W 量が異なる合金でも同様の結果が得られた。

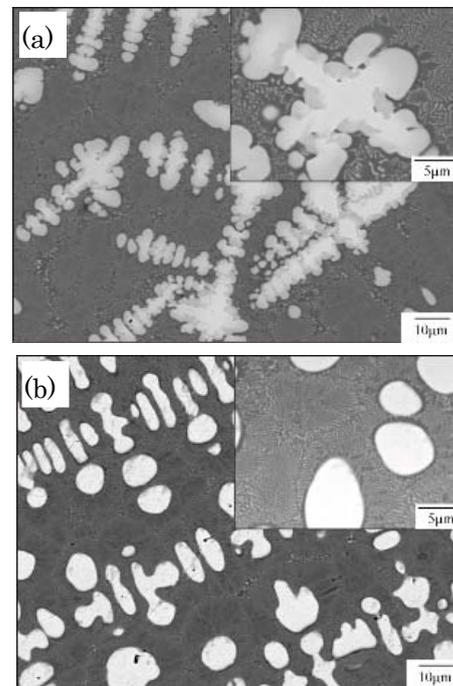


Fig. 1 SEM micrographs of the as-cast (a) $(\text{Nb}_{35}\text{W}_5)\text{Ti}_{30}\text{Ni}_{30}$ and (b) $\text{Nb}_{40}\text{Ti}_{30}\text{Ni}_{30}$ alloys.

② 水素透過度

Fig. 2 に $(\text{Nb}_{40-x}\text{W}_x)\text{Ti}_{30}\text{Ni}_{30}$ 合金 ($x=0, 3, 5, 7$) の 573 K における水素透過試験の結果を縦軸水素透過度 Φ 、横軸 W 添加量のグラフで示す。 $(\text{Nb}_{40-x}\text{W}_x)\text{Ti}_{30}\text{Ni}_{30}$ 合金 ($x=0, 3, 5, 7$) においては、すべての組成、温度において W を添加することで水素透過度に変化はほとんど見られなかった。したがって、Nb-TiNi 系合金へ W を添加しても、 $x=7$ までは水素透過度にはほとんど影響を与えないことが分かる。

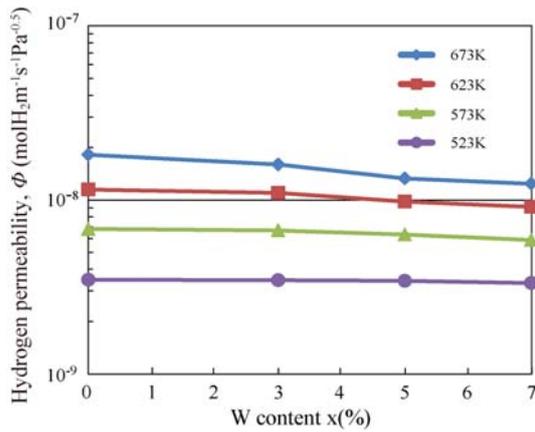


Fig. 2 Hydrogen permeability of the as-cast $(\text{Nb}_{40-x}\text{W}_x)\text{Ti}_{30}\text{Ni}_{30}$ alloys as a function of W content.

③水素吸蔵量

Fig. 3 に W を添加しない合金と 5% 添加した合金の 573K における水素吸蔵量の圧力依存性を示す。合金の水素吸蔵量は、水素透過の水素圧条件、すなわち 0.4MPa (入口側) および 0.1MPa (出口側) で評価する。W を添加しない合金は、水素圧が 0.1MPa で $20\text{molH}_2\text{m}^{-3}$ 、0.4MPa で $25\text{molH}_2\text{m}^{-3}$ 程度の水素を固溶したが、W を添加することで 0.1 および 0.4MPa 下での水素吸蔵量がそれぞれ 26%、21% 程度低下することが分かった。そのため、高压側と低压側に生じる水素濃度差もほとんど変化しないことが分かった。

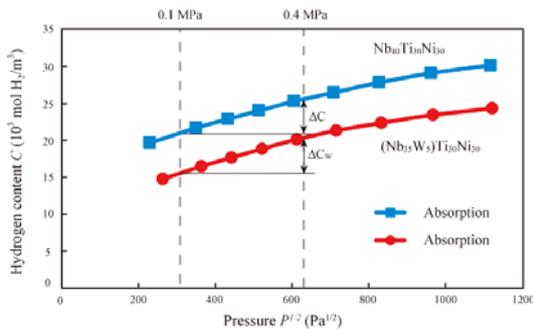


Fig. 3 Hydrogen absorption properties of the as-cast $(\text{Nb}_{40-x}\text{W}_x)\text{Ti}_{30}\text{Ni}_{30}$ ($x = 0, 5$) alloys at 573 K.

(2)水素透過度 ϕ に及ぼす D および K の影響

①Nb-TiNi 系および Nb-TiCo 系共晶合金

Fig. 4 に (a) $\text{Nb}_{19}\text{Ti}_{40}\text{Ni}_{41}$ および (b) $\text{Nb}_{30}\text{Ti}_{35}\text{Co}_{35}$ 合金の SEM 写真を示す。どちらの合金も bcc 構造の (Nb, Ti) 相 (白色) と B2 構造の TiNi 相、TiCo 相 (黒色) から成り、両相が細かい層状組織を形成している。Fig. 5 に両合金の水素透過度の温度依存性を示す。両合金とも水素透過度がアレニウスプロット上温度とともに直線的に増加することが分かる。673K において、 $\text{Nb}_{19}\text{Ti}_{40}\text{Ni}_{41}$ および $\text{Nb}_{30}\text{Ti}_{35}\text{Co}_{35}$ 合金の水素透過度はそれぞれ 1.2×10^{-8} 、 $3.0 \times 10^{-8} \text{molH}_2\text{m}^{-1}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-0.5}$ であり、

純 Pd の水素透過度と比較して同等以上の性能を示した。また、Nb-TiCo 合金の方が高い水素透過度を示した。両合金とも水素透過中に破壊せず、良好な耐水素脆化性を有していると言える。

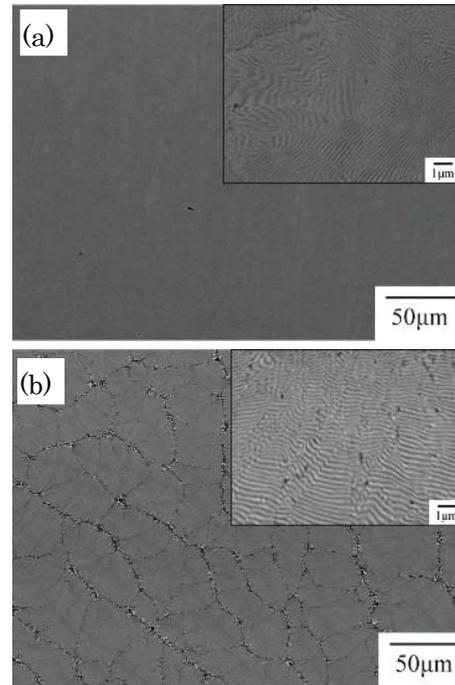


Fig. 4 SEM micrographs of the as-cast (a) $\text{Nb}_{19}\text{Ti}_{40}\text{Ni}_{41}$ and (b) $\text{Nb}_{30}\text{Ti}_{35}\text{Co}_{35}$ alloys.

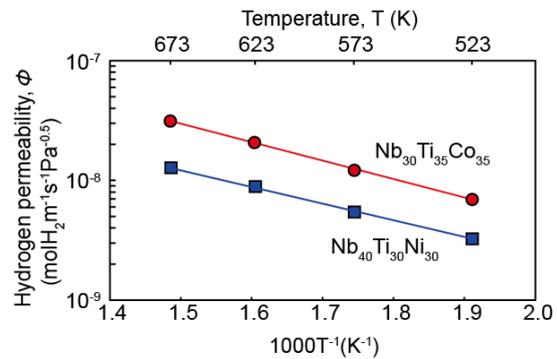


Fig. 5 Temperature dependence of hydrogen permeability for the as-cast $\text{Nb}_{19}\text{Ti}_{40}\text{Ni}_{41}$ and $\text{Nb}_{30}\text{Ti}_{35}\text{Co}_{35}$ alloys in the form of Arrhenius plot.

②共晶合金における D と K

Fig. 6 に $\text{Nb}_{19}\text{Ti}_{40}\text{Ni}_{41}$ および $\text{Nb}_{30}\text{Ti}_{35}\text{Co}_{35}$ 合金の水素吸蔵量の圧力依存性を示す。この図では横軸に圧力の平方根 ($\text{Pa}^{0.5}$)、縦軸に水素吸蔵量 ($\text{molH}_2\text{m}^{-3}$) の関係をプロットしており、(2) 式よりこの曲線の傾きが水素固溶係数 K となる。水素透過度の測定範囲である 0.1-0.5MPa 間で求めた両合金の ϕ 、 D 、 K を Table 1 にまとめた。

$\text{Nb}_{30}\text{Ti}_{35}\text{Co}_{35}$ 合金は $\text{Nb}_{19}\text{Ti}_{40}\text{Ni}_{41}$ 合金の 2 倍以上の水素透過度を有するが、水素固溶係数 K

はNb₁₉Ti₄₀Ni₄₁合金の1/4以下であった。その結果、水素拡散係数 D はNb₁₉Ti₄₀Ni₄₁合金の10倍以上となり、合金によって水素透過を担う因子が異なることが分かった。Nb₃₀Ti₃₅Co₃₅合金では膜両面で水素圧力差が生じて、両面での水素固溶量に差が生じにくい合金であると言える。これは、膜両面での水素固溶による膨張の差が大きくなることを意味しており、機械的に有利な合金と言える。そして、Nb₃₀Ti₃₅Co₃₅合金は小さな濃度勾配でも水素の拡散が早い組織を有していると言える。一方、Nb₁₉Ti₄₀Ni₄₁合金は膜内に生じる濃度勾配が大きくなることで水素透過が大きくなる合金であることが分かった。Fig. 4に示したように類似した組織を有するにも関わらず、水素透過を担う因子が全く異なることが分かった。

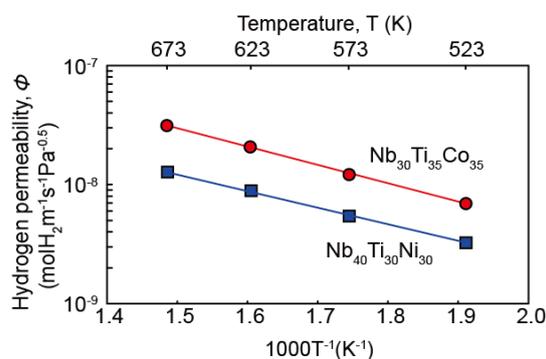


Fig. 6 Hydrogen absorption properties of the as-cast Nb₁₉Ti₄₀Ni₄₁ and Nb₃₀Ti₃₅Co₃₅ alloys at 573 K.

Table 1 Hydrogen permeability ϕ , hydrogen solubility coefficient K and hydrogen diffusion coefficient D of the as-cast Nb₁₉Ti₄₀Ni₄₁ and Nb₃₀Ti₃₅Co₃₅ alloys at 573 K.

	Nb ₁₉ Ti ₄₀ Ni ₄₁	Nb ₃₀ Ti ₃₅ Co ₃₅
ϕ	5.3	12
K	17	4.0
D	0.31	3.0

ϕ : 10^{-9} molH₂m⁻¹s⁻¹Pa^{-0.5}, K : molH₂m⁻³Pa^{0.5}, D : 10^{-9} m²s⁻¹

上述のように、Nb-TiNi系およびNb-TiCo系層状合金は類似した微細組織を有するにもかかわらず、水素透過を担う因子が異なっている。そして、合金の耐水素脆化性のためには、膜表裏での膨張差が大きくなるような K の向上よりも、水素の通り易い組織を作製し D を大きくした方が好ましいことを述べた。このような観点から判断すると、Nb-TiCo系合金が優れていると考えられる。一方、(3)式で示すように水素の流束は膜厚に反比例するため、水素透過合金には加工性も極めて重要な特性である。Nb-TiNi合金はNb-TiCo合金より高い加工性を有していることが知られており、Nb-TiNi系合金では工業的に効

率的に薄膜可能である。以上より、複相合金の諸特性を考慮すれば、Nb-Ti(Ni, Co)合金が最適の合金系であると考えられる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 5 件)

①K. Ishikawa, S. Tokui, K. Aoki, "Hydrogen permeation in anisotropic Nb-TiNi two-phase alloys formed by forging and rolling", *Int. J. Hydrogen Energy*, (2017), 42 (2017), 11411-11421, 査読有

②K. Ishikawa, H. Habaguchi, N. Obata, Y. Kobori, K. Aoki, "Formation of surface oxides and its effects on the hydrogen permeability of Nb₄₀Ti₃₀Ni₃₀ alloy", *Int. J. Hydrogen Energy*, 41 (2016), 5269-5275, 査読有

③N. Ohtsu, K. Ishikawa, Y. Kobori, "Hydrogen permeability degradation of Pd-coated Nb-TiNi alloy caused by its interfacial diffusion", *Appl. Surf. Sci.*, 360 (2016), 566-571, 査読有

④Y. Saeki, Y. Yamada, K. Ishikawa, "Relationship between hydrogen permeation and microstructure in Nb-TiCo two-phase alloys", *J. Alloys Compd.*, 645 (2015), S32-S35, 査読有

⑤Y. Saeki, Y. Yamada, K. Ishikawa, "Relationship between hydrogen permeation and microstructure in Nb-TiNi two-phase alloys", *Int. J. Hydrogen Energy*, 39 (2014), 12024-12030, 査読有

[学会発表] (計 25 件)

①石川和宏、「Nb-TiNi 複相水素透過合金の作製と組織制御」、日本金属学会春期講演体大会、平成 29 年 3 月 15 日、東京都市大学 (東京都八王子市)

②岡田隆介、坂本恭介、佐伯賢英、山田良穂、石川和宏、「Nb-Ti(Ni, Co) 4 元共晶合金の水素吸蔵特性と水素透過特性」、日本金属学会秋期講演体大会、平成 28 年 9 月 22 日、大阪大学 (大阪府豊中市)

③Y. Saeki, Y. Horimoto, Y. Yamada, K. Ishikawa, "Structural changes in Nb-TiCo hydrogen permeation alloys under hydrogen atmosphere", *Metal-Hydrogen Systems (MH2016)*, 9 Aug., 2016, Interlaken, Switzerland

④Y. Saeki, Y. Yamada, K. Ishikawa, "Effect of microstructural change by rolling and annealing on hydrogen permeability of Nb-TiNi and Nb-TiCo eutectic alloys", *International Conference on Processing and Manufacturing of advanced materials, Thermec 2016*, 30 Mar., 2016, Graz, Austria

⑤大津直史、石川和宏、小堀良浩、「表面分析による Pd 被覆 Nb-TiNi 合金の水素透過性

能劣化機構の解明」、日本金属学会春期（157回）大会、平成27年9月17日、九州大学（福岡県福岡市）

⑥米原 一帆、山田良穂、石川和宏、「W を添加した Nb-TiNi 合金の水素吸蔵特性および水素透過特性」、日本金属学会春期（157回）大会、平成27年9月17日、九州大学（福岡県福岡市）

⑦佐伯 賢英、山田良穂、石川和宏、「Nb 系複相水素透過共晶合金の圧延-熱処理による微細組織と水素透過特性への影響」、日本金属学会春期（153回）大会、平成27年3月19日、東京大学（東京都）

⑧Y. Saeki, Y. Yamada, K. Ishikawa, "Relationship between Microstructure and Hydrogen Permeability in Nb-TiNi Alloys", Metal-Hydrogen Systems (MH2014), 22 Jul., 2014, Manchester, UK

〔図書〕（計 1 件）

①折茂慎一、中村優美子、石川和宏、西村睦、亀川厚則、「エネルギー材料としての水素化物の研究開発」、まてりあ、56（2017）、130-134

〔その他〕

<http://hydrogen.w3.kanazawa-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 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

(2) 研究分担者

山田 良穂 (Yamada, Yoshinori)

金沢大学・機械工学系・教授

研究者番号：20126626