

機関番号：24403

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20560657

研究課題名 (和文) 水素触媒能を有する高強度耐熱金属間化合物の創製と組織制御

研究課題名 (英文) Development of high temperature structural intermetallic alloys having catalytic ability for hydrogen generation

研究代表者

金野 泰幸 (KANENO YASUYUKI)

大阪府立大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：50214482

研究成果の概要 (和文) : $\text{Ni}_3(\text{Si,Ti})$ 金属間化合物合金冷間圧延箔は強度特性に優れるとともに、メタノール分解反応に対して高い触媒活性と水素選択性も示すユニークな材料であり、構造体と触媒機能を一体化させた水素製造装置への応用にも期待されている。本課題では、この $\text{Ni}_3(\text{Si,Ti})$ 合金における自発的水素生成触媒能の発現機構の解明を行うとともに、高温強度特性のさらなる向上を追求した。

研究成果の概要 (英文) : The cold-rolled $\text{Ni}_3(\text{Si,Ti})$ foils shows a extremely high tensile strength and a high catalytic activity for methanol decomposition reaction to give H_2 and CO ; therefore, they are expected to be used as hydrogen generator parts which operate at high temperature. In this study, a possible mechanism responsible for the catalytic activation and further strengthening of the $\text{Ni}_3(\text{Si,Ti})$ intermetallic alloys were investigated.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2009 年度	900,000	270,000	1,170,000
2010 年度	700,000	210,000	910,000
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：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：金属間化合物，高温構造材料，耐熱耐摩耗材料，冷間圧延，触媒，水素，メタノール分解，メタン水蒸気改質

1. 研究開始当初の背景

金属間化合物は高温強度特性に優れるとともに、耐酸化性や耐食性にも優れることから高温構造材料としての応用が期待されてきたが、延縮性が乏しいため塑性加工、特に冷間加工が困難で、実用化の障害となってきた。最近、研究代表者らのグループでは L1_2 結晶構造を有する $\text{Ni}_3(\text{Si,Ti})$ 金属間化合物合金の汎用多結晶鑄塊に温間圧延-焼鈍を繰り返す独自の組織調整プロセスを行うことで強冷間圧延箔の作製に成功した。得られた圧延箔は現用のニッケル合金やステンレス鋼に比べて格段に高い強度特性を示すと

もに、メタノール分解反応に対して高い触媒活性と水素選択性を示すことが見出された。

2. 研究の目的

このように、 $\text{Ni}_3(\text{Si,Ti})$ 合金冷間圧延箔は構造用材料としての高強度特性と、機能性材料としての水素製造触媒能を兼ね備えたユニークな材料であり、容器 (構造体) と触媒機能を一体化させた水素製造装置等への応用にも期待がもてる。そこで本課題では、詳細が不明であった $\text{Ni}_3(\text{Si,Ti})$ 合金における水素生成触媒能の発現機構を明らかにするとともに、新規な構造材料としてのさらなる高温

機械的強度特性の向上を目的に研究を行った。

3. 研究の方法

(1) 触媒活性の機構解明：等温メタノール分解反応中の $\text{Ni}_3(\text{Si,Ti})$ 圧延箔の表面変化を詳細に調査し、触媒活性過程ならびに触媒能発現機構を検討する。

(2) 炭化水素の改質反応に対する触媒能発現： $\text{Ni}_3(\text{Si,Ti})$ および Ni_3Si の汎用鋳塊を用いて、炭化水素の水蒸気改質反応に対する触媒活性の有無を調査する。

(3) 合金元素添加による機械的特性の向上： $\text{Ni}_3(\text{Si,Ti})$ に種々の合金元素を添加し、組織、機械的的特性、加工性、耐酸化性等への効果を検証した。

4. 研究成果

(1) 触媒活性の機構解明

$\text{Ni}_3(\text{Si,Ti})$ 圧延箔のメタノール分解反応中の活性変化を詳細に調査した結果、本合金箔は反応開始とともに触媒活性が自発的に増大するという通常の触媒とは異なる特異な現象を示した。また、その際の触媒活性の増大は単調ではなく、反応初期に小さなピークを示した後、反応時間の増加とともに大きく増加し、飽和値に達した後、微減するという複雑な変化を示すことも明らかとなった。反応中の箔表面を観察した結果、図1に示されるようなカーボンナノファイバに担持された Ni 微粒子の形成が観察されるとともに SiO_2 の生成も確認された。これらの結果から、主として箔の構成元素である Si が反応中に選択酸化されることで箔表面に Ni 微粒子が形成され、この Ni 微粒子が触媒活性を担っていることが強く示唆された。

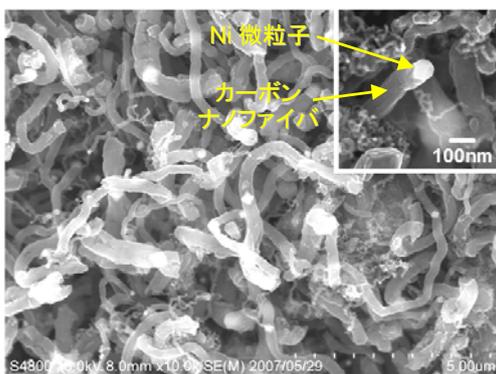


図1 520°Cで22時間の等温メタノール分解反応後の $\text{Ni}_3(\text{Si,Ti})$ 冷間圧延箔の表面 SEM 写真

(2) 炭化水素改質反応に対する触媒能発現

真空誘導溶解法によって溶製した $\text{Ni}_3(\text{Si,Ti})$ 鋳塊をワイヤ放電加工機で切断したままの状態でもメタノール分解反応試験を行ったところ、冷間圧延箔の場合と同様の高い

触媒活性が生じることが観察された。鋳塊サンプルの場合も、メタノール分解反応後のサンプル表面にはカーボンナノファイバに担持された Ni 微粒子が観察された。また Ni_3Si 鋳塊サンプルについてもメタノール分解反応試験を行い、 $\text{Ni}_3(\text{Si,Ti})$ と同様の高い触媒活性を示すことを見出した。次に、 $\text{Ni}_3(\text{Si,Ti})$ および Ni_3Si 鋳塊サンプルを用いてメタンの水蒸気改質反応実験を行った結果、両合金とも明瞭な触媒活性は生じなかったが、メタノール分解反応試験後のサンプルを用いてメタンの水蒸気改質試験を行うと、 Ni_3Si については 900°C でメタンの転化率がほぼ 100% の高活性を示した (図2)。これら $\text{Ni}_3(\text{Si,Ti})$ や Ni_3Si は、酸化物等のセラミックスに担持された現用の市販金属触媒とは異なり、安価にして熱伝導性に優れた新規の水素製造用触媒としての使用が期待される。

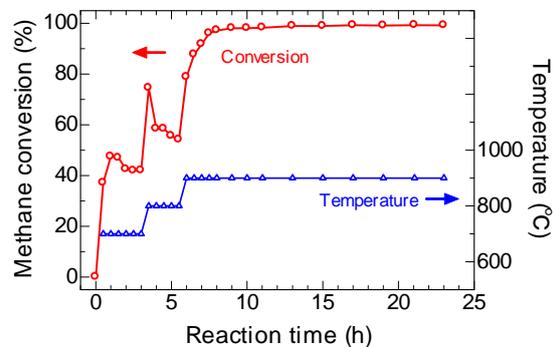


図2 Ni_3Si を用いた 700°C, 800°C, 900°C でのメタン水蒸気改質反応試験におけるメタン転化率

(3) 合金元素による機械的特性の向上

基本組成の $\text{Ni}_3(\text{Si,Ti})$ に 2 at.% の Al, Co, Cr, Hf, Mo, Nb, Ta, W 等の第 4 元素を添加し、組織と機械的的特性を調査した。Al, Nb, Ta を添加した合金では L1_2 単相組織に、また、Co, Cr, Mo, W を添加した合金では $\text{L1}_2+\text{fcc}$ の 2 相組織となり、Hf 添加合金では L1_2 マトリックスに L1_2 とは別種の化合物相が分散した 2 相組織となった。これら第 4 元素を添加した合金のうち、Al, Co, Cr, Mo, Nb, W を添加した合金では、無添加の基本組成合金と同様、冷間圧延による薄板・箔材の作製が可能であった。得られた冷延材および再結晶材を室温で引張試験した結果、冷延材は基本組成材と同様、2GPa を超える高い引張 (破断) 強度を示した。また、いずれの元素を添加した場合でも基本組成材に比べて引張強度が増加していた (図3)。さらに、基本組成の $\text{Ni}_3(\text{Si,Ti})$ は温度の上昇とともに伸びが減少し、700°C (973K) 付近で伸びが完全に消失してしまうが、合金元素を添加した $\text{Ni}_3(\text{Si,Ti})$ では 700°C においても伸びが消失することはなく (図4)、引張強度を保持あるいは増加しつつ、高温延性を大きく改善できることがわかった。また、

耐酸化性向上に有効な Al については、Al 量を増量するとともにその添加方法を変えて合金作製を行うことで、L1₂ 単相組織と、L1₂+fcc の 2 相組織の 2 種類の合金を得た。両合金とも冷間圧延箔の作製は可能であり、また、室温強度は両合金で大差無かったが、高温強度は L1₂ 単相組織合金が良好であった。Hf, Ta 添加合金では冷間圧延箔の作製は困難であったが、硬さの増加が顕著であった。特に、Ta は 6 at.% 弱まで L1₂ マトリックスに固溶し、著しい固溶硬化をもたらすことがわかった。高温硬さ試験の結果、通常の合金と比べて Ni₃(Si,Ti) は温度上昇の伴う硬さの減少が極めて小さいことが判明した。そこで、Nb や Ta 等の合金元素を添加した Ni₃(Si,Ti) を内外輪に使用したボールベアリングを試作して耐熱回転試験を行ったところ、現在市販されている耐熱ボールベアリングでは使用不可能な 600°C において冷却不要で稼働する超耐熱ボールベアリングの開発に成功した。

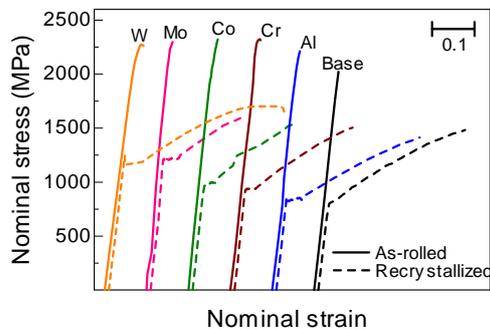


図3 基本組成 (Base) と 2 at.% の合金元素を添加した Ni₃(Si,Ti) の 90% 冷間圧延・再結晶板の室温引張試験における公称応力-公称ひずみ曲線

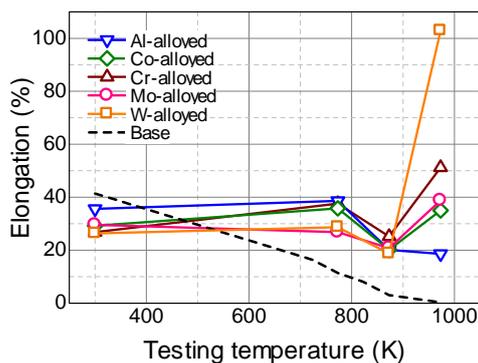


図4 基本組成 (Base) と 2 at.% の合金元素を添加した Ni₃(Si,Ti) 再結晶板の高温引張試験における伸びの変化

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 12 件)

1) Y. Kaneno, Y. Fujimoto, M. Yoshida, T. Takasugi, Alloying Effect on Microstructure

and Mechanical Properties of Thermomechanically Processed Ni₃(Si,Ti) Alloys, International Journal of Materials Research, 102, (2011), 525-531, 査読有.

- 2) Y. Fujimoto, Y. Kaneno, M. Yoshida, T. Takasugi, Alloy Design for Al Addition on Microstructure and Mechanical Properties of Ni₃(Si,Ti) Alloy, Materials Science and Engineering A, 582, (2011), 4104-4110, 査読有.
- 3) D. Imajo, Y. Kaneno, T. Takasugi, Alloying Effect of Ta on Microstructure and Mechanical Properties of Ni₃(Si,Ti) Intermetallic Alloy, MRS Symposium Proceedings Publications, 1295, (2011), N05-22, 査読有.
- 4) Y. Kaneno, Y. Matsuoka, T. Takasugi, Effect of Microstructure on Cold Workability of Ni₃Si base Multi-Phase Intermetallic Alloys, MRS Symposium Proceedings Publications, 1295, (2011), N05-26, 査読有.
- 5) Y. Kaneno, T. Kondo, Y. Fujimoto, H. Tsuda, Y. Xu, M. Demura, H. Iwai, T. Hirano, T. Takasugi, Catalytic Properties of Cold-Rolled Ni₃(Si,Ti) Foils for Methanol Decomposition, Materials Transaction, 51, (2010), 1002-1010, 査読有.
- 6) A. Kai, D. Imajo, Y. Kaneno, T. Takasugi, The Effect of Refractory Elements on Microstructure and Mechanical Properties of Ni₃(Si,Ti) Intermetallic Alloys, Materials Science Forum, 654-656, (2010), 472-475, 査読有.
- 7) Y. Kaneno, Y. Fujimoto, T. Takasugi, Microstructure and Mechanical Properties of Al Added Ni₃(Si,Ti) Intermetallic Thin Sheets, Science Forum, 654-656, (2010), 480-483, 査読有.
- 8) 金野泰幸, 高杉隆幸, 高パフォーマンス Ni₃(Si,Ti) 金属間化合物合金, 金属, 80, (2010), 548-554, 査読無.
- 9) 高杉隆幸, 金野泰幸, 津田 大, 今藤敏和, 藤本泰載, 平野敏幸, 許 亜, 出村雅彦, 岩井秀夫, Ni 超微粒子を担持する金属間化合物ナノ表面構造によるメタノールの改質, 燃料電池, 8, (2009), 66-73, 査読無.
- 10) Y. Kaneno, H. Tsuda, Y. Xu, M. Demura, T. Hirano, H. Iwai, T. Takasugi, Spontaneous catalytic activation of Ni₃(Si,Ti) intermetallic foils in methanol decomposition, Materials Research Society Symposium Proceedings, 1128, (2009), 257-262, 査読有.
- 11) Y. Fujimoto, Y. Kaneno, T. Takasugi, Alloying effect on mechanical properties and oxidation resistance of cold-rolled

Ni₃(Si,Ti) foils, Materials Research Society Symposium Proceedings, 1128, (2009), 245-250, 査読有.

- 12) Y. Kaneno, T. Myoki, T. Takasugi, Tensile properties of L1₂ intermetallic foils fabricated by cold rolling, International Journal of Materials Research, 99, (2008), 1229-1236, 査読有.

[学会発表] (計 27 件)

- 1) 今城大貴, 金野泰幸, 高杉隆幸, Ta を添加した Ni₃(Si,Ti)金属間化合物合金の合金化挙動と機械的性質, 日本金属学会・鉄鋼協会関西支部材料開発研究会平成 22 年度第 3 回研究会, 学生ポスターセッション, 2010 年 12 月 14 日, 吹田.
- 2) Y. Kaneno, Y. Matsuoka, T. Takasugi, Effect of Microstructure on Cold Workability of Ni₃Si base Multi-Phase Intermetallic Alloys., The 2010 Materials Research Society (MRS) Fall Meeting, 2010 年 11 月 29 日, Boston, USA.
- 3) D. Imajo, Y. Kaneno, T. Takasugi, Alloying Effect of Ta on Microstructure and Mechanical Properties of Ni₃(Si,Ti) Intermetallic Alloy, The 2010 Materials Research Society (MRS) Fall Meeting, 2010 年 11 月 29 日, Boston, USA.
- 4) 金野泰幸, 高杉隆幸, Ni₃(Si,Ti)の合金設計と応用展開, 日本学術振興会合金状態図第 172 委員会第 20 回研究会, 2010 年 10 月 29 日, 下呂.
- 5) 萩沢武仁, 斑目広和, 田中慎二, 金野泰幸, 高杉隆幸, Ni₃(Si,Ti)金属間化合物合金の熱間加工性, 日本鉄鋼協会 2010 年秋季講演大会, 2010 年 9 月 26 日, 札幌.
- 6) 金野泰幸, 高杉隆幸, Ni₃(Si,Ti)金属間化合物合金の合金設計と機械的特性, 日本鉄鋼協会 2010 年秋季講演大会, 2010 年 9 月 26 日, 札幌.
- 7) 上坂尚史, 金野泰幸, 高杉隆幸, Ni₃(Si,Ti)金属間化合物合金の機械的性質に及ぼす C, B 複合添加の影響, 日本金属学会 2010 年秋期大会, 2010 年 9 月 25 日, 札幌.
- 8) 今城大貴, 金野泰幸, 高杉隆幸, Ni₃(Si,Ti)金属間化合物合金の組織と機械的特性に及ぼす Ta 添加の効果, 日本金属学会 2010 年秋期大会, 2010 年 9 月 25 日, 札幌.
- 9) 今城大貴, 金野泰幸, 高杉隆幸, Ta を添加した Ni₃(Si,Ti)金属間化合物合金の組織と機械的特性, 日本鉄鋼協会 2010 年秋季講演大会学生ポスターセッション, 2010 年 9 月 25 日, 札幌.
- 10) 上坂尚史, 高杉隆幸, 金野泰幸, Ni₃(Si,Ti)金属間化合物合金の機械的性質に及ぼす侵入型元素添加の影響, 日本鉄鋼協会

2010 年秋季講演大会学生ポスターセッション, 2010 年 9 月 25 日, 札幌.

- 11) G. Priyotomo, K. Okitsu, A. Iwase, Y. Kaneno, T. Takasugi, R. Nishimura, The Corrosion Behavior of Intermetallic Compounds Ni₃(Si,Ti) and Ni₃(Si,Ti)+3Mo in Acidic Solutions, 2010 European Materials Research Society (EMRS) Fall Meeting, 2010 年 9 月 16 日, Warsaw, Poland.
- 12) Y. Kaneno, Y. Fujimoto, T. Takasugi, Microstructure and Mechanical Properties of Al Added Ni₃(Si,Ti) Intermetallic Thin Sheets, The 7th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM7), 2010 年 8 月 5 日, Cairns, Australia.
- 13) A. Kai, D. Imajo, Y. Kaneno, T. Takasugi, The Effect of Refractory Elements on Microstructure and Mechanical Properties of Ni₃(Si,Ti) Intermetallic Alloys, The 7th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM7), 2010 年 8 月 3 日, Cairns, Australia.
- 14) 金野泰幸, 高杉隆幸, L1₂型金属間化合物圧延板の集合組織と粒界性格分布, 日本金属学会 2009 年秋期大会, 2009 年 9 月 16 日, 京都.
- 15) 藤本泰載, 金野泰幸, 高杉隆幸, Ni₃(Si,Ti)金属間化合物合金の機械的・化学的特性に及ぼす Al 添加の効果, 日本金属学会 2009 年秋期大会, 2009 年 9 月 16 日, 京都.
- 16) 甲斐亜紀子, 金野泰幸, 高杉隆幸, 高融点金属元素を添加した Ni₃(Si,Ti)金属間化合物合金の組織と機械的特性, 日本金属学会 2009 年秋期大会, 2009 年 9 月 16 日, 京都.
- 17) 松岡泰之, 金野泰幸, 高杉隆幸, Ni₃Si 基マルチ・インターメタリックスの冷間圧延性, 日本金属学会 2009 年秋期大会, 2009 年 9 月 16 日, 京都.
- 18) 金野泰幸, 硬質・高融点金属の摩擦攪拌接合 — ツール開発を中心にして —, 日本鉄鋼協会・日本金属学会関西支部 材料開発研究会, 2009 年 6 月 15 日, 東大阪.
- 19) 松岡泰之, 金野泰幸, 高杉隆幸, Ni₃Si 基マルチ・インターメタリックスの冷間加工性と機械的特性, 日本金属学会 2009 年春期 (第 144 回) 大会, 2009 年 3 月 30 日, 東京.
- 20) 松岡泰之, 金野泰幸, 高杉隆幸, 冷間圧延した Ni₃Si 基複相金属間化合物の組織と機械的特性, 日本鉄鋼協会第 157 回春季講演大会 第 29 回学生ポスターセッション, 2009 年 3 月 29 日, 東京.

- 21) Y. Kaneno, H. Tsuda, Y. Xu, M. Demura, T. Hirano, H. Iwai, T. Takasugi, Spontaneous Catalytic Activation of Ni₃(Si,Ti) Intermetallic Foils in Methanol Decomposition., MRS 2008 Fall Meeting, 2008年12月2日, Boston, USA.
- 22) Y. Fujimoto, Y. Kaneno, T. Takasugi, Alloying Effect on Mechanical Properties and Oxidation Resistance of Cold-Rolled Ni₃(Si,Ti) Foils., MRS 2008 Fall Meeting, 2008年12月2日, Boston, USA.
- 23) 藤本泰載, 金野泰幸, 高杉隆幸, 合金化による Ni₃(Si,Ti)冷間圧延箔の材料特性向上, 日本鉄鋼協会第156回秋季講演大会 第28回学生ポスターセッション, 2008年9月24日, 熊本.
- 24) 金野泰幸, 辻阪俊樹, 藤本泰載, 高杉隆幸, (L1₂/Ni固溶体)2相組織を有する Ni₃(Si,Ti)冷間圧延箔の機械的性質, 日本金属学会2008年秋期大会, 2008年9月23日, 熊本.
- 25) 藤本泰載, 金野泰幸, 高杉隆幸, Ni₃(Si,Ti)冷間圧延箔の機械的・化学的特性に及ぼす添加元素の影響, 日本金属学会2008年秋期大会, 2008年9月23日, 熊本.
- 26) 金野泰幸, 今藤敏和, 津田大, 高杉隆幸, 許 亜, 出村雅彦, 平野敏幸, 岩井秀夫, メタノール分解反応における Ni₃(Si,Ti)冷間圧延箔の触媒活性, 日本金属学会2008年秋期大会, 2008年9月23日, 熊本.
- 27) 許 亜, 出村雅彦, 平野敏幸, 金野泰幸, 高杉隆幸, Ni基金属間化合物箔の水素製造触媒活性発現機構, 日本金属学会2008年秋期大会, 2008年9月23日, 熊本.

[産業財産権]

○出願状況 (計7件)

- 1) 名称: Re が添加された Ni₃(Si,Ti)金属間化合物合金及びその製造方法
 発明者: 金野泰幸, 高杉隆幸
 権利者: 大阪府立大学
 種類: 特許
 番号: 特願 2011-64660
 出願年月日: 2011年3月23日
 国内外の別: 国内
- 2) 名称: Ni₃Si 系金属間化合物を含有する水素製造用触媒、当該触媒を活性化させる方法、当該触媒を用いた水素製造法及び装置
 発明者: 金野泰幸, 高杉隆幸

権利者: 大阪府立大学
 種類: 特許
 番号: 特願 2011-55626
 出願年月日: 2011年3月14日
 国内外の別: 国内

3) 名称: Ta 及び Al が添加された Ni₃(Si,Ti)系金属間化合物合金で形成された耐熱軸受及びその製造方法
 発明者: 高杉隆幸, 金野泰幸, 藤井秀和
 権利者: 大阪府立大学, 日本ピロエブロック
 種類: 特許
 番号: 特願 2011-15348
 出願年月日: 2011年1月27日
 国内外の別: 国内

4) 名称: Ta が添加された Ni₃(Si,Ti)系金属間化合物
 発明者: 金野泰幸, 高杉隆幸
 権利者: 大阪府立大学
 種類: 特許
 番号: PCT/JP2010/065839
 出願年月日: 2010年9月14日
 国内外の別: 外国

5) 名称: W が添加された Ni₃(Si,Ti)系金属間化合物及びその製造方法
 発明者: 金野泰幸, 高杉隆幸
 権利者: 大阪府立大学
 種類: 特許
 番号: PCT/JP2010/065835
 出願年月日: 2010年9月14日
 国内外の別: 外国

6) 名称: Ni₃(Si,Ti)系金属間化合物合金で形成された高温用軸受及びその製造方法
 発明者: 高杉隆幸, 金野泰幸, 藤井秀和
 権利者: 大阪府立大学, 日本ピロエブロック
 種類: 特許
 番号: PCT/JP2010/062640
 出願年月日: 2010年7月27日
 国内外の別: 外国

7) 名称: ニッケル系金属間化合物, 当該金属間化合物圧延箔および当該金属間化合物圧延板または箔の製造方法
 発明者: 高杉隆幸, 金野泰幸
 権利者: 大阪府立大学
 種類: 特許
 番号: 特願 2008-195023
 出願年月日: 2008年7月29日
 国内外の別: 国内

[その他]
 研究成果報道:
<http://www.osakafu-u.ac.jp/news/001393.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

金野 泰幸 (KANENO YASUYUKI)
大阪府立大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：50214482

(2)研究分担者

高杉 隆幸 (TAKASUGI TAKAYUKI)
大阪府立大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：20108567

(3)研究協力者

平野 敏幸 (HIRANO TOSHIYUKI)
物質・材料研究機構・研究連携室・NIMS
特別研究員
研究者番号：90354183

許 亜 (XU YA)

物質・材料研究機構・水素利用材料ユニット
主幹研究員
研究者番号：00370304

出村 雅彦 (DEMURA MASAHIKO)

物質・材料研究機構・水素利用材料ユニット
主任研究員
研究者番号：10354177