Nb-Ni-Ti 系合金水素分離膜の耐水素脆性の改善

Improvement in Hydrogen Embrittlement Properties of Nb-Ni-Ti Alloy Based Hydrogen Permeable Film

山村 和広 *
Kazuhiro Yamamura

飛世 正博 **
Masahiro Tobise

Nb-Ni-Ti 系合金水素分離膜の耐水素脆性に関し，合金に含まれる不純物，合金組織に着目して改善の検討を行った。合金中の酸素量が増加すると，水素脆化しやすい金属間化合物が生成し，その金属間化合物を起点とした膜破壊が生じることを見出した。また水素吸収時の結晶格子の膨張に着目し，それに伴って生じる内部応力のシミュレーションを行った結果，合金組織を微細化することにより内部応力が抑制できることを見出した。以上の結果をもとに Nb-Ni-Ti 合金を作製し，水素分離膜の耐水素脆性の改善を確認した。

In order to improve the hydrogen embrittlement properties of Nb-Ni-Ti hydrogen permeable film, the effects of impurities in the alloy and microstructure on hydrogen embrittlement were investigated. Increasing the amount of oxygen in the alloy causes the formation of intermetallic compounds that become brittle by absorbing hydrogen, and the fractures in hydrogen permeable film begin in these compounds. In addition, the simulation of internal stress caused by the expansion of the crystal lattice with the absorption of hydrogen shows that refining the microstructure reduces the internal stress. The hydrogen embrittlement properties of Nb-Ni-Ti hydrogen permeable film have been improved using a modified production process based on the above result.

● Key Word：水素分離膜，耐水素脆性，合金組織　　● R&D Stage：Reseach

1. 緒　言

CO_2に代表される温室効果ガスの排出量削減は世界的な課題と認識され，さまざまな取り組みがなされている。中でも次世代クリーンエネルギーとして，燃料電池などの水素を利用した技術に対する期待が高まっている。水素ガスは天然にはほとんど存在しないため，化石燃料から製造されるのが一般的である。しかしこの方法では水素が製造されると同時にCOやCO_2などの不純物ガスも発生し，COによって固体高分子型燃料電池の電極が被毒されることから，混合ガスを分離精製して高純度な水素とする必要がある。

水素ガスの精製にはPSA（Pressure Swing Adsorption：圧力変動吸着法）という手法が工業的に用いられている。圧力塔に充填された吸着剤に不純物ガスを吸着させることで純度99.999～99.9999 %（5-N～6-N）程度の水素を得る方法であるが，装置が大きく，システムも複雑になる欠点がある。そこで純度7-N以上の水素をコンパクトかつ簡便な装置で精製できる対抗技術として，水素分離膜と呼ばれる金属膜を利用した膜分離法に注目が集まっている。

図 1 に水素分離膜を利用した水素精製法の模式図を示した。水素分離膜を水素中に曝すと膜中に水素が固溶する。このとき不純物ガスを含んだ水素ガス側を加圧すると，固溶した水素は拡散によって膜の反対側へと移動し，放出される。一方，他の不純物ガスは膜に固溶しないため，水素分離膜を使うと，高純度な水素ガスを一段階で得ることができる。

水素分離膜の単位面積，単位時間当たりの水素透過量Jは次の式によって求められる。

$$J = \frac{\phi(\sqrt{P_1} - \sqrt{P_2})}{L} \tag{1}$$

＊　日立金属株式会社　特殊鋼カンパニー
＊＊　日立金属株式会社　コーポレートビジネスセンター
＊　Specialty Steel Company, Hitachi Metals, Ltd.
＊＊　Corporate Business Center, Hitachi Metals, Ltd.

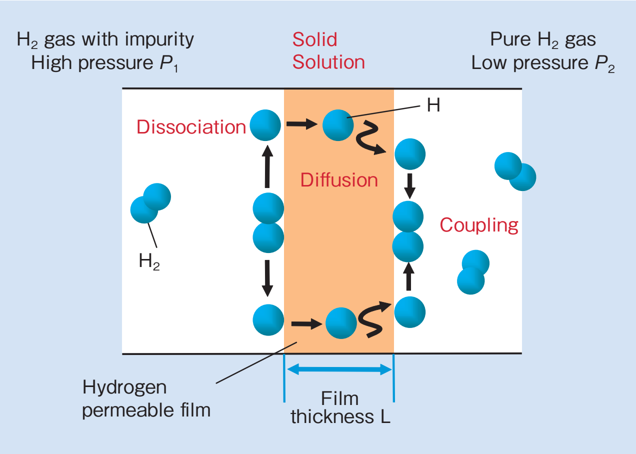

図 1　水素分離膜の水素透過原理
Fig. 1 The principle of hydrogen permeation in metal film

ここでP_1，P_2はそれぞれ高圧側と低圧側の水素分圧，Lは水素分離膜の膜厚，ϕは水素透過係数と呼ばれる材料固有の値である。この式に従うと，膜にかかる圧力差が大きく，膜厚が薄いほど水素をよく透過させることになる。しかし一般に金属中に水素が固溶すると水素脆化が発生し，金属は破壊しやすくなる。このため水素分離膜には，水素をよく透過させる水素透過能と薄膜で高い水素圧力差に耐える耐水素脆性の両立が必要となる。しかしこの2つは相反する性質であり，現用の水素分離膜は高価な貴金属であるPdを用いた合金のため，普及の障害になっていた。そこで上記の特性とコストを改善した新材料の開発に着手した。

第5族元素であるV，Nb，Taは耐水素脆性が低く水素中で破壊しやすいが，単体金属としてはPd以上の水素透過能を有することが知られており[1)]，これらの金属を合金化することでその耐水素脆性を向上させようとする研究が行われている[2),3)]。中でも北見工業大学の青木らによって開発されたNb，Ni，Tiからなる合金（以下Nb-Ni-Ti合金）はその総合的なポテンシャルの高さから注目を集めている[4)〜8)]。

Nb-Ni-Ti合金の代表的な鋳造組織を**図2**に示す。Nbに少量のTiが固溶した合金相（以下Nb-Ti相）と，NiTi相またはNiTiとNb-Tiの共晶（eutectic）相からなる複相組織となっている。前者のNb-Ti相はNbを多く含むため，水素透過能は優れるものの水素脆化を起こしやすい。一方NiTi相は水素透過能は劣るものの，水素中でも容易に破壊しない高い耐水素脆性を有する。したがって，相反する性質を持つ2つの相を組み合わせることで水素透過能と耐水素脆性の両立を図っているのが本合金の特徴である。

本報ではNb-Ni-Ti水素分離合金に混入が想定される不純物元素と合金組織が水素分離膜の耐水素脆性に与える影響について述べる。

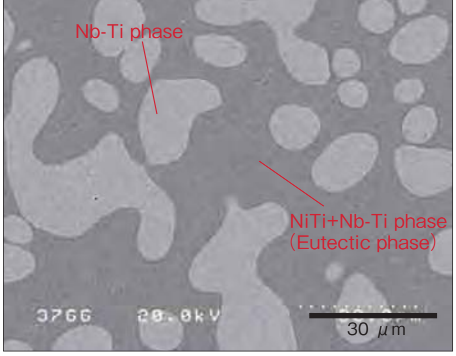

図 2　Nb-25Ni-21Ti 合金の鋳造組織
Fig. 2 Casting structure of Nb-25Ni-21Ti alloy

2. 実験方法

2. 1　合金試料の作製

実験に用いるインゴットは高周波溶解にて7ロット鋳造した。狙いとした組成はNb-25Ni-21Ti（以下，各元素前の数値はmass%単位の成分比を示し，無記載の元素はbalanced valueであることを示す）である。得られたインゴットは熱間鍛造，熱間圧延を経て，冷間圧延を行い厚さ0.1 mmの薄板を作製した。なお冷間圧延工程の途中ならびに最終圧延後に焼鈍を実施した。得られた薄板は目的形状に切断した後，水素分子を原子に解離，再結合させるためスパッタリングによって膜の両面にPdを約100〜200 nm成膜して水素分離膜を作製した。

2. 2　水素分離膜の評価

インゴット製造後に合金の組成を分析した。また鋳造時および最終の熱処理後にSEM（走査型電子顕微鏡：Scanning Electron Microscope）による断面組織観察を行った。またX線回折（XRD：X-ray Diffraction）を用いて生成相を同定した。試料の水素透過能，耐水素脆性の評価には**図3**に測定の要点を示す装置を用いた。膜の温度を350 ℃，膜下流側の水素圧力を0.1 MPaに保持した状態で，膜の上流側水素圧力を0.1〜0.3 MPaで繰り返し変動させ，このとき水素分離膜を透過した水素流量をマスフローメータで測定した。

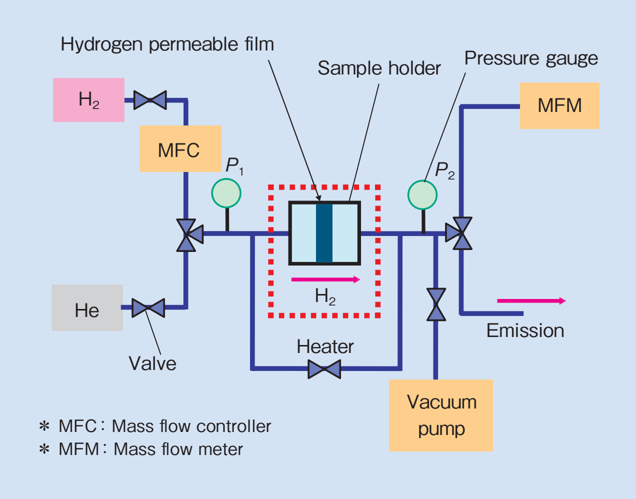

図 3　水素透過試験機のガス系統
Fig. 3 Hydrogen permeable measurement system

3. 結果と考察

3. 1　酸素が耐水素脆性に与える影響

図4に2. 1項に示した7ロットのNb-25Ni-21Ti合金の鋳造時点での組織のうち，特徴的な2例についてインゴット#1，インゴット#2として示す。これらは共に**図2**の組織には見られない黒色の相が析出している。またインゴット#2には灰色の相が析出している。**表1**にインゴット#1，#2の化学成分を示す。主成分であるNb，Ni，Tiについては大きな差異が見られないが，酸素量に300 %以上の大きな差があることがわかった。そこで作製した7個のインゴットについてX線回折を行い，合金に含まれる酸素量と生成相の関係について調査した。結果の代表例を**図5**に示す。Nb-Ti相，NiTi相の明瞭なピークに加え，酸素量の多いインゴットでは$NiTi_2$という金属間化合物相のピークが現れ，また酸素量の増加とともにその強度が増大していることがわかった。また酸素量が4,990 ppmのインゴットには新たなピークが認められた。このピークはインゴット#2で見られた灰色の相に対応するもので，SEM-EDXの結果から$Nb_8Ti_3Ni_9$という金属間化合物相であることがわかった。

ここで生成した金属間化合物相の相対ピーク強度I_{re}を以下の式に従って算出し，各インゴットの酸素量との関係でプロットした結果を**図6**に示す。

$$I_{re} = \frac{I}{I_{Nb\text{-}Ti}} \times 100 \qquad (2)$$

ここで$I_{Nb\text{-}Ti}$はNb-Ti相の最大ピーク（38.5°）強度，またIは各金属間化合物の最大ピーク（$NiTi_2$：41.2°，$Nb_8Ti_3Ni_9$：36°）強度を表す。先に述べたとおり，酸素量の増加に伴い$NiTi_2$相のピーク強度が増加することがわかった。また$Nb_8Ti_3Ni_9$相のピークについても酸素量の増加とともにピーク強度が増加する傾向が見られ，酸素量が2,000 ppm以下ではこの相が存在しないことがわかった。

これらの金属間化合物，特に比較的低酸素量でも存在が確認される$NiTi_2$が水素中でどのような挙動を示すのかを調べた。**図7**は$NiTi_2$の水素吸収前後でのXRDプロファイルである。水素吸収後にはTi_2H_3のピークがわずかに観測され，また$NiTi_2$の分解生成物と見られるNiTiのピークも現れている。一般に金属水素化物は脆いことから，$NiTi_2$が合金中に存在すると水素雰囲気下で脆化し，水素分離膜の破損が懸念される。**図8**は実際にNb-Ni-Ti水素分離膜の亀裂発生初期の様子を観察した結果であるが，亀裂の起点となる箇所に$NiTi_2$が確認された。したがってNb-Ni-Ti水素分離膜の耐水素脆性向上には脆い金属間化合物の生成を抑制する必要があり，そのためには製造段階における酸素の混入を回避すべきであることがわかった。

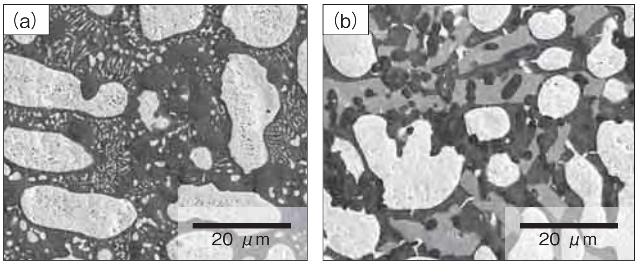

図4　Nb-25Ni-21Ti合金の鋳造組織例（a）インゴット#1，（b）インゴット#2

Fig. 4 Examples of casting structure on Nb-25Ni-21Ti alloy (a) Ingot #1, (b) Ingot #2

表1　Nb-25Ni-21Ti合金の化学成分例

Table 1 Example of analyzed chemical compositions on Nb-25Ni-21Ti alloy

（Metals：mass%, O：ppm）

	Ni	Ti	Nb	O
Ingot #1	23.33	19.45	Bal.	1,420
Ingot #2	21.83	20.25	Bal.	4,990

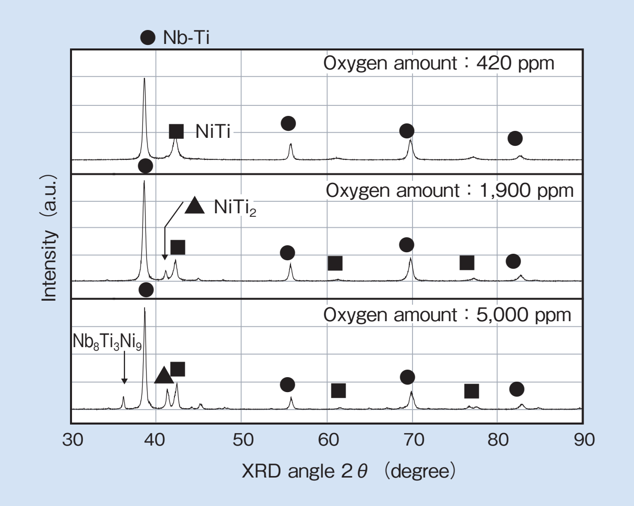

図5　Nb-25Ni-21Ti合金のXRDプロファイルの酸素量による変化

Fig. 5 Oxygen amount dependence of XRD profiles in Nb-25Ni-21Ti alloy where ●, ■, ▲ are the characteristic peaks of Nb-Ti, NiTi, and $NiTi_2$

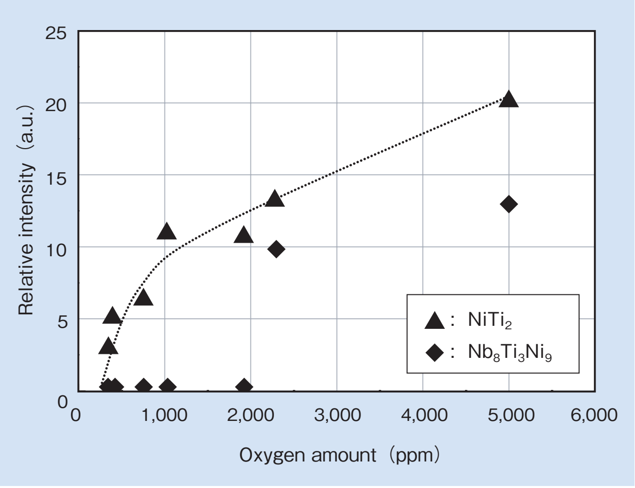

図6　金属間化合物（▲：$NiTi_2$，◆：$Nb_8Ti_3Ni_9$）のX線回折ピーク強度比の酸素量依存性

Fig.6 Oxygen amount dependence of intensity of X-ray diffraction peak in intermetallic compounds, $NiTi_2$(▲), and $Nb_8T_3Ni_9$ (◆)

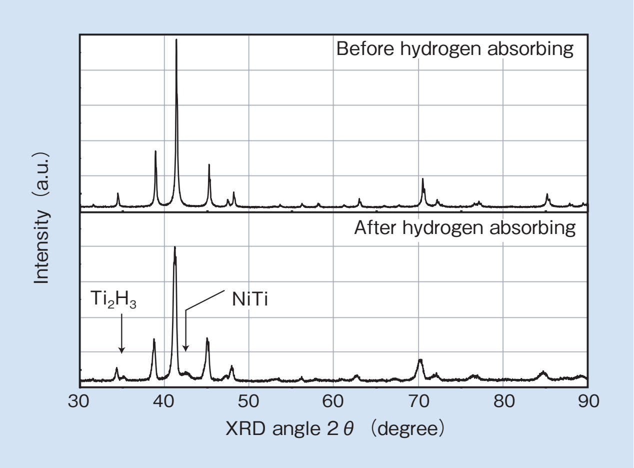

図 7　$NiTi_2$ の XRD プロファイルの水素吸収前後での変化
Fig. 7 Difference of the XRD profiles before and after absorbing hydrogen in $NiTi_2$

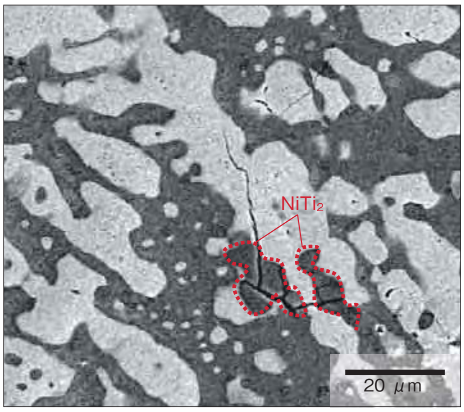

図 8　Nb-25Ni-21Ti 合金の水素吸収による亀裂の様子
Fig. 8 Crack resulting from hydrogen absorption in Nb-25Ni-21Ti alloy

3. 2　合金組織が耐水素脆性に与える影響

図 9 に水素吸収前後でのNb-25Ni-21Ti合金のXRDプロファイルを示す。水素吸収後はNb-Ti相のピークが低角度側にシフトしており結晶格子が膨張していることがわかる。一方NiTi相のピーク位置の変化，すなわち膨張や収縮は認められない。これはNb-Ni-Ti合金が水素を吸収するとNb-Ti相の膨張をNiTi相が抑え込む状態になっていることを示唆している。このことからNb-Ti/NiTi相の界面には大きな内部応力が発生し，その分布は合金組織に依存するものと考えられる。また水素吸収に起因した内部応力が局所的に集中することがあれば，水素分離膜の割れもあろう。そこでNb-Ni-Ti合金の組織をモデル化し，水素吸収時に起きる格子膨張と同時に発生する内部応力をシミュレートし，合金組織と水素吸収時の挙動の関係を調べた。

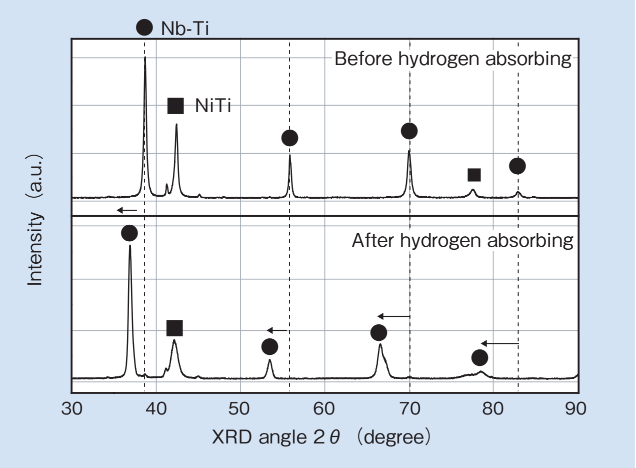

図 9　Nb-25Ni-21Ti 合金の水素吸収前後での XRD パターンの変化
Fig. 9 The XRD profiles difference before and after absorbing hydrogen in Nb-25Ni-21Ti alloy

図10 に計算に用いた合金組織のモデルを示す。**図10 (a)** の球状モデルは水素透過相であるNb-Ti相が合金中で球となっている状態を表しており，これは鋳造時点での合金組織を模擬している。一方，**図10 (b)** の層状モデルは圧延を繰り返すことによって合金組織が扁平化した状態を模擬している。計算には原則としてNb-25Ni-21Ti合金の物性値を用い，一部純粋なNb, NiTiのデータを使用した。用いたデータを**表2**に示す。

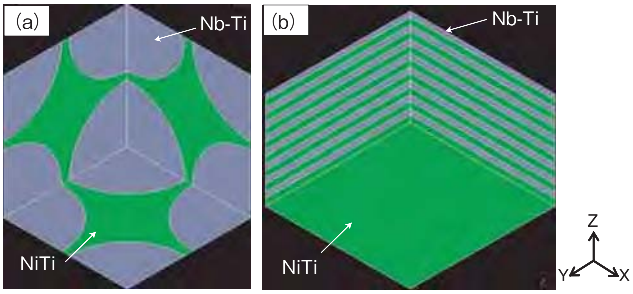

図 10　応力シミュレーションに用いた合金組織モデル
(a) 球形モデル，(b) 層状モデル
Fig. 10 Microstructure model used for the stress simulation
(a) spherical model and (b) layered model

表 2　応力シミュレーションに用いた値
Table 2 Value used for stress simulation

	Nb-Ti	NiTi
Young's modulus（GPa）	105*	70
Expantion rate of lattice parameter（%）	4.2	0
Poisson's ratio	0.4	
Density（$\times10^{-3}$kg/m^3）	7.85	

＊value of pure Nb

図11 に球状モデルと層状モデルのひずみ応力の分布を示す。**図11 (a)** の球状モデルではNb-Ti/NiTi相界面の近傍に応力集中が，**図11 (b)** の層状モデルではほぼ均一な応力分布が見られた。水素吸収量は合金組成に依存するが，両者の設定組成が同一であるため，両モデルとも水素吸収に伴う体積膨張の総歪み量は同一となる。しかし球状モデルのようにNb-Ti相が凝集し，Nb-Ti/NiTi相の界面の面積が小さくなると，歪みは局所的に集中することとなり，応力も大きくなる。逆に層状モデルのようにNb-Ti相が合金

全体に均一に分散した場合，水素吸収に伴って発生する応力も一様に分散されることになる。このことから，Nb-Ni-Ti水素分離膜の耐水素脆性を改善するには，水素吸収時の局所的な応力集中を抑制するために，合金組織を微細化し，Nb-Ti相を均一に分散させることが有効であると考えられる。

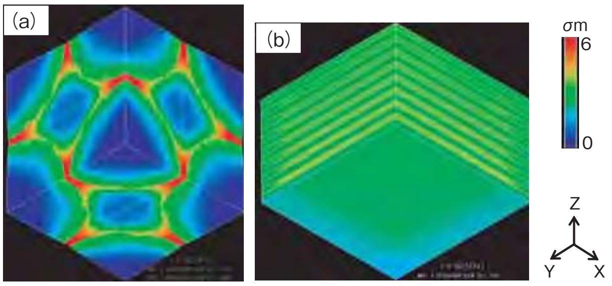

図 11 合金組織による水素吸収時の応力の変化 (a) 球状モデル, (b) 層状モデル

Fig. 11 Simulated difference of stress altered distribution on the alloy absorbed hydrogen, (a) spherical model and (b) layered model

これらの予測を検証するため，合金組織が粗大な膜と微細化された膜を実際に作製し，両者の耐水素脆性を水素透過試験により評価した。**図12**に水素透過試験に供した水素分離膜の断面組織を示す。**図12 (a)** は鋳造したNb-25Ni-21Ti合金のインゴットを厚さ0.3 mm（総圧下率（Total reduction：被圧延材の板厚減少率）：50 %）となるように冷間圧延したもの，**図12 (b)** は同様に厚さ0.1 mm（総圧下率：99.6 %）となるように冷間圧延を繰り返し施したものである。**図12 (a)** では粗大であったNb-Ti相が，圧延を繰り返すことにより**図12 (b)** のような微細な合金組織となったことがわかる。

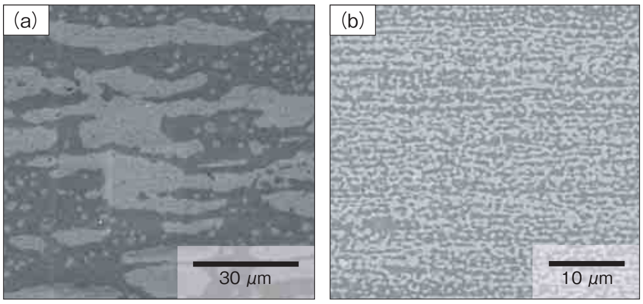

図 12 Nb-25Ni-21Ti 水素分離膜の圧延組織 (a) 総圧下率 50 %, (b) 総圧下率 99.6 %

Fig. 12 Microstructure of Nb-25Ni-21Ti hydrogen permeable film (a) total reduction rate: 50 % and (b) total reduction rate: 99.6 %

図13にこれらの水素分離膜の水素透過試験結果を示す。縦軸は水素透過膜を透過した水素量から式（1）を用いて算出した水素透過係数ϕを示した。**図13 (a)**，**(b)** いずれの試料でも水素圧力の増減に追随して水素透過が起こっている様子がわかる。しかし**図13 (a)** の総圧下率50 %の試料では約27時間（38サイクル目）にて，それまで一定値であった水素透過量が増加しており，ここで膜破壊を生じたことがわかる。一方**図13 (b)** の総圧下率99.6 %の試料は**図13 (a)** よりも膜厚が薄いにもかかわらず100サイクル経過しても膜破壊は起こらず，合金組織の微細化による耐水素脆性の向上を確認できた。

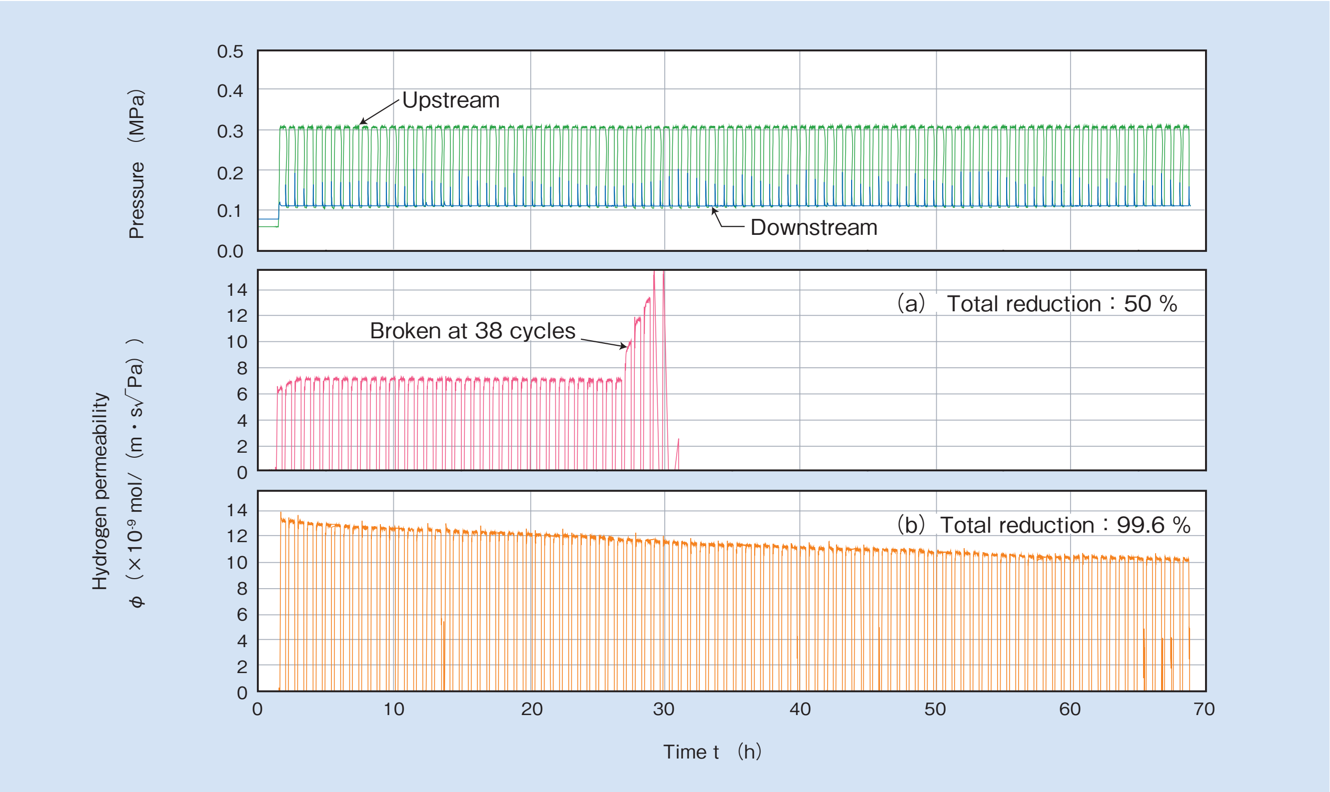

図 13 Nb-25Ni-21Ti 水素分離膜の水素透過試験結果

Fig. 13 Results of hydrogen permeable measurement of Nb-25Ni-21Ti hydrogen permeable film

4. 結　言

Nb-Ni-Ti系合金水素分離膜の耐水素脆性改善に関する検討を行い，次の結果を得た。

(1) 合金中の酸素量が増加すると，脆い金属間化合物 $NiTi_2$，$Nb_8Ti_3Ni_9$ が生成し，水素中で金属間化合物を起点とした膜破壊が発生する。

(2) 合金組織を微細，均一化し Nb-Ti/NiTi 相の界面を増加させることで水素吸収時に生じる応力を合金全体に分散させることができる。

(3) 圧延を繰り返し行い Nb-Ti/NiTi 相の界面を増加させた微細組織を形成した Nb-25Ni-21Ti 合金水素分離膜は，350 ℃，圧力差 0.2 MPa の圧力を 100 サイクル負荷しても割れを生じなかった。

今後はさらに長期，あるいは実使用条件を模擬した環境での耐久性向上をめざし，実用化に向けた検討を進めていく。

5. 謝　辞

三俣千春氏，菊池慶子氏（生産システム研究所）に水素吸収時の応力分布を計算いただいた。記して謝意を表する。

引用文献

1) R.E.Baxbaum and A.B.Kinney, Ind.Eng.Chem.Res., 35 (1996) , 530.

2) C.Nishimura, M.Komaki and M.Amano, Mater.Trans., 32 (1991) , 501.

3) S.Yamaura, Y.Shimpo, H.Okouchi, M.Nishida, O.Kajita, H.Kimura and A.Inoue, Mater. Trans., 44 (2003) , 1885.

4) 石川和宏，青木清，まてりあ, 45 (2006) , 186.

5) K.Hashi, K.Ishikawa, T.Matsuda and K.Aoki, J. Alloys and Compd., 368 (2004) , 215.

6) K.Hashi, K.Ishikawa, T.Matsuda and K.Aoki, Mater. Trans., 46 (2005) , 1026.

7) W.Luo, K.Ishikawa and K.Aoki, J.Alloys and Compd., 407 (2006) , 115.

8) K.Hashi, K.Ishikawa, T.Matsuda and K.Aoki, J. Alloys and Compd., 425 (2006) , 284.

山村 和広
Kazuhiro Yamamura
日立金属株式会社
特殊鋼カンパニー
安来工場
冶金研究所

飛世 正博
Masahiro Tobise
日立金属株式会社
コーポレートビジネスセンター