

水素生成触媒能を有する Ni 基金属間化合物冷間圧延箔の開発

大阪府立大学 大学院工学研究科 マテリアル工学分野
准教授 金野泰幸
(平成 19 年度一般研究開発助成 AF-2007031)

キーワード : 合金化, 組織, 機械的特性

1. 研究の目的と背景

L1₂規則結晶構造を有する Ni₃(Si,Ti)合金は強度特性のほか、耐食性や耐酸化特性にも優れる金属間化合物であるが、本合金の機械的性質で特筆すべきはその顕著な常温延性である。一般に、金属間化合物は常温での延性・靱性が乏しく、塑性加工、特に、冷間加工は極めて困難であるが、Ni₃(Si,Ti)合金はその延性を活かしての冷間加工が可能である。これまでに、著者らは Ni₃(Si,Ti)の汎用多結晶塊に温間圧延一焼鈍を繰り返す組織調整プロセスを行うことで、加工率 90%以上、厚さ 200μm 以下の冷間圧延薄板・箔の作製が可能であることを明らかにしてきた¹⁾。本プロセスによって作製された薄板は常温で 2GPa 以上の高い引張強度を示し、さらに 873K (600°C) 以下の温度域では Inconel®や Hastelloy®等の耐熱高強度型の Ni 合金に比べて格段に高い強度特性を有していることも判明している。Ni₃(Si,Ti)合金は構成元素が汎用的な元素であり、また、Si や Ti 等の比較的密度の小さい元素を含むことから素材コストや軽量性（基本組成の Ni₃(Si,Ti)の密度は約 8.0g/cm³²⁾）の点からも有利で、実用構造材料としての魅力やポテンシャルが高い合金である。

一方、最近の研究で Ni₃(Si,Ti)冷間圧延箔がメタノール分解反応に対して高い活性と水素選択性をもつ触媒として機能することが発見された³⁾。この場合、反応初期には触媒活性は低いが、反応の進行とともに活性が増大するという通常の触媒とは異なった挙動を示すことが観察されている。本合金の触媒活性は、反応中に Ni₃(Si,Ti)中の Si と Ti が優先的に選択酸化されることによって、箔表面に

形成される Ni 微粒子によるものと考えられているが、このような触媒能を有する表面組織が自己形成的に行われる触媒は珍しく、新規な水素製造用触媒としての利用にも期待がもたれる。さらに、本合金の高温高強度特性を活かして、触媒と構造体を一体化させた水素製造装置の設計も可能となり、燃料電池等への水素供給源としての可能性も秘めている。

しかしながら、基本組成の Ni₃(Si,Ti)合金薄板では高温の 973K (700°C) 付近で延性が激減してしまうことが顕在化している¹⁾。この問題に対して、著者らは第 4 元素添加による特性改善を試み^{4,5)}、2 at.%の Al, Cr, Nb, Mo 等を添加すると冷間加工性を損なうことなく、高温機械的特性が改善されることを示した。そこで、本研究ではこれら添加元素の中で軽量性や耐酸化特性向上にも有効な Al に着目し、添加方法ならびに添加量を変えた場合の組織と機械的特性の変化を調査した。その結果、Al の添加方法および添加量を適切にすることで、強度特性や加工性を損なうことなく高温延性の改善が実現できることを見出したのでここに報告する。

2. 実験方法

公称組成が Ni_{79.5}Si_{11.0}Ti_{9.5}+50 wt.ppm B (B 以外は at.%) の基本組成合金に対して、表 1 に示される 2 種類の方法で Al を添加した合金をアーク溶解法で作製した。表 1 で合金 A は Ti のみを減じて Al を添加した合金であり、合金 B は図 1 に示される Ni_{79.5}(Si,Ti)_{20.5}-Ni₇₆Al₂₄ の擬 2 元系組成ラインに沿うように Ni と Ti の両方を減じて Al を添加し

表 1 作成合金の化学組成 (B 以外 at.%, B は wt.ppm), 組織, およびビッカース硬さ。

合金	試料番号	Ni	Si	Ti	Al	B	組織 (構成相)	硬さ(HV)
合金 A	基本組成	79.5	11.0	9.5	—	50	L1 ₂	385
	#A2	79.5	11.0	7.5	2.0	50	L1 ₂	376
	#A4	79.5	11.0	5.5	4.0	50	L1 ₂ +Ni _{SS}	375
	#A6	79.5	11.0	3.5	6.0	50	L1 ₂ +Ni _{SS}	367
	#A8	79.5	11.0	1.5	8.0	50	L1 ₂ +Ni _{SS}	372
合金 B	#B4	78.9	11.0	6.1	4.0	500	L1 ₂	389
	#B8	78.3	11.0	2.7	8.0	500	L1 ₂ +Ni _{SS}	391

Ni_{SS} : Ni 固溶体相

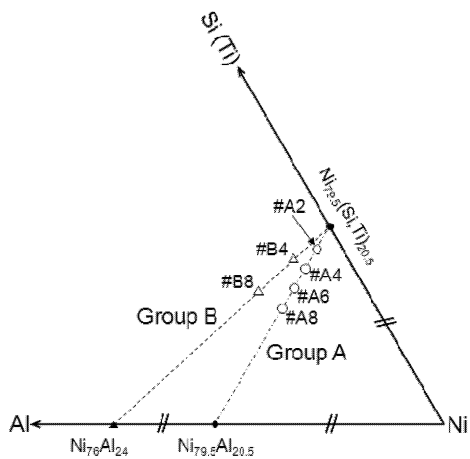


図1 Ni-Si(Ti)-Al 3元状態図中における作製合金の組成。図中の Group A の合金は $\text{Ni}_{79.5}(\text{Si,Ti})_{20.5}-\text{Ni}_{79.5}\text{Al}_{20.5}$ の、Group B の合金は $\text{Ni}_{79.5}(\text{Si,Ti})_{20.5}-\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24}$ のそれぞれ擬2元系組成線上の合金組成を有している。

た組成の合金である。なお、合金 B の B (ボロン) 量は 500 wt.ppm に増量した。得られた合金に対して 1323K で 48h の均質化熱処理を行い、その後、573K での温間圧延と 1273K-5h の中間焼鈍を繰り返し行い、所定厚さの板材とした。この板材に 1273K で 1h の軟化焼鈍を施した後、総圧下率 90% の冷間圧延を行った。組織観察には走査電子顕微鏡 (SEM) と透過電子顕微鏡 (TEM) を使用し、X 線回折 (XRD) により相同定も行った。機械的性質の評価にはマイクロピッカース硬さ試験、および、常温大気中および高温真空中にて引張試験を行った。また、引張試験後の試験片破面を SEM により観察した。一部の合金につ

いては厚さ 40 μm まで冷間圧延を行い、793K におけるメタノール分解反応試験に供した。この際の試験条件は既報³⁾に記載の条件と同一に設定した。

3. 結果および考察

3.1 微細組織

図2に均質化熱処理後の合金 A, B の SEM 組織写真を示す。2 at.% の Al を添加した合金 A2 は基本組成合金と同じ L_{12} 単相組織を呈するが、4 at.% 以上の Al を添加した合金 A4, A6, A8 では L_{12} マトリックス中に白いコントラストの第二相が分散した二相組織となっている。4 at.% の Al を添加した合金 A4 では二相組織であるのに対し、添加量は同じでも添加方法を変えた合金 B4 では L_{12} 単相組織と変化している。また、8 at.% の Al を添加した合金 B8 は合金 A8 と同じく二相組織ではあるが、第二相の体積率は明らかに合金 B の方が少ない。図3に均質化熱処理を行った基本組成合金、合金 A4、および、合金 B4 の XRD プロファイルを示す。無配向 (粉末) 試料を使用していないため回折強度に違いはあるが、基本的に3合金とも同じ回折プロファイルを示し、すべてのピークは L_{12} または Al (fcc) 相の回折ピークとして指数付け出来た。したがって、合金 A4 の L_{12} マトリックス中に分散している第二相は Al 相、すなわち、fcc (不規則) 構造の Ni 固溶体相であると同定できる。なお、合金 A4 の XRD プロファイルを詳細に解析しても L_{12} 相と Ni 固溶体相のピークを分離することはできず、両者の格子定数はほとんど同じであることも判明した。

図4は合金 A4 の冷間圧延板を 1173K で再結晶焼鈍した場合の TEM 写真である。明視野像中の第二相粒子を含む

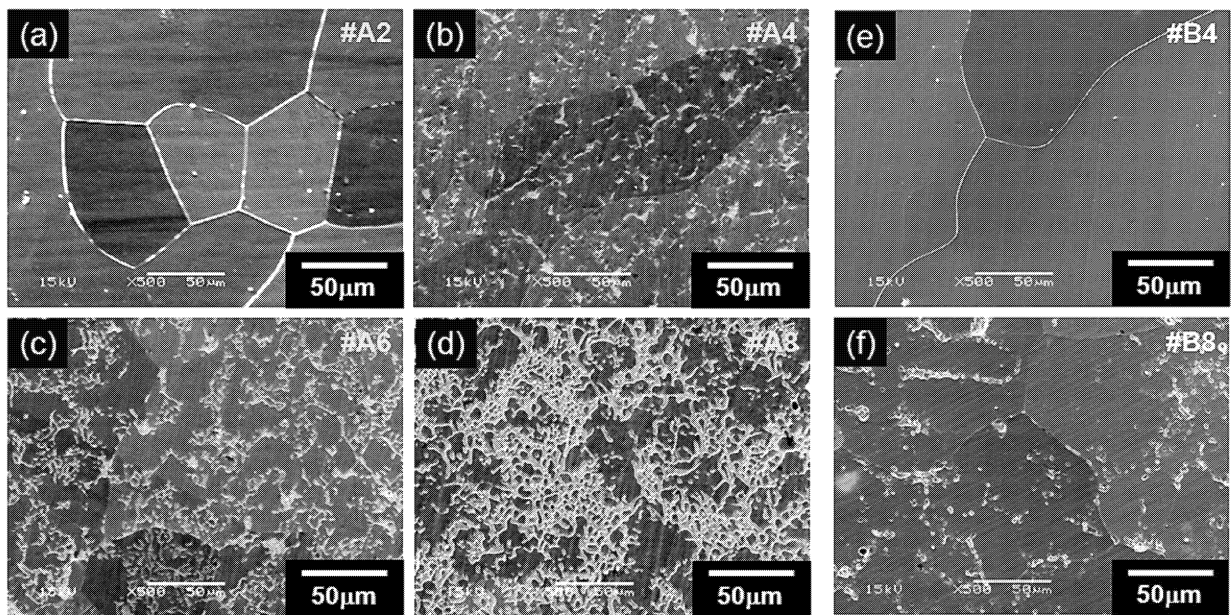


図2 1323K で 48h の均質化熱処理をした A 合金の SEM (2次電子像) 組織写真。
(a) 合金 A2, (b) 合金 A4, (c) 合金 A6, (d) 合金 A8. (e) 合金 B4, (f) 合金 B8

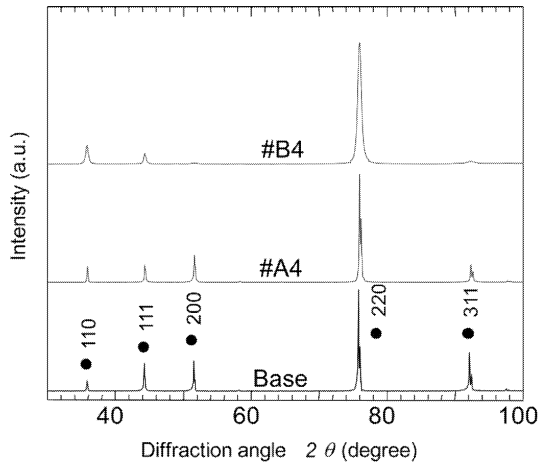


図3 1323Kで48hの均質化熱処理をした基本組成合金、合金A、合金BのX線回折プロファイル。

領域から得られた制限視野回折パターン (SADP) も $L1_2$ および A1 (fcc) のパターンと一致していることから、第二相は Ni 固溶体相であることが確認できる。なお、SADP からも明らかなように、両相には cube-on-cube の整合性のよい結晶方位関係が認められた。

以上より、 $Ni_3(Si,Ti)$ の微細組織は Al の添加量はもちろんのこと、その添加方法によっても変化し、Al の添加量を 2 at.% から 4 at.% に増量するときは Ni と Ti の両方を減じる方法で合金化すると $L1_2$ 単相組織が得られることが明らかとなった。

3.2 圧延加工性

均質化熱処理をした各合金に繰り返し温間圧延—焼鈍プロセスを行った結果、合金 A では Al 添加量にかかわらず 4 合金とも問題無く圧延出来た。一方、合金 B については、合金 B4 の温間圧延は問題無く行えたが、合金 B8 は温間圧延中に割れが生じた。光学顕微鏡で観察した結果、割れは主として結晶粒界に沿って発生していた。なお、合金 B8 を除くすべての合金は、その後の圧下率 90% の冷間圧延も問題無く行うことが出来た。元々、 $Ni_3(Si,Ti)$ は $L1_2$ 構造の Ni_3Si の Si の一部を Ti に置き換えることによって常温延性を発現させた合金である。したがって、Ti は本合金の常温延性には必須の元素であるが、合金 A の場合は Ti 量の減少に伴う延性低下 (加工性劣化) を延性的な Ni 固溶体相が補償しているものと考えられる。表 1 に示されるように、合金 A に比べて合金 B の硬さは若干高い値を示している。これは合金 A に比べて合金 B の方が $L1_2$ 相の体積率が高いことに起因している。合金 B8 の温間圧延時の割れは、Al 添加により粒界結合強度が低下したことが直接の原因と考えられるが、圧延前の硬さが高く、他の合金に比べて圧延による加工硬化が大きかったことも圧延加工性劣化の一因であったと推察される。

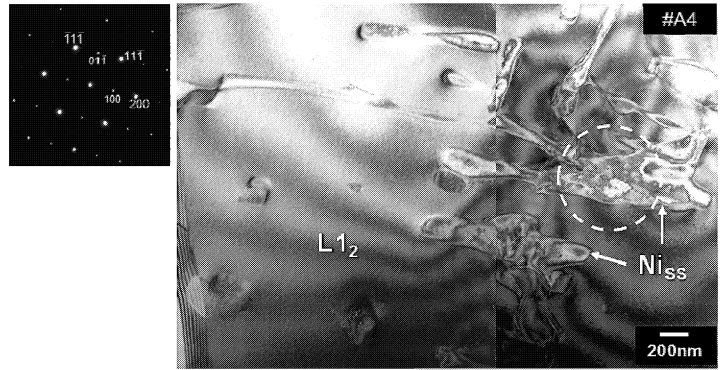


図4 90%冷間圧延後、1173Kで1hの再結晶焼鈍した合金A薄板のTEM明視野像と制限視野回折パターン。

3.3 引張特性

図5は冷間圧延が可能であった合金試料の中から、合金A4、合金A8、合金B4の90%冷間圧延材と1173Kで1hの熱処理を行った完全再結晶焼鈍材を常温で引張試験したときの、公称応力—公称ひずみ (S-S) 曲線である。なお、参考のため、図中には基本組成合金のS-S曲線¹⁾も掲載している。冷間圧延材はいずれの合金でも2GPa以上の高い破断強度を示している。一方、再結晶材では総じて強度は低下するが、約30%程度の引張伸びが得られるようになる。なお、若干ではあるが、合金B4再結晶材では他の合金に比べて加工硬化が大きくなっていった。合金A4と合金A8は $L1_2$ マトリックスにNi固溶体相が分散しているが、冷間圧延材、再結晶材ともにこのNi固溶体相が存在することによる強度低下は生じていない。

図6は基本組成合金、合金A4、合金B4の90%冷間圧延材を1173Kで1hの完全再結晶焼鈍後に高温で引張試験

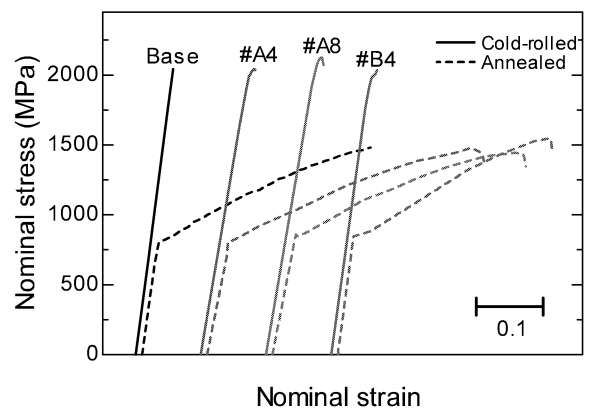


図5 90%冷間圧延および1173K-1h焼鈍した各合金の室温引張試験時の公称応力—公称ひずみ曲線。

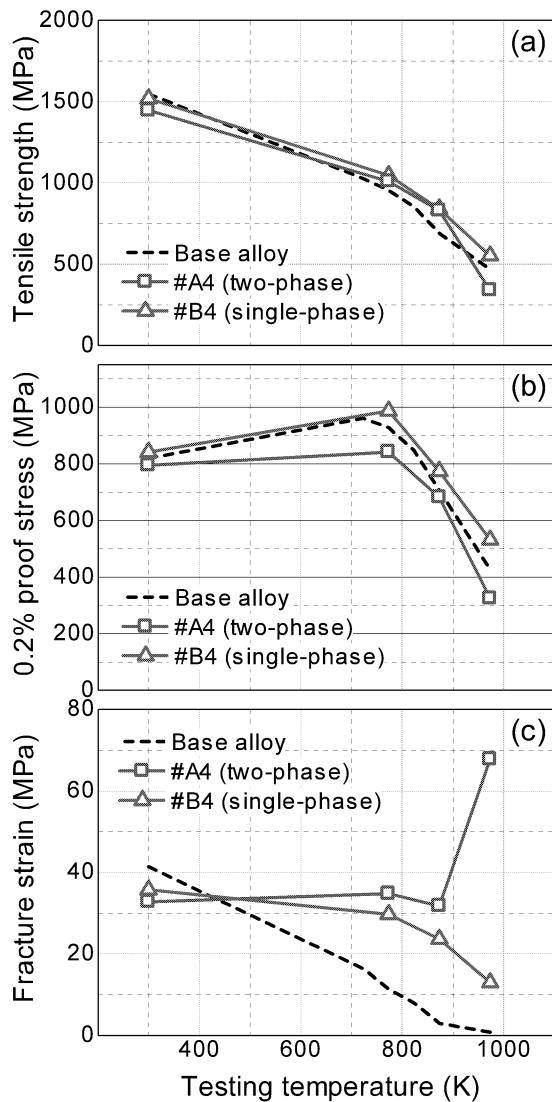


図6 1173K-1h 再結晶焼鈍した各合金薄板の高温引張特性. (a) 引張強度, (b) 0.2%耐力, (c) 引張伸び.

したときの試験温度の上昇に伴う引張強度, 0.2%耐力, 引張伸び (塑性伸び) の変化を示した図である. 3合金とも試験温度の上昇とともに引張強度は単調に減少しているのに対して, 0.2%耐力は降伏強度の逆温度依存性 (強度の異常性) によって 773K 付近でピークが生じている. この降伏強度の逆温度依存性は Kear-Wiltsdorf (K-W) locking によって生じることが知られているが, 773K 付近での強度増加は二相合金 (合金 A4) に比べて単相合金 (基本組成合金, 合金 B4) の方が顕著である. これは, 合金 A4 では強度の逆温度依存性を示さない Ni 固溶体相の割合が増えるからである. 一方, 基本組成合金の引張伸びは試験温度の上昇とともに直線的に減少するのみであるが, 合金 A4 では 873K 付近までは引張伸びは減少することなくほぼ一定の値を取り, 873K を超えると急激に増加し, 973K では 70%近い大きな伸びが生じている. この合金 A4 での

高温伸び改善は延性的な Ni 固溶体相に起因するものと考えられる. なお, 973K 付近で観察される大きな引張伸びは動的再結晶によるものと思われる. 合金 B4 では基本組成合金と同様, 試験温度の上昇とともに引張伸びは減少するものの, その減少程度は基本組成合金に比べると小さい. 以上の結果より, $L1_2$ 相と Ni 固溶体相からなる二相組織合金は高温延性改善に有効であるものの, 高温の 0.2%耐力は低下してしまう. これに対して, $L1_2$ 単相合金は強度特性を損なうことなく, 高温延性を改善できる利点があることが判明した.

図 7 に基本組成合金, 合金 A4 ならびに合金 B4 の常温と高温の 873K での引張試験後の SEM 破面観察結果を示す. 基本組成合金は常温では延性的なディンプル破面を示すが, 伸びが減少する高温になると脆性的な粒界割れへと変化する. これに対して, 合金 A4 では常温でも高温でも延性的なディンプル破面を呈している. したがって, 合金 A4 では Ni 固溶体相の存在により粒界割れが抑制されたため高温延性が低下しなかったものと解される. 合金 B4 は基本組成合金と同じ $L1_2$ 単相組織であるが, 常温におけるディンプル破面は高温になっても変化していない. したがって, 合金 B4 では Al 添加により高温における粒界結合強度の低下が抑制された結果, 延性低下が改善されたものと考えられる. $Ni_3(Si,Ti)$ を含むいくつかの $L1_2$ 金属間化合物は高温で環境中の酸素によって脆化することが知られている^{6,7)}. 試験中に環境から侵入する酸素, あるいは試験前から材料中に残存している酸素は粒界偏析している B と結合して高温粒界強度を低下させることが報告されている^{6,7)}. 本研究の高温引張試験は真空中で行われているが, この高温酸素脆化は低酸素分圧の環境下でも生じる可能性が高い. したがって, 合金 B4 では酸素との親和力が極めて高い Al が材料中の酸素をトラップすることにより, 粒界割れが抑制された可能性が高いものと思われる.

3.4 触媒特性

図 8 に 793K におけるメタノール分解反応中のメタノール転化率の経時変化を示す. この試験に供した試料は合金 A4 と合金 B4 で, 90%冷間圧延材を 1273K で 1h の焼鈍後, 圧下率 80%の冷間圧延により厚さ 40 μ m の箔材としたものである. 基本組成合金箔³⁾に比べると両合金箔とも触媒活性自体は低下したが, 両者で興味ある相違が観察された. 反応が開始すると触媒活性が増大し, ごく初期の時点でピークを示した後, 活性が低下するのは両合金箔で共通している. 合金 A4 の場合はその後, 反応時間が増加しても活性は増加しなかったが, 合金 B4 は 20h を超えた付近から徐々に活性が増大していった. この活性変化の相違の原因については不明であるが, $L1_2$ 単相組織が高温機械的特性のみならず, 触媒特性にも好ましい影響を及ぼすことは非常に興味深く, 今後の詳細な研究が待たれる.

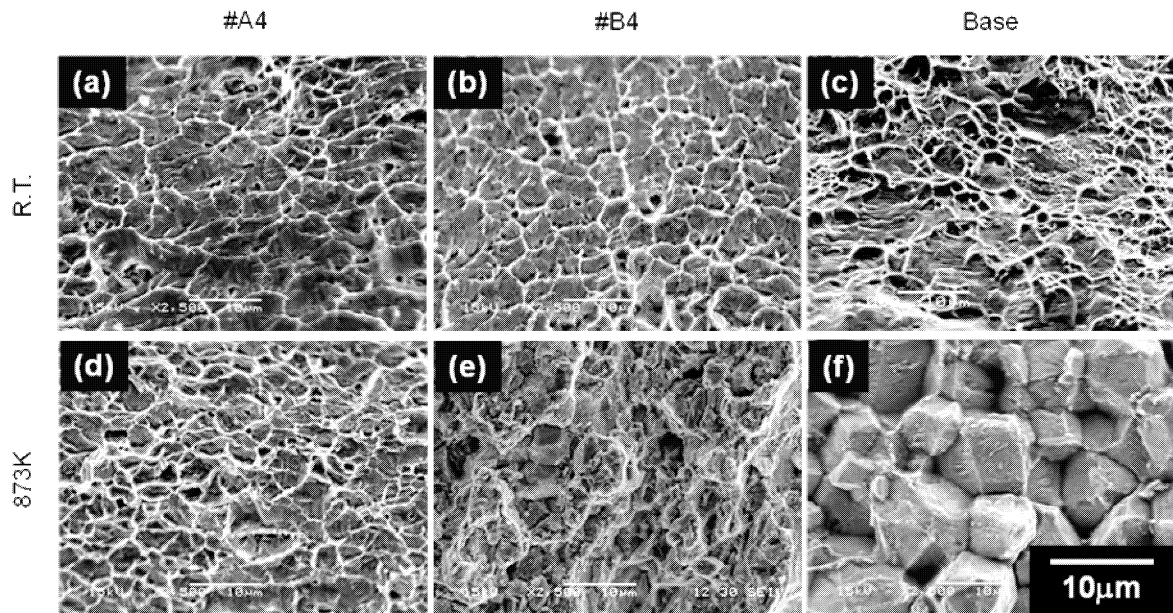


図7 1173K-1hの再結晶焼鈍した各合金薄板を常温（上段）および873K（下段）で引張試験したときのSEM破面写真。(a, d)合金A4, (b, e)合金B4, (c, f)基本組成合金.

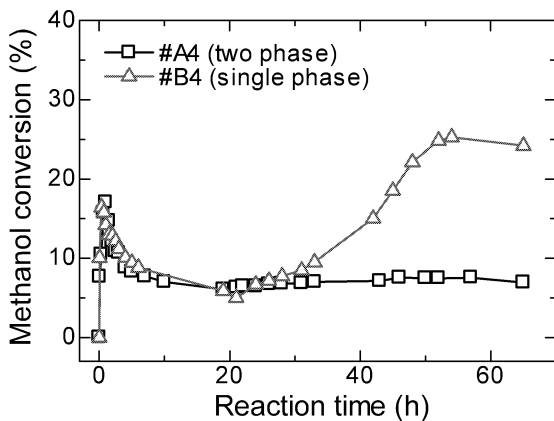


図8 厚さ40mmまで冷間圧延した合金A, B箔の793Kにおけるメタノール分解反応中のメタノール転化率の変化.

4. 結論

$L1_2$ 規則結晶構造を有する $Ni_3(Si,Ti)$ 金属間化合物合金の組織と機械的特性に及ぼすAl添加の影響を調べ、以下の結論を得た。

1. Tiを減じてAlを添加する方法で作製した合金Aでは4 at.%以上のAl添加で $L1_2$ マトリクス中にfcc不規則構造のNi固溶体相が分散した二相組織となった。一方、NiとTiの両方を減じてAlを添加した合金Bでは4 at.%のAlを添加しても $L1_2$ 単相組織が維持された。
2. NiとTiの両方を減じて8 at.%のAlを添加した合金B

を除いて、作製したすべてのAl添加 $Ni_3(Si,Ti)$ 合金で良好な圧延加工性を示し、圧下率90%の冷間圧延が可能であった。

3. 4 at.%のAl添加合金については、Tiのみを減じてAlを添加した合金A4に比べて、NiとTiの両方を減じてAlを添加した合金Bの方が高い0.2%耐力を示した。また、前者の合金A4とともに、後者の合金B4においても高温での延性低下が抑制された。
4. 4 at.%のAlを添加した合金を比較すると、二相組織を示す合金A4に比べて $L1_2$ 単相組織を示す合金B4の方が793Kにおけるメタノール分解反応に対して高い触媒活性を示した。
5. 本合金の高温強度・延性ならびにメタノール分解反応に対する触媒性能は $L1_2$ 単相組織がより好ましいことが明らかとなった。

謝辞

本研究は財団法人天田金属加工機械技術振興財団の助成を受けて行われたものであり、ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) Y. Kaneno, T. Myoki and T. Takasugi: Int. J. Mater. Res., **99** (2008), 1229.
- 2) T. Takasugi, D. Shindo, O. Izumi and M. Hirabayashi: Acta Metall. Mater., **38** (1990), 739.
- 3) Y. Kaneno, T. Kondo, Y. Fujimoto, H. Tsuda, Y. Xu, M. Demura, H. Iwai, T. Hirano and T. Takasugi: Mater. Trans., **51** (2010), 1002.

- 4) Y. Kaneno and T. Takasugi: Mater. Sci. Forum, **561-565** (2007), 411.
- 5) Y. Fujimoto, Y. Kaneno and T. Takasugi: Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **1128** (2009), 245.
- 6) C.T. Liu, C.L. White, J.A. Horton, Acta Metall. 35 (1987) 643.
- 7) T. Takasugi, H. Suenaga, O. Izumi, J. Mater. Sci., 26 (1991) 1179.