液体急冷 Ni-Nb-Zr アモルファス合金の水素透過特性に対する第四添加元素の影響*

山 浦 真 一¹ 新保洋一郎² 大河内 均² 西 田 元 紀²
梶 田 治² 井 上 明 久¹

¹東北大学金属材料研究所

²福田金属薄粉工業株式会社

J. Japan Inst. Metals, Vol. 68, No. 12 (2004), pp. 1039–1042

© 2004 The Japan Institute of Metals

The Effect of Additional Elements on Hydrogen Permeation Properties of Melt-Spun Ni-Nb-Zr Amorphous Alloys

Shin-ichi Yamaura¹, Yoichiro Shimpō², Hitoshi Okouchi², Motonori Nishida²,
Osamu Kajita² and Akihisa Inoue¹

¹Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

²Fukuda Metal Foil & Powder, Co. Ltd., 20 Nishinoyama Nakatomicho, Yamashina, Kyoto 607-8305

The $(\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4})_{45}\text{Zr}_{50}\text{X}_5$ ($\text{X} = \text{Al}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{P}, \text{Pd}, \text{Si}, \text{Sn}, \text{Ta}$ or Ti) alloy ribbons were produced by the melt-spinning technique. All ribbon specimens were confirmed to have a single amorphous phase by XRD analysis. The crystallization temperature of the melt-spun $(\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4})_{45}\text{Zr}_{50}\text{X}_5$ ($\text{X} = \text{Al}, \text{P}, \text{Pd}, \text{Si}$ or Sn) amorphous alloys are higher than that of the $(\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4})_{50}\text{Zr}_{50}$ amorphous alloy (727 K). Although the hydrogen permeability of the $(\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4})_{45}\text{Zr}_{50}\text{X}_5$ ($\text{X} = \text{Si}, \text{Sn}, \text{Ta}$ or Ti) amorphous alloys could not be measured due to severe embrittlement during the permeation test, the $(\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4})_{45}\text{Zr}_{50}\text{X}_5$ ($\text{X} = \text{Al}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{P}$ or Pd) amorphous alloys had high ductility which was enough to measure the permeability. The hydrogen permeabilities of the $(\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4})_{45}\text{Zr}_{50}\text{Co}_5$ and the $(\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4})_{45}\text{Zr}_{50}\text{Cu}_5$ amorphous alloys were 2.46×10^{-8} and $2.34 \times 10^{-8} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2}]$ at 673 K, respectively. The $(\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4})_{45}\text{Zr}_{50}\text{P}_5$ amorphous alloy possesses the lowest permeability of $1.36 \times 10^{-8} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2}]$ at 673 K among the alloys where the permeability was measured. The reduction of the permeability in the $(\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4})_{45}\text{Zr}_{50}\text{P}_5$ amorphous alloy is thought to be due to the preferential formation of Zr-P atomic pairs which may suppress the hydrogen solubility and hydrogen diffusivity in the alloy. Since the heat of mixing for Zr-P atomic pairs is negatively larger than that for other pairs such as Ni-P and Nb-P. It is concluded that the Ni-Nb-Zr-X ($\text{X} = \text{Co}$ or Cu) amorphous alloys have high potential to hydrogen permeable membranes.

(Received August 17, 2004; Accepted October 15 2004)

Keywords: hydrogen permeation, separation, membrane, amorphous, melt-spinning

1. 緒 言

最近、燃料電池の寿命と発電効率の向上のため、水素精製技術の改良が強く求められている。現在、圧力スイング法、深冷分離法、膜分離法と言った様々な水素精製技術がある。水素分離膜を用いた水素精製のメカニズムは非常にシンプルなため、水素分離膜による水素の連続製造は低コストで大量生産に適している。水素分離膜は、炭化水素を水素と二酸化炭素に分解する改質器と組み合わせることもできる。このシステムはメンブレンリフォーマーと呼ばれている¹⁾。現在のところ、実際に使用されている水素分離膜合金は Pd-Ag 合金に限られている²⁾。しかしながら、金属 Pd は非常に高価であるため、燃料電池社会の到来に向け、より低コストで安定して水素を供給するには、Pd の使用を最小限にするか、

あるいは全く用いない非 Pd 基新規分離膜合金の開発が重要である³⁾。

これまでに我々は新しい水素分離膜材料として Ni-Nb-Zr 三元系アモルファス合金を開発し⁴⁾、その形成能や機械的特性、熱的安定性を研究してきた^{5,6)}。そして前報では、液体急冷 $(\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4})_{70}\text{Zr}_{30}$ アモルファス合金が、673 K において $1.3 \times 10^{-8} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2}]$ の良好な水素透過係数を有することを報告した。この合金系では、高 Zr 濃度になるほど、水素透過係数は向上する一方で、透過試験中の脆化が顕著になることも分かった。

そこで本研究では、高い水素透過性を維持したまま、水素脆化を抑制する目的で、Ni-Nb-Zr 三元系合金へ第 4 元素を添加し、その水素透過係数に対する影響を調査した。

2. 実 験 方 法

$(\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4})_{45}\text{Zr}_{50}\text{X}_5$ ($\text{X} = \text{Al}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{P}, \text{Pd}, \text{Si}, \text{Sn}, \text{Ta}, \text{Ti}$)

* Mater. Trans. 45(2004) 330–333 に掲載

合金のインゴットは、純金属素材を所定量に秤量し、アルゴン雰囲気中でアーク溶解法を用いて作製した。液体急冷薄帯は、アルゴン雰囲気中で単ロール液体急冷法を用いて作製した。水素透過係数を測定した薄帯は幅約 20 mm、厚さ約 50 μm であった。

液体急冷薄帯試料の構造は X 線回折法 (Cu-K α , 40 kV, 30 mA) により調べた。各合金の結晶化温度および融点は、示差走査熱量計を用いて昇温速度 0.17 Ks $^{-1}$ の条件で測定した。硬度はマイクロビッカース硬度計を用いて、荷重 50 g の条件で測定した。

本研究では、試料表面での水素の解離、再結合を促進する目的で、試料両面に Pd 膜表面層を作製した。Pd 表面層の作製にはスパッタ法と無電解メッキ法の二種類の方法を用いた。その厚さはスパッタ法で約 0.1 μm 、メッキ法で 0.2~0.3 μm 程度であった。水素透過測定は、673 K において、水素圧 0.3 MPa まで、連続ガス透過法により行った。試料はガスを導入出来るセル内にセットした。純水素ガスを試料の片側に導入し、もう一方の側に透過してきた水素ガスの流量を、マスフローメーターを用いて測定した。

3. 結果および考察

Fig. 1 に本研究で作製した液体急冷合金の X 線回折図形を示す。2 θ が 20~80° の範囲で鋭い回折ピークは認められ

Fig. 1 XRD patterns of the melt-spun $(\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4})_{45}\text{Zr}_{50}\text{X}_5$ (X = Al, Co, Cu, P, Pd, Si, Sn, Ta or Ti) alloys.

ない。これは全ての合金が、アモルファス単相であることを示している。前報で我々は、ハローピークが Zr 濃度の増加と共に低角度側に移動することを指摘した。しかし、本研究で作製した合金のピーク位置はほとんど変化していない。これは Zr 濃度が 50 at% で一定であったためと考えられる。

Fig. 2 に、各合金の結晶化温度 T_x と融点 T_m の関係を示す。Ni-Nb-Zr 三元系合金では、高 Zr 濃度になるほど T_x が減少した^{4,5)}。 $(\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4})_{50}\text{Zr}_{50}$ アモルファス合金の T_x は 727 K なので、この図から分かるように、Co, Cu, Ta および Ti の添加は T_x の向上に効果的ではなかった。一方、Pd や非金属 (P, Si), 両性金属 (Al, Sn) の添加は T_x を向上させるのに有効であった。 $(\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4})_{45}\text{Zr}_{50}\text{Si}_5$ の T_x は 778 K で、 $(\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4})_{50}\text{Zr}_{50}$ 合金よりも約 50 K 高かった。本研究における $(\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4})_{50}\text{Zr}_{50}$ アモルファス合金への添加元素の中で、Al 添加が 1194 K と最低の T_m を示した。また、3258 K の最も高い融点を持つ Ta の添加は $(\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4})_{50}\text{Zr}_{50}$ 合金の T_x には影響しなかった。

本研究では、スパッタ法と無電解メッキ法の二種類の方法で試料の両面に Pd 表面層を作製し、水素透過測定に供した。液体急冷 $(\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4})_{45}\text{Zr}_{50}\text{X}_5$ (X = Si, Sn, Ta, Ti) アモルファス合金は As-melt の状態では 180° 曲げが可能ほど“粘さ”が見られたが、Table 1 に示すように、著しい水素脆化により割れが生じ易く、水素透過測定が出来なかった。従って、液体急冷 $(\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4})_{45}\text{Zr}_{50}\text{X}_5$ (X = Al, Co, Cu, P, Pd) 合金の透過係数を調査した。

Fig. 3 に液体急冷 $(\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4})_{45}\text{Zr}_{50}\text{X}_5$ (X = Al, Co, Cu, P, Pd) アモルファス合金の水素透過係数を示す。スパッタ法で Pd 表面層を作製した $(\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4})_{45}\text{Zr}_{50}\text{X}_5$ (X = Al, P) 合金では測定中に割れが生じ易く、透過係数を測定することは困難であった。この理由は明らかではないが、無電解メッキ法で Pd 表面層を作製する場合には、温度変化がスパッタリングの場合よりも比較的緩やかであるためではないかと考えている。図から分かるように $(\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4})_{45}\text{Zr}_{50}\text{Co}_5$ および $(\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4})_{45}\text{Zr}_{50}\text{Cu}_5$ アモルファス合金の水素透過係数は、それぞ

Fig. 2 Crystallization temperature, T_x and melting point, T_m of the melt-spun $(\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4})_{45}\text{Zr}_{50}\text{X}_5$ (X = Al, Co, Cu, P, Pd, Si, Sn, Ta or Ti) alloys.

Table 1 The list of the measured alloys for hydrogen permeability; measured (○), unmeasured (×).

X elements	Pd Sputtering	Electro-less Pd plating
Al	×	○
Co	○	○
Cu	○	○
P	×	○
Pd	○	○
Si	×	×
Sn	×	×
Ta	×	—
Ti	×	×

Fig. 3 Hydrogen permeability at 673 K for the melt-spun $(\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4})_{45}\text{Zr}_{50}\text{X}_5$ (X=Al, Co, Cu, P and Pd) amorphous alloys with Pd thin films deposited by sputtering (●) or electroless plating (○).

れ 673 K において、 2.46×10^{-8} および $2.34 \times 10^{-8} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2}]$ であった。これは現在広く用いられている Pd-Ag 合金と同程度の高い値である。一方、 $(\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4})_{45}\text{Zr}_{50}\text{P}_5$ アモルファス合金の水素透過係数は $1.36 \times 10^{-8} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2}]$ であり、本研究において最も低い値となった。

本研究で作製したアモルファス合金の機械的特性と合金組成の関係性を調べるため、それぞれの合金についてビッカース硬度を測定した。透過係数とビッカース硬度の関係を Fig. 4 にまとめる。図から分かるように、ビッカース硬度が増加すると透過係数は減少する傾向があった。最も低い透過係数を示した $(\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4})_{45}\text{Zr}_{50}\text{P}_5$ アモルファス合金は、最も高いビッカース硬度を示した。

Fig. 5 に 50 mm 幅の液体急冷 $(\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4})_{45}\text{Zr}_{50}\text{Co}_5$ アモルファス合金の外観写真を示す。この合金は本研究で作製した合金の中で、最も高い透過係数を示した。X 線回折において 2θ が $20 \sim 80^\circ$ の範囲で鋭い回折ピークは認められず、本合金幅広急冷薄帯がアモルファス単相として作製された。

ここで、 $(\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4})_{45}\text{Zr}_{50}\text{P}_5$ アモルファス合金が、本研究で測定した合金の中で、最も低い透過係数を示した理由について考察を試みる。Zr 原子は水素との高い親和性を有するため、Zr 濃度が合金の透過係数に強く影響することが知ら

Fig. 4 Relationship between hydrogen permeability and Vickers hardness for the melt-spun $(\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4})_{45}\text{Zr}_{50}\text{X}_5$ (X=Al, Co, Cu, P or Pd) amorphous alloys.

Fig. 5 Photograph and XRD pattern of the melt-spun $(\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4})_{45}\text{Zr}_{50}\text{Co}_5$ amorphous alloy with 50 mm in width.

Table 2 The list of the mixing enthalpies of the constitutional elements (Ni, Nb and Zr) and the added 4th elements for the $(\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4})_{50}\text{Zr}_{50}$ alloy.

X elements	Heat of mixing [kJ·(mole of atoms) ⁻¹]		
	Ni	Nb	Zr
Al	-22	-18	-44
Co	0	-25	-41
Cu	4	3	-23
P	-26	-81	-119
Pd	0	-53	-91

れている⁴⁾。Table 2 に第 4 元素と主構成元素 (Ni, Nb, Zr) の混合エンタルピーをまとめた⁷⁾。Zr-P 原子のペアの混合エンタルピーは、Ni-P や Nb-P 等の他の組み合わせよりも比較的低いため、P 原子は Zr 原子の周りに集まり易い傾向にあると思われる。この局所的な原子配置が、合金中の水素

の溶解度と拡散を減少させる原因となり、その結果として水素透過係数が減少したものと考えられる。

本研究により、Ni-Nb-Zr 系アモルファス合金が水素分離膜として十分な透過係数を有することを示すことが出来た。

4. ま と め

液体急冷 ($\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4}$)₄₅Zr₅₀X₅ (X = Al, Co, Cu, P, Pd, Si, Sn, Ta, Ti) アモルファス合金の形成能と水素透過係数を調査した。得られた結果を以下にまとめる。

(1) ($\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4}$)₄₅Zr₅₀X₅ (X = Al, Co, Cu, P, Pd, Si, Sn, Ta, Ti) 合金はアモルファス単相として作製することが可能であった。

(2) ($\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4}$)₄₅Zr₅₀X₅ (X = Al, P, Pd, Si, Sn) アモルファス合金の結晶化温度は、($\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4}$)₅₀Zr₅₀ アモルファス合金よりも高温であった。

(3) ($\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4}$)₄₅Zr₅₀Co₅ および ($\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4}$)₄₅Zr₅₀Cu₅ アモルファス合金の水素透過係数はそれぞれ 673 K において 2.46×10^{-8} および $2.34 \times 10^{-8} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2}]$ であった。これは Pd-Ag 合金と同等の高い値である。

(4) ($\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4}$)₄₅Zr₅₀P₅ アモルファス合金の水素透過係数

は 673 K において $1.36 \times 10^{-8} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2}]$ であり、本研究で調査した合金中で最も低い値を示した。これは Zr-P 原子のペアの混合エンタルピーが、Ni-P や Nb-P 等の他のペアよりも負に大きいことに起因して、局所的な原子配置が不均一になっているためと考えられる。

本研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の「固体高分子形燃料電池要素技術開発等事業」の一環として行われた。

文 献

- 1) E. Kikuchi: *Catalysis Today* **56** (2000) 97–101.
- 2) S. Uemiya, N. Sato, H. Ando, Y. Kude, T. Matsuda and E. Kikuchi: *J. Membr. Sci.* **56** (1991) 303–313.
- 3) C. Nishimura, M. Komaki, S. Hwang and M. Amano: *J. Alloy. Compd.* **330–332** (2002) 902–906.
- 4) S. Yamaura, Y. Shimpo, H. Okouchi, M. Nishida, O. Kajita, H. M. Kimura and A. Inoue: *Mater. Trans.* **44** (2003) 1885–1890.
- 5) H. M. Kimura, A. Inoue, S. Yamaura, K. Sasamori, M. Nishida, Y. Shimpo and H. Okouchi: *Mater. Trans.* **44** (2003) 1167–1171.
- 6) A. Inoue, W. Zhang and T. Zhang: *Mater. Trans.* **43** (2002) 1952–1956.
- 7) in *COHESION IN METALS —TRANSITION METAL ALLOY—*, eds., F. R. de Boer *et al.*, (Elsevier Science Publishers B.V., 1988).