

## 非Pd系水素透過膜の水素透過能と強度特性

松本 佳久<sup>1</sup>・清水 一行<sup>2</sup>・佐藤 翔平<sup>2</sup>・梅田 裕太<sup>3</sup>・森迫 和宣<sup>4</sup>

<sup>1</sup>機械工学科, <sup>2</sup>機械・環境システム工学専攻, <sup>3</sup>機械工学科卒業生, <sup>4</sup>機械工学科学生

高純度水素精製法として膜分離法による水素透過が検討されており, 高価なPd基合金膜に代わる安価な代替材料の開発が行われている. 例えば, 新たな非Pd系水素透過膜材料として5 (VA) 族に属するVやNbが期待されているが, これらは水素による脆化が著しい. 本研究では, 小型パンチ (SP) 試験法により, 純Vおよび純Nb水素透過膜の水素透過後の強度特性と水素透過能について検討した. その結果, Pd被覆した純Nbは固溶水素濃度が低下した場合でも脆化傾向が現れることが分かった. また, Nb-H二元系状態図上に水素脆化に対する限界固溶水素濃度を示すことが出来れば, これが水素透過膜の合金設計に有効な指針となることを見出した.

キーワード : 水素透過膜, 水素透過能, 機械的特性, 小型パンチ試験, ニオブ

### 1. 緒言

高純度の水素は近年, 燃料電池への燃料としてのニーズが増しており<sup>1)</sup>, その精製法の一つとして膜分離法が挙げられる. 膜分離法を用いた水素透過の基本原則としては, 不純物を含んだ水素を圧力差により水素原子のみを膜内に透過させ, 高純度水素を得るというものである. 実際に日本ガス協会では, パラジウム (Pd) 基合金薄膜を試作し, 純度 7N (99.99999%), 水素製造量 40 Nm<sup>3</sup>/h の性能試験に成功している<sup>2)</sup>. Pd は水素分子を原子に解離する能力が極めて高く, 高い水素透過能を有する金属として知られているが, 貴金属であり高価である. そのため, Pd のような貴金属を含まない新しい水素透過膜材料の設計開発が急務とされている.

最近, 他の金属元素と比べて水素透過係数が格段に高い 5 (VA) 族金属をベースとした膜開発が注目されている. その中でもバナジウム (V) やニオブ (Nb) が Pd の代替材料として期待されているが, これらの金属は水素脆化が著しく, 固溶水素量の抑制による水素脆化の改善が大きな課題となっている. また, 南部ら<sup>2)</sup> は, 純 Nb の水素透過が膜の両側での圧力差によって行われず, 濃度差によって起きていることなどを示唆しているが, 固溶水素濃度と延性との関係については未だに議論されていない.

本研究では非 Pd 系水素透過膜の水素透過後の機械的特性を in-situ 測定するために, 小型パンチ (SP) 試験法を用いて延性評価を行った. さらに, 純 Pd, Pd 被覆純 V, Pd 被覆純 Nb および Pd 被覆無しの純 Nb の水素透過係数と SP 吸収エネルギーを各条件で測定し, 水素透過膜の水素透過能と強度特性を総合的に検討した.

### 2. 圧力制御用配管装置および SP 試験治具

#### (1) 圧力制御用配管装置

本研究で使用する水素透過試験用配管システムの概略図を Fig. 1 に示す. 可燃性ガスの水素のリークを防ぐためと, また水素の透過中においては, 試験片および SP 治具周辺が高温, 高圧になるため, 耐熱性・気密性に優れた配管材料が必要となる. そこで, 本研究では Swagelok 社製コネクター, バルブ類を用いて製作された配管システムを使用した. 本配管システム中では 1 次側 (Pressure gage 1) および 2 次側 (Pressure gage 2) の水素圧力を一定にコントロールするための微小流量制御用ニードルバルブ (N.V. 1 および N.V. 2) を設置している.

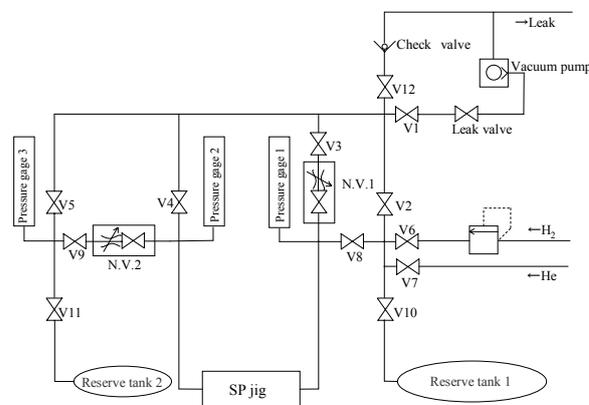


Fig. 1 Schematic drawing of gas piping system.

(2) 小型パンチ (SP) 試験治具

本 SP 試験治具は、水素透過係数の測定だけでなく、水素透過直後および水素透過中でも容易に SP 試験ができるように設計し、製作したものである。治具材料には SUS304 を使用し、高温、高压に耐え得るような内部構造としている。また、真空中および低水素濃度 (低水素圧) 時のような減圧時においても試験ができるように改良を施した。加えて、SP 試験片をセットしたままで水素が透過可能なように差圧発生機構が組み込まれている。さらに、試験片加熱のためのマイクロセラミックヒーターおよび温度計測・制御用 K 熱電対も埋め込んである。673 K、300 kPa の水素透過試験条件に耐え得る成形ベローズ (入江工研(株)製) を SP 試験治具本体に組み込んでおり、ベローズ内の可燃性ガスの水素に対する気密性を確保するためにコンフラットフランジ間に超高真空用メタル (銅) パッキンも装填している。

3. 実験方法

(1) 水素透過膜小型パンチ (SP) 試験片の作製

Pd 被覆純 V および Pd 被覆純 Nb 試験片については、純度 99.99 mass% の V および Nb の原料塊から非消耗電極アーク溶解炉を用いて 30 gf のボタンインゴットを溶製し、さらに 1473 K のアルゴンガス雰囲気中で熱間圧延を行って、鑄造組織を破壊した。その後、内部応力を除去する目的で同温度にて 24 hrs. の均質化焼鈍を行った。圧延素材からワイヤーカット放電加工機を用いて  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  の角柱を切り出し、試料を  $10 \times 10 \times 0.75 \text{ mm}^3$  になるようにスライスした後、エメリー研磨および  $0.3 \mu\text{m Al}_2\text{O}_3$  懸濁液を含むバフ研磨を行い、鏡面状態にした。また、水素解離触媒機能を付与するため、表面にスパッタ装置を用いて約 100 nm の Pd 被覆を施し、最終的に  $10 \times 10 \times 0.5 \text{ mm}^3$  の SP 試験片を得た。

(2) 小型パンチ (SP) 試験

小型パンチ (SP) 試験は微小試験法の一つである。微小試験は、核融合炉材料等の原子炉材料の延性評価法として利用されており<sup>3)</sup>、この試験法による靱性評価の研究が破壊力学と材料強度力学とを対応づける上で重要な役割を果たすものと期待されている<sup>4)</sup>。SP 試験では金属材料の靱性や延性-脆性遷移温度 (DBTT : Ductile-Brittle Transition Temperature) が容易に、また精度良く測定出来る<sup>5)</sup>。

本実験で用いた試験装置の概略図を Fig. 2 に示す。前述の  $10 \times 10 \times 0.5 \text{ mm}^3$  の試験片を上部の治具と下部の治具の間にセットし、4 本のボルトを用いて均一トルク (2.0 N·m) にて締め付けた。試験片の中央部分には直径 2.4 mm のステンレス鋼球を置き、その鋼球を直径 2.4 mm の超硬丸棒で圧子移動速度を 0.5 mm/min. として圧縮する。この場合インストロン型万能試験機を用いて、クロスヘッド変位

に対するロードセル荷重の変化を測定し、データロガーを用いて荷重-圧子移動量曲線を記録した。そして、破壊に到達するまでの荷重-圧子移動量曲線下の面積を SP 吸収エネルギーと定義した。この SP 吸収エネルギーの大きさから延性や強度特性を検討した。そして、Pd 被覆純 Nb および Pd 被覆無しの純 Nb については 673 K の水素透過後に SP 試験を行った。また Pd 被覆純 V については 623 K および 573 K で 150 kPa の水素雰囲気中およびヘリウム (He) 雰囲気中で SP 試験を行った。

(3) 水素透過係数測定方法

リザーブタンク 2 内の圧力変化を測定し以下の式を用いて水素透過速度を計算し、水素透過係数を求めた。

水素透過量  $Q$  (mol/s)

$$Q = P'V/RT \tag{1}$$

$$Q = DKS (P_1 - P_2)^{1/2}/d \tag{2}$$

と、水素透過速度  $J$  (mol H<sub>2</sub>/m<sup>2</sup>s)

$$J = Q/S \tag{3}$$

から、水素透過係数  $\Phi$  (mol H<sub>2</sub>/msPa<sup>1/2</sup>)

$$\Phi = Jd / (P_1^{1/2} - P_2^{1/2}) \tag{4}$$

を見積もった。ここで、 $V$ : リザーブタンク 2 の体積、 $R$ : 気体定数 (8.3 J/mol·K)、 $T$ : リザーブタンク 2 の温度  $S$ : 水素透過面積、 $d$ : 膜厚、 $D$ : 拡散係数、 $K$ : 溶解度係数、 $P_1$ : 高压側水素圧、 $P_2$ : 低压側水素圧である。また  $P'$  (Pa/s) =  $\Delta P_3/\Delta t$  であり、 $\Delta P_3$ : リザーブタンク 2 内の圧力変化、 $\Delta t$ : 経過時間である。(1) 式で得られた水素量が、水素透過面積  $S$  の膜を透過する場合の水素透過速度を (3) 式として表す。また、フィックの法則とジューバツの法則より (2) 式が導かれる。そして、(2) および (3) 式より拡散係数  $D$  と溶解度係数  $K$  の積を水素透過係数  $\Phi$  とすると、(4) 式が求まる。また、本研究で得られた水素透過係数を Steward らの理論計算式から求められる同係数と比較した。

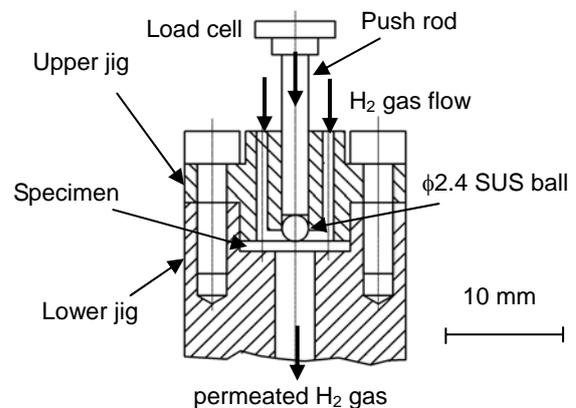


Fig. 2 Schematic drawing of small-punch test machine equipped with gas flow system.

#### 4. 結果および考察

##### (1) Pd 被覆純 Nb の SP 試験

5 族の Nb は水素吸蔵する金属として以前からよく知られており、そのため Nb と水素に関する諸性質の研究は多数報告されている。中でも、Gahr と Birnbaum は純 Nb を水素雰囲気中で引張試験した場合、Fig. 3 に示すように水素濃度と温度に依存する延性—へき開破壊境界が見られたことを報告している<sup>6)</sup>。ここで  $\alpha$  は水素固溶体、 $\beta$  は金属水素化物、 $\alpha'$  は  $\alpha$  と組成の異なる水素固溶体を示している。さらに彼らは、応力誘起水素化物形成が水素脆化を招くと結論づけている。そして近年、この結果をもとに純 Nb が水素溶解・透過後においてもある程度の延性を有している可能性があるとして唆されている。しかし、我々のこれまでの実験では、水素透過膜として用いた Nb は常に脆性的な破壊形態を示した。そこで本研究では以下の 5 点に着目し、実験を遂行した。(1) 延性を示す温度は存在するのか。(2) 機械的特性が変化する H/M (水素濃度) の遷移濃度は存在するのか。(3) Pd 被覆は、延性にどのような効果を与えるか。(4) 固溶 (溶解) した水素原子は延性にどのような影響を与えるか。(5) 水素を透過し、さらに延性が維持できる条件は存在するのかについて詳細な検討を行うことにした。

ところで、Gahr と Birnbaum の実験は水素透過膜の稼働条件下で行われたものではなく、また、その機械的特性が in-situ 測定されたものでもない。そこで水素固溶時における延性域の存在を確かめるため、本研究では、純 Nb の 673 K における水素圧力—組成—等温 (PCT) 曲線をもとにして検討を行った。ここで、PCT 曲線をもとに縦軸に水素圧力の平方根、横軸を水素濃度 (mol%) をとり、再プロットした図を Fig. 4 に示す。本図より水素濃度の変化に対して水素圧力の平方根が曲線的に変化している部分と、直線的に変化している部分が見られる。曲線的に変化している部分はジューベツ則 ( $C = K\sqrt{P}$ ) に従っていない高水素濃度領域、直線的に変化している部分をジューベツ則にはほぼ従っている低水素濃度領域と定義した。さらに本研究では Pd 被覆純 Nb、Pd 被覆無し純 Nb を用いて、水素透過試験を温度 673 K、高水素濃度領域として 1 次側 60 kPa、2 次側 10 kPa および低水素濃度領域として 1 次側 15 kPa、2 次側 5 kPa で行った。また、SP 試験は真空中および水素透過直後に行った。

##### a) 真空中での SP 試験

SP 試験を用いた場合の純 Nb の強度特性の本質を知るために、673 K の真空中で SP 試験を行った。Fig. 5 に得られた荷重—圧子移動量曲線を示す。

この試験条件で Nb の SP 吸収エネルギーは 0.758 J であった。また、曲線の形状から、荷重の増加にともなって弾性変形域から塑性変形域に推移し、さらに圧子移動量が大きくなると荷重が緩やかに増加し、その後、緩やかに減少

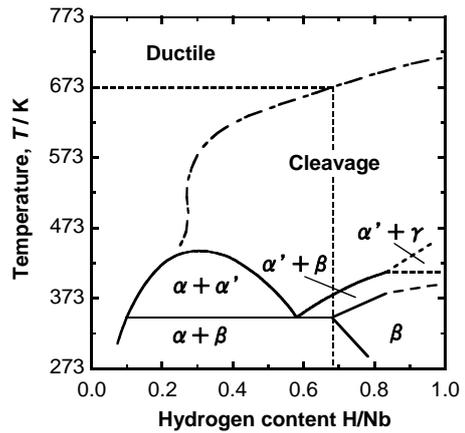


Fig. 3 Nb-H binary phase diagram. The hydrogen concentration, H/M for ductile-cleavage fracture transition is shown as an alternate long and short dash line<sup>6)</sup>.

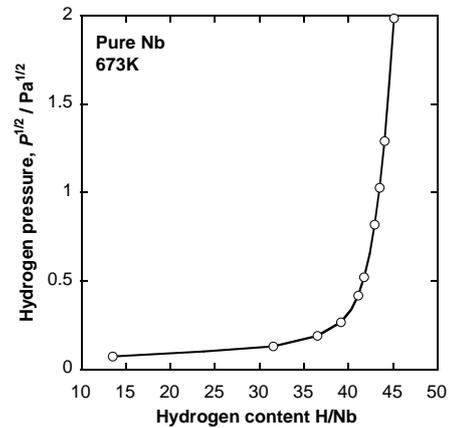


Fig. 4 Correlation between square root of hydrogen pressure and dissolved hydrogen content.

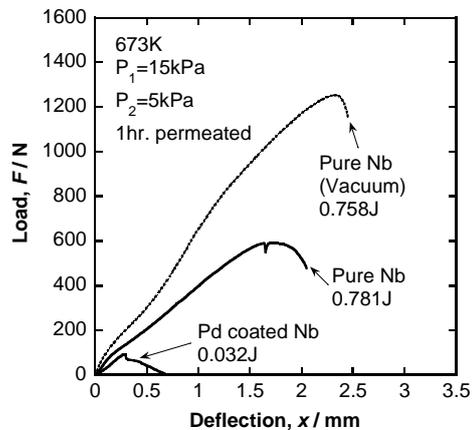


Fig. 5 Load-deflection curves of pure Nb, Pd coated Nb under high hydrogen concentration and pure Nb under vacuum condition.

している。結果として、典型的な延性破壊形態が得られた。この実験の温度において、純 Nb は DBTT を超えており、大きな塑性流動が起きたことは明らかである。

**b) 高水素濃度領域での SP 試験**

高水素濃度領域 (1 次側 60 kPa, 2 次側 10 kPa, 1 hr. の水素透過後) での SP 試験結果を Fig. 6 に示した。この実験条件は Gahr と Birnbaum によればへき開破壊領域とされる水素濃度に位置している。

Pd 被覆無し純 Nb は、SP 吸収エネルギーは 0.217 J であったが、荷重-圧子移動量曲線は圧子移動量が大きくなるに伴って荷重も単調に増加している。そして荷重が減少せず急激に破壊に至っている。また、この曲線上では荷重が細かく変動している部分が数箇所あり、これは水素脆化によって試験片表面から微小亀裂が多数発生したことによるものと考えられる。尚、この曲線形状から延性および脆性を判断することは大変難しい。

Pd 被覆した純 Nb の SP 吸収エネルギーは 0.037 J であったが、荷重-圧子移動量曲線を見ると荷重が僅かに増加した後、大きな亀裂の発生により荷重が急激に減少している。また、微小亀裂が原因で荷重が細かく変動しており、典型的な水素脆化による破壊であることが分かった。SP 吸収エネルギーも小さく、脆性破壊形態であることが明らかとなった。

**c) 低水素濃度領域での SP 試験**

低水素濃度領域 (1 次側 15 kPa, 2 次側 5 kPa, 1hr. 水素透過後) での純 Nb の SP 試験結果を Fig. 5 に示す。この実験条件は Gahr と Birnbaum によれば延性域と示された水素濃度に相当する。

Pd 被覆無しの純 Nb では、SP 吸収エネルギーは 0.781 J であり、荷重-圧子移動量曲線からも典型的な延性破壊であることが分かる。この曲線は前述の真空中での結果とよく似ている。また、この場合の SP 吸収エネルギーも真空中で得られた同エネルギーとほぼ同じであり、延性的であった。一方、Pd 被覆した純 Nb の SP 吸収エネルギーは 0.032 J と急激に低下した。すなわち曲線からも脆性破壊形態であったと評価された。

**(2) Pd 被覆純 V の水素雰囲気中および He 雰囲気中における SP 試験**

Pd 被覆した純 V の 150kPa の水素雰囲気中および同圧力での He 雰囲気中における SP 試験で得られた荷重-圧子移動量曲線を Fig. 7 に示す。図中の曲線は、上から 623K の He 雰囲気中、573K の He 雰囲気中、623K の水素雰囲気中、573K の水素雰囲気中で得られた SP 試験の結果を示している。ここで He 雰囲気中での SP 試験は、治具の改良前にペローズの縮みが原因で減圧 (負圧) 下にて SP 試験を行うことが出来なかったために実施したものである。

He 雰囲気中では、623 K で SP 吸収エネルギーは 1.25 J であり、573 K で 0.986 J であった。曲線の形状からもいずれの条件下でも高延性であったといえる。623 K では温度

上昇に伴う変形抵抗の低下が見られた。また He の原子半径は 1.50 Å で、V の原子半径は 1.32 Å であることから、臨界イオン半径比を考慮すれば、He 原子は V の四面体位置あるいは八面体位置に入り込むことは考えにくい。従って真空中と同様に延性破壊したと考えられる。

一方、水素雰囲気中では典型的な水素脆化が見られた。すなわち、623 K で SP 吸収エネルギーは 0.105 J を示し、573 K では同エネルギーは 0.035 J であった。

以上の結果を要約すると、V および Nb のいずれにおいても、一度 Pd を被覆することで、水素はこれらの材料中に容易に固溶 (溶解) し、水素脆化を招いていると考えられる。Pd 被覆は水素解離触媒機能を付与するために現在では必要不可欠となっているが、透過膜の延性を保つためには、これを別の手段により解決する必要があるだろう。

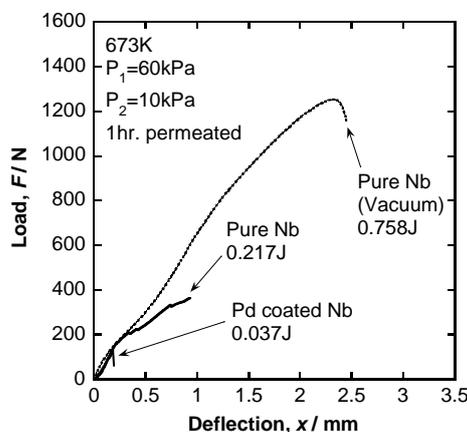


Fig. 6 Load-deflection curves of pure Nb, Pd coated Nb under low hydrogen concentration and pure Nb under vacuum condition.

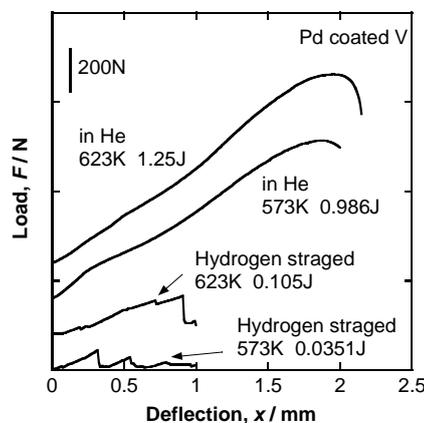


Fig. 7 Load-deflection curves of Pd coated V in hydrogen and helium environments at 623 K and at 573 K.

あるいは前節で述べた Gahr と Birnbaum が示した延性一へき開破壊境界は水素雰囲気中での結果であり、水素が固溶した場合の Nb の機械的性質を表していない。従って今後、水素が固溶した場合についての同様な図が作成出来れば、これが水素透過膜の合金設計に有効な指針となるだろう。

(3) 水素透過試験

a) 純金属の水素透過係数

Steward<sup>7)</sup>が報告した水素透過係数の温度依存性を Fig. 8 に示す。ここで、純 Nb の水素透過係数は  $6.30 \times 10^{-9} \exp(4270/T)$  であり、温度低下に伴って水素透過係数が上昇している。純 V についても水素透過係数は  $4.00 \times 10^{-9} \exp(2990/T)$  で温度低下に伴って水素透過係数は上昇している。一方、純 Pd の水素透過係数は  $2.20 \times 10^{-7} \exp(-1885/T)$  であり、温度低下に伴って逆に水素透過係数が下がっている。

b) SP 試験治具による水素透過係数

SP 試験治具で得られた各試験片の水素透過係数を Fig. 9 に示す。これらの試験片の水素透過係数はいずれも温度低下に伴って低下することが分かった。

本研究で求めた純 Pd の水素透過係数と Steward が報告した水素透過係数はほぼ一致していたが、Pd 被覆した純 Nb の水素透過係数の温度依存性を比較するとこれらの間に差が生じている。また、Pd 被覆した純 V も同様であった。純 Nb および純 V の水素透過係数が低く現れるのは、試験片表面の Pd とこれらの試験片の下部組織間の界面における水素拡散が律速段階となっていることに起因しているかも知れない。実際、673 K 以上で Pd をこれらの金属に直接被覆すると、熱拡散による合金化が起きることが報告されている<sup>8)</sup>。すなわち、界面で純 Nb あるいは純 V と Pd とが合金化した可能性があり、水素透過係数が低下した可能性がある。

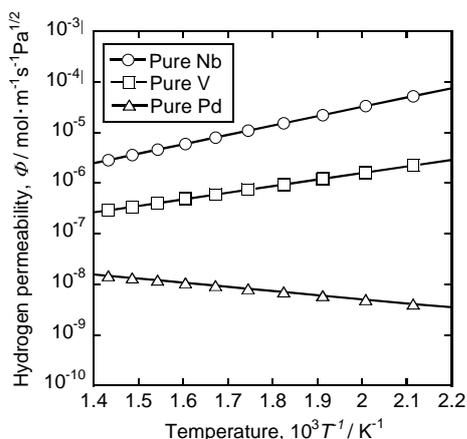


Fig. 8 Theoretical permeabilities of Nb, V and Pd estimated from a Steward's data.

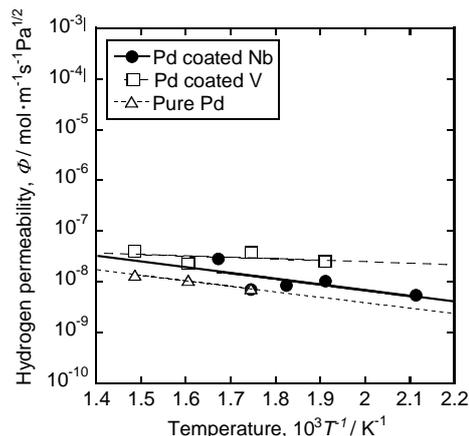


Fig. 9 Hydrogen permeabilities of Nb, V and Pd obtained by SP test jig.

5. 結言

本研究で得られた結果を要約すると以下のようになる。

- (1) 純 Nb, Pd 被覆純 Nb は 673 K, 1hr. の水素透過後に脆化した。また、低水素濃度領域においても、Pd 被覆により水素が固溶するだけで純 Nb は脆化することを明らかにした。
- (2) Pd 被覆純 V も Pd 被覆純 Nb と同様に水素脆化による強度低下が見られた。
- (3) Pd 被覆は触媒機能を付与するが、一方で V や Nb の水素脆化を促進させる。
- (4) Nb-H 二元系状態図上に脆化に対する限界固溶水素濃度が示されれば、これが水素透過膜の合金設計に有効な指針となる。

参考文献

- 1) 文部省科学省科学技術政策研究所科学技術動向研究センター編著：水素エネルギー最前線，工業調査会，(2003)。
- 2) 南部智憲，清水信恵，江崎尚和，湯川宏，森永正彦：日本金属学会誌，69 (2005) 9, pp. 841-843。
- 3) 周永漢，下村慶一，橋田俊之，高橋秀明：鉄と鋼，78 (1992) 3, pp. 485-492。
- 4) 松下敬：日本機械学会論文集，(A 編)，55 (1989) 515, pp. 1619-1622。
- 5) 茅野秀夫：金属，55 (1985) 8, pp. 13-19。
- 6) S. Gahr and H. K. Birnbaum, Acta Metall., 26(1978) pp. 1781-1788
- 7) S. A. Steward, Lawrence Livermore National Laboratory Reports UCRL-53441, (1983)。
- 8) 上宮成之：膜 (MEMBRANE)，30 (2005) 1, pp. 13-19. (2006.9.29 受付)