

## SP試験による水素透過膜の強度特性評価法

松本 佳久<sup>1</sup>・太田 航<sup>2</sup>・清水 一行<sup>2</sup>・矢野 智久<sup>3</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 (現タカナシ乳業 (株))

高純度水素は、燃料電池への燃料など広範な分野でニーズが増している。現在、純度7N(99.99999%)以上の高純度水素を一段階で得ることのできるのは金属水素透過膜のみである。本研究では水素透過中および透過後の水素透過膜の機械的特性を小型パンチ(SP:Small Punch)試験により定量的に評価するシステムを設計、製作した。そして種々の条件でPd系および非Pd系金属水素透過膜の機械的特性、水素透過係数の変化について測定した結果、活性化処理を行えば600KでPd被覆純Nb透過膜の水素透過係数が求められることが分かった。

**Key Words:** Hydrogen permeable films, Mechanical properties, Small punch test

### 1. 緒言

水素の純度は水素吸蔵合金や燃料電池の寿命に直接影響を与える事が分かっている。そこで、純度7N(99.99999%)以上の超高純度水素を精製する必要がある。現在、実用レベルの処理速度で精製できるものは、金属水素透過膜を透過させる拡散法のみである<sup>1)</sup>。これは、金属の格子をふるいのように用いて水素を分離する方法で、この方法は水素が一旦金属格子中に溶け込んで可逆的に容易に取り出し可能であり、また水素の格子拡散速度が酸素や炭素など他の侵入型不純物元素よりも桁違いに速いという二つの性質を利用したものである。

水素透過膜としては Pd-Ag 合金が既に実用化され、水素純化装置に組み込まれている。しかしこの合金は、Pdの価格が非常に高い(650 円/gf)ことが問題になっている。そこで、純 V や純 Nb を材料に用いた非 Pd 系金属合金膜が注目されている。その高い水素透過能を損なうことなく、水素脆性による割れを抑えるように合金元素を V や Nb に添加したり、水素に対する触媒機能を付与する目的で Pd を被覆した複合膜は、高性能な水素透過膜として期待されている。この透過膜はこれまでの研究で、水素透過時および透過後に延性や脆性を示す大変特異な挙動が見られている。これらを改善することで、長寿命で安定した水素の高純度化が行える新しい水素透過膜が期待される。

水素透過膜の水素透過能を評価する装置は確立されており、一部市販されているものもあるが、水素透過中および透過後の機械的特性を直接評価する装置は確立されていない。そこで本研究では、原子力用材料の靱性評価

に用いられていた小型パンチ(SP:Small Punch)試験法に着目し、非 Pd 系水素透過膜の水素透過中および透過後の延性や脆性を in-situ 評価するシステムを設計し、製作した。さらに、純 Pd, Pd 被覆純 Nb, Pd 被覆純 V の水素透過係数を種々の条件で測定し、水素透過膜の機械的性質の変化についても調べた。

### 2. 水素透過能および機械的特性評価システム

#### 2.1 水素透過能および機械的特性評価配管システム

水素透過中およびSP試験中に治具周辺環境は高温、高圧、高真空下となるため、気密性に優れたSwagelok社製コネクター、バルブ類を用いて配管した。Fig. 1に配管システムの概略図を示す。本配管システム中には1次側高圧水素と透過後の2次側水素圧力を一定に保つためのニードルバルブ(N.V.1およびN.V.2)を備えている。

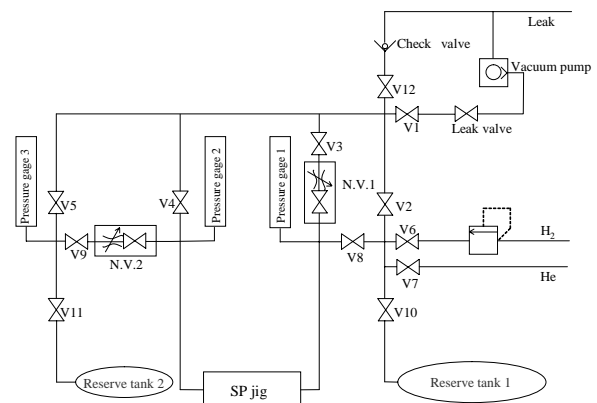


Fig. 1 Schematic drawing of gas piping system.

## 2.2 SP試験治具

SP試験治具は水素透過実験およびSP試験の二つが行えるように設計した。治具材料にはSUS304を用いた。Fig. 2に製作したペローズ封止SP試験治具を示す。水素透過のために高压となる1次側と低压となる2次側に圧力差を作る必要があるため、本治具内に圧力差発生機構を組み込んでいる。また、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制御用K熱電対も内蔵している。さらに、673K、300kPaの水素透過試験条件に耐える必要があるため、これらの条件に耐える成形ペローズを設計し、ペローズ加工会社（入江工研株）に製作依頼した。さらに、高い機密性を得るため、コンフラットフランジ間に超高真空用のメタル（銅）パッキンを設置した。

## 3. 実験方法

### 3.1 試料

純Pd板材（ $50 \times 50 \times 1 \text{mm}^3$ 、純度99.95mass%）から、ワイヤーカット放電加工機(WEDM: Wire Electrode Discharge Machine)を用いて10mmのディスク状試料を切断して得た。また、純V試料については純度99.7mass%、純Nb試料については純度99.9mass%の原料塊から非消耗電極アーク溶解炉を用いて、30gfのボタンインゴットを溶製し、熱間圧延後、組織を均質化し内部応力をなくすために均質化焼きなましを行った(温度1473K、時間24hr)。その後ワイヤーカット放電加工機を用いて $10 \times 10 \times 0.75 \text{mm}^3$ のサイズに切断し、エメリー研磨および $0.3 \mu\text{m}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末水溶液を用いたバフ研磨を行って、表面を鏡面状態にした。また、触媒機能を付与し水素の活性化を促進するために、試料表面にスパッタ装置を用いてPdを被覆し、試験片の最終厚さを0.5mmとなるように調整した。

### 3.2 水素透過能測定および昇温・脱離測定

透過水素(2次側)圧力変化と透過水素温度を測定し、以下の式から水素透過係数を求めた。

水素透過量 $Q$  (mol/s),

$$Q = PV/RT, \quad (1)$$

と、水素透過速度 $J$  (mol  $\text{H}_2/\text{m}^2\text{s}$ ),

$$J = Q/S, \quad (2)$$

から、水素透過係数 $\Phi$  (mol  $\text{H}_2/\text{msPa}^{1/2}$ )を、

$$\Phi = Jd/(P_1^{1/2} - P_2^{1/2}), \quad (3)$$

で評価した。ここで、 $V$ : Reserve tank 2 部体積,  $R$ : 気体定数( $8.3 \text{m}^3\text{Pa}/\text{Kmol}$ ),  $T$ : Reserve tank 2 温度,  $S$ : 水素接触面積,  $d$ : 試料厚さ,  $P_1$ : 高压側水素圧力,  $P_2$ : 低压側水素圧力である。また、(1)式中の  $P$ (Pa/s)は透過時間と圧力変化の関係を示す直線の傾きから求めた。水素透過後の試験片の表面状態は光学顕微鏡を用いて観察を行い、き裂発生状況から機械的性質の変化について評価した。さらに、昇温脱離ガス分析装置(TDS: Thermal Desorption Spectroscopy)を用いて吸着水素の脱離ピークも測定した。

### 3.3 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、特に核融合炉材等の原子炉材料の延性評価法として利用されており<sup>2)</sup>、この試験法による延性評価の研究が破壊力学と材料強度力学との対応をつける上で重要な役割を果たすものと期待されている<sup>3)</sup>。また、この微小試験を行うことにより、金属材料の靱性や延性 - 脆性遷移温度(DBTT: Ductile-Brittle Transition Temperature)が容易に精度よく測定できる<sup>4)</sup>。

本実験で用いた試験装置の概念図をFig.3に示す。水素透過実験を行った後の純Nbを、前項で述べた $10 \times 10 \times 0.5 \text{mm}^3$ の試料を上部の治具と下部の治具との間にセットし、4本のボルトを用いて均一トルク( $9.8 \text{N} \cdot \text{m}$ )で締め付けて試験を実施した。また、延性比較のため純VのHe gas中でのSP試験も同条件で実施した。試験片の中央部分には直径2.4mmのステンレス鋼球を置き、その鋼球を直径2.4mmの超硬丸棒で圧縮する。ここで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記録した。そして、破壊に到達するまでの荷重 - 圧子移動曲線下の面積をSP吸収エネルギーと定義し、これを用いて延性を評価した。



Fig. 2 SP test jig equipped with formed bellows.

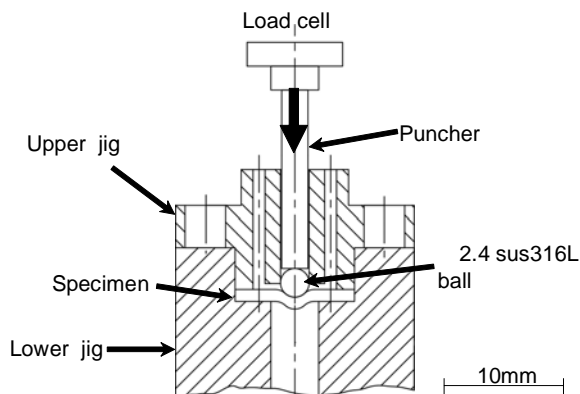


Fig. 3 Schematic drawing of small-punch test machine equipped with the gas flow system.

## 4. 実験結果

### 4.1 純Pd水素透過膜実験

純Pd試料片の水素透過実験を行った。試料温度を300, 350, 400 に設定し、各温度において、1次側と2次側の圧力差を100kPa, 150kPa, 200kPaと変化させて実験を行った。得られた水素透過係数 - 温度の関係をFig. 4に示す。尚、この試料の表面は鏡面研磨状態である。本図の温度表記は絶対温度の逆数<sup>5)</sup>とし、それを1000倍して単位は $K^{-1}$ となっている。この図に示すように、圧力差100kPaの時、温度が上昇すれば水素透過係数も徐々に上昇していることがわかる。圧力差150kPa, 200kPaの場合も同様に、温度が上昇するにつれ水素透過係数も上昇した。

すなわち、一定の圧力差では、純Pdは温度の上昇に伴い水素透過係数も上昇するという結果が得られた。

この他に水素透過係数 - 圧力の関係も測定した。この場合、試料の温度を300, 350, 400 に設定し、圧力差は100kPa, 150kPa, 200kPaとした。得られた結果をFig. 5に示す。この測定から一定の温度では圧力差の上昇に伴って水素透過係数は下がるという結果が得られた。本実験では三種類の(300, 350, 400) 試料温度設定としたが、いずれも高圧になれば水素透過係数は減少した。

以上より、圧力差一定の時、試料温度が上昇すれば水素透過係数は上昇するが、試料温度一定で圧力差が上昇すれば水素透過係数は逆に下がるという結果が得られた。

### 4.2 Pd被覆純VおよびPd被覆純Nb水素透過膜実験

Pd被覆純V試料<sup>6)</sup>およびPd被覆純Nb試料の水素透過実験を行った。試料温度を、300, 350, 400 と設定し、圧力差を100kPaと設定して行った。得られた水素透過係数-温度の関係をFig. 6に示す。図中の黒丸で示す点は、活性化処理を行っていないPd被覆純Nb試料のものである。白丸で示す点は、圧力差100kPaのまま温度523Kで290ks(8hrs.)の活性化処理後に水素透過を行って得られた結果である。

また、活性化処理を行っている2次側の圧力変動をFig. 7に示す。活性化処理を行った際、初期段階で水素は吸着、脱離を繰り返した。その後、Pd被覆純Nbは約15分間水素を吸蔵した。

水素透過係数は、Fig. 6に示すように活性化処理を行っていないものは温度573K以上において、理論値をはるかに超えている値となった。活性化処理を行ったものは、573Kで純Pdの透過係数<sup>3)</sup>とほぼ同等の値をとったが、理論値の水素透過係数までには至らなかった。

### 4.3 SP試験による純Crおよび純Nbの延性

Fig. 8 にヘリウム雰囲気および水素雰囲気でのSP試験結果例を示す。まず、Pd被覆純Vの膜強度を知るためにヘリウム雰囲気、温度573Kにて実験を行った。その結果、荷重が一端ピーク(約900N)に達した後に急激に荷重が減少していく延性破壊の様相を示した。

一方、Pd被覆純Nb, Pd被覆純Vは荷重が一端ピーク(そ

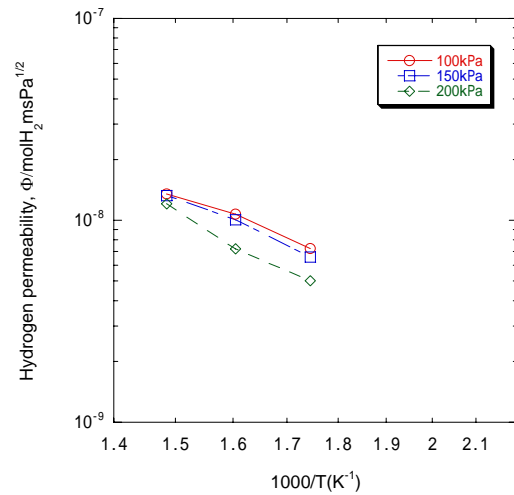


Fig. 4 Changes in the hydrogen permeability with test temperature and  $H_2$  pressure for pure Pd.

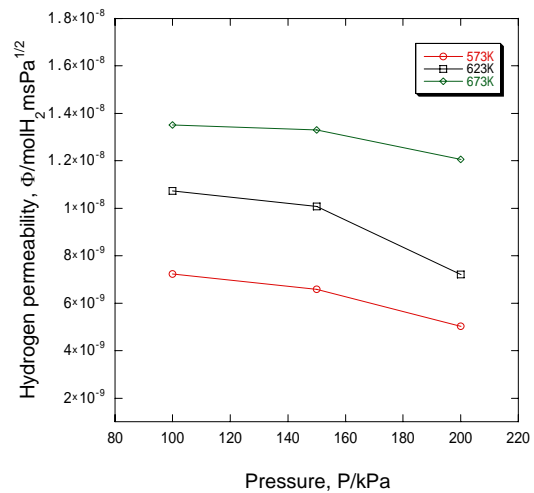


Fig. 5 Hydrogen permeability as a function of pressure for pure Pd.

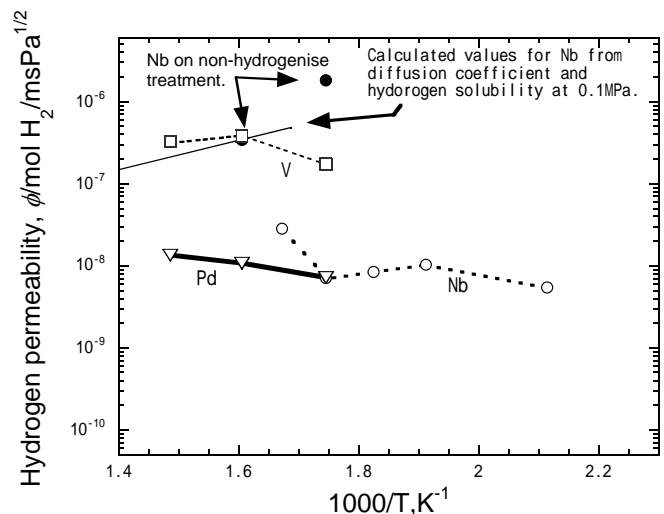


Fig. 6 Changes in the hydrogen permeability with test temperature and  $H_2$  pressure of pure V and pure Nb.

それぞれ共に約120N)に達した後も荷重が増加，減少を繰り返しながら破壊していく典型的な水素脆化の破壊形態であった．これは，Fig. 9に示すSP試験後のPd被覆純V試料の外観からも分かるように，(b)は(a)に比べて脆く破壊しており，ヘリウム雰囲気中の純Vに比べてPd被覆純NbとPd被覆純Vの試料の破壊形態が異なっていると考えられる．

## 5. 考察

### 5.1 純Pd水素透過係数

Pdは常温で自容積の約800倍もの水素を吸蔵し，この吸蔵された水素は実際に300～500 加熱されることにより大部分の水素を放出する性質を持っており，温度，圧力の上昇に伴い水素を吸蔵されるとされている金属である．まず，温度との関係について考えると，本研究で得られた結果は，前述のように，水素は一定圧力中で温度が高くなれば水素透過係数は高くなるといった結果が得られた．この結果は，従来の透過面積の大きい研究報告の結果と良く一致していた．従ってSP治具内の微小面積部分を用いた透過係数測定法が可能であることを確認した．しかし，一定温度中で圧力が高くなれば水素透過係数は下がるという結果も得られた．圧力の上昇に伴い水素の吸蔵が増えるため水素透過係数も増えると考えたが一致しなかった．圧力増加に関しては逆の結果を示している．この傾向を示した理由の詳細は現在のところ不明ではあるが，膜厚の影響が考えられる．従来の報告よりも本研究で使用した試験片は，1.01mmと膜厚が厚い為，水素透過係数の評価に差異が生じたのではないかと考えられる．言い換えると水素 - 空孔クラスターの形成に影響を与えたのではないかと考えられる．

### 5.2 純V水素透過係数

純Vを用いた実験の結果を参考文献<sup>7)</sup>と比較すると，全ての条件下において水素透過係数は大きな値となった．これは透過膜が割れていたことに因るかも知れない．また，純Vの活性化処理なしに因るものかも知れない．今後の詳細な検討のために新たな実験が必要である．

### 5.3 純Nb水素透過係数

前述のように純Nbでは水素透過係数の理論値に近い値は得られなかった．一方で，活性化処理を行っていない試料においては理論値を超える値となった．試験後に表面観察を行なったところ，Fig. 9に示すように多数のき裂や内部割れが生じ，さらには水素透過部分の体積膨張も見られた．この結果から得られた高い水素透過係数は，試料の割れによって生じたことになる．

活性化処理を行った試料については，水素透過膜は割れることも無く573Kで純Pdとほぼ同じ結果となったが，理論値の水素透過係数に至る事はなかった．この理由については，未だに不明である．

理論値では低温になれば水素透過係数は増加するが，本実験結果は低温で水素透過係数は減少した．これはFig.

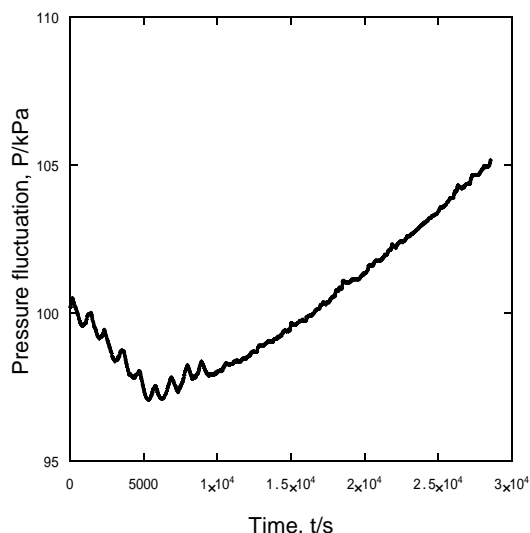


Fig. 7 Secondary pressure fluctuation on hydrogenise treatment.

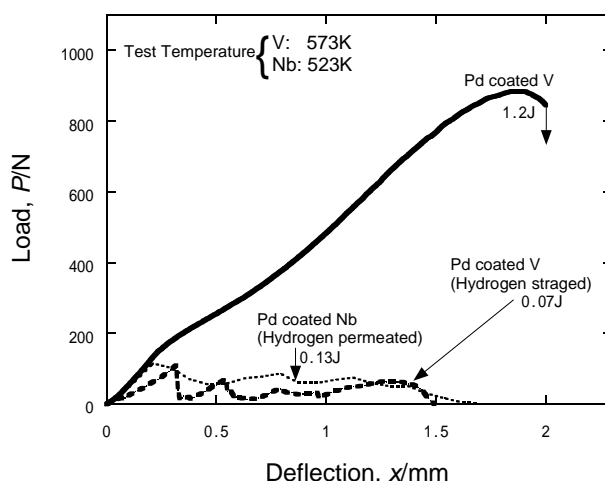


Fig. 8 Absorption energy obtained by small punch (SP) test method.

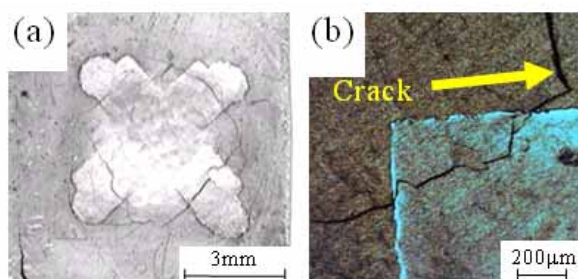


Fig. 9 Surface state of pure Nb specimen after hydrogen permeation; (a)outline of the specimen and (b)microcracks caused in the specimen.

10のTDSの実験結果から明らかなように、Pdで被覆した純Nbは600K付近に水素のピークが見られ、それより低温では脱離機能が極めて低くなっている。これが水素透過係数を低下させた主な原因となったのではないかと考えられる。

#### 5.4 SP試験

SP試験は、試験温度や試験速度によって延性や靱性が変化する金属の延性 - 脆性遷移温度(DBTT)を測定するのに有効である。靱性とは材料の粘り強さ、即ち組織の一部を分離しようとする力に対抗する材料の性質であり、破壊を起こすのに必要とする単位体積あたりの仕事を意味している。本研究で測定した純Nbの吸収エネルギーはヘリウム中での純Vの約半分程度であり、結果的に水素透過膜に使用されたNbは水素脆化により容易に破壊する材料であることが分かった。

Fig. 11に、SP試験によって破断した試料を示す。これらの結果は破断部の違いを見ても明らかである。ヘリウムガス中で試験した純Vは、延性破壊形態を示していたが水素透過後の純Nbの破断部は脆性破壊状態になっている。また、SP試験治具を用いた強度特性評価法において、水素雰囲気中で治具内部のステンレス鋼球および超硬ブッシュロッドともに破壊しなかったため、水素透過膜の延性評価に本手法が有効であると確信した。

## 6. 結言

本研究では非Pd系水素透過膜の機械的特性を調べる目的で、透過試験配管システムを作製し、純Pd、Pd被覆した純Vおよび純Nbの水素透過能と透過後の変形・破壊状態を調べた。得られた結果を要約すると以下になる。

- (1) SP治具内の水素圧力差発生機構を用いた透過能測定を行い、純Pd、Pd被覆純Vおよび純Nbの水素透過係数が求められた。
- (2) Pd被覆純Nb透過膜は活性化処理を行うことで、600Kでも破壊せず、水素透過係数を求めることが可能であった。しかし、活性化処理を行わなければ、573K以上で破壊し、透過膜としての機能を果たせないことが明らかとなった。
- (3) 本研究で作製したSP試験治具を用いて水素透過膜の強度特性評価が容易に行えることを確認した。  
本研究は、平成17年度科学研究費補助金基盤研究(C)課題17560624の一部として行われた。ここに謝意を表す。

#### 参考文献

- 1) 西村睦: 「バナジウム合金水素分離膜」, ケミカルエンジニアリング, Vol.49, No.1, (2004) pp. 47-53.
- 2) 周 永漢: 「小型パンチ試験におけるタービンローター鋼の延性-脆性遷移挙動に及ぼす変形速度効果」, 鉄と鋼, 第78年, 第3号(1992) pp.485-484.

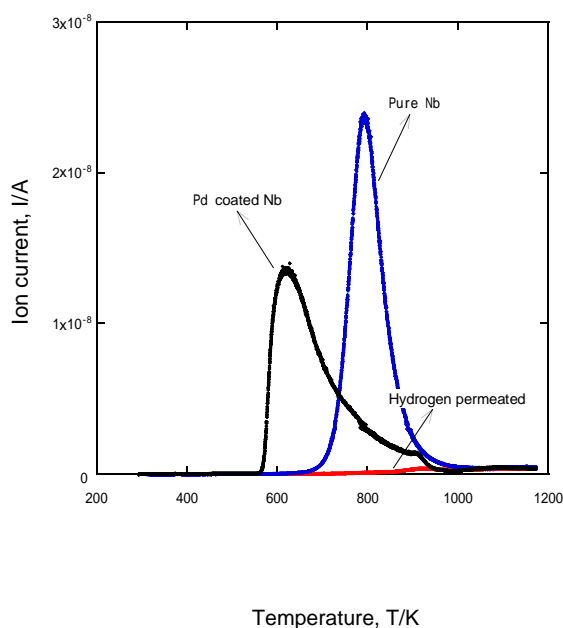


Fig. 10 TDS profiles of various Nb specimens.

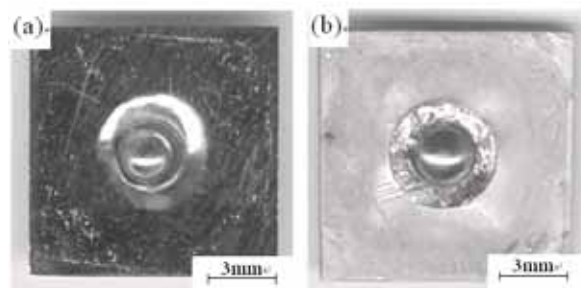


Fig. 11 Destruction feature of specimen after SP test; (a) pure V (He gas atmosphere) and (b) pure Nb after hydrogen permeation.

- 3) 松下 敬: 「シャルピー衝撃試験と小型パンチ試験における破面遷移挙動の相関について」, 日本機械学会論文集(A編), 55巻515号(1989) pp. 1619-1622.
- 4) 茅野秀夫: 「微小試験片によるじん性評価」, 金属, VOL. 55, NO.8 (1985) pp. 13-19.
- 5) S.Yamanaka: "Influence of interstitial oxygen on hydrogen solubility in metals", Journal of Alloys and Compounds, 293-295(1999) pp.42-51.
- 6) 科学技術庁 金属材料技術研究所: 「水素分離用の高性能合金膜を開発 バナジウム系合金にパラジウムをめっき」, 鋳鍛造と熱処理, Vol.44, No.1(1991) pp. 12 .
- 7) T.Ozaki: "Preparation of palladium-coated V and V-Ni membranes for hydrogen purification by electroless plating technique", International Journal of Hydrogen Energy, 28(2003) pp. 298-302.

(2005.9.30受付)