

PdおよびRuを添加したニオブ合金水素透過膜の機械的性質

松本 佳久¹・佐藤 翔平²・森迫 和宣³・都甲 鋳千³・染矢 拓範⁴

¹機械工学科, ²東北大学 院生, ³機械・環境システム工学専攻 学生, ⁴機械工学科 学生

現在, 高純度水素を精製するために膜分離法が主として用いられているが, 実用化されているPd合金膜は非常に高価でコストパフォーマンスが悪い. これに代わる材料として安価で水素透過能の高いVやNbが注目されているが, これらは固溶水素による脆化が著しいため, 固溶水素量の抑制による水素脆化の改善が急務となっている. 本研究では, 小型パンチ (SP) 試験法により純Nb膜, Nb-Pd及びNb-Ru合金膜の固溶水素濃度と水素透過後の機械的特性の変化について検討した. その結果, Nb-Pd及びNb-Ru合金膜は純Nb膜よりも固溶水素濃度が抑制され, いずれも耐水素脆性が向上したことが分かった.

キーワード：水素透過膜, 固溶水素濃度, 機械的特性, 小型パンチ試験, Nb

1. 緒言

地球環境悪化が大きな問題になっている昨今, 新たなエネルギー資源および環境保全を目的として燃料電池の利用が注目されている. この燃料電池に使用される水素の精製法として純度99.99999%以上もの水素を一段階で得ることが可能な膜分離法が注目されている. 膜分離法の基本原理は, 不純物を含む水素で圧力差を作ると, 水素原子のみが膜内を透過することを利用して, 高純度水素を得ようというものである. 現在, 水素透過膜として用いられているPd-Ag合金は高い水素透過能と機械的特性を有している一方で, 高価であるという欠点がある. そこで, V, NbやTaなどの高い水素透過係数を有する5族の元素がその代替材料として注目されている. しかし, これらは固溶水素による脆化が著しいため, 固溶水素量の抑制による水素脆化の改善が急務とされている.

本研究では, Pd-Ag合金より安価で水素透過係数が最も高いNbに着目し, 種々の水素環境下における破壊試験を行った. 純Nb及びNb系合金水素透過膜の機械的性質の変化を定量的に評価するために, 本研究室で開発した水素環境in-situ SP試験装置を用いて, 水素雰囲気及び水素透過中に小型パンチ(SP: Small Punch)試験を行うことで種々の条件下における純Nb水素透過膜の固溶水素量と機械的性質との関係を検討した. また, 純Nb膜の外にNb-Pd及びNb-Ru合金膜の固溶水素濃度と水素透過後の機械的特性の変化についても検討した.

2. 圧力制御用配管装置

(1) 配管装置

配管装置の概略図を Fig. 1 に示す. 本研究で用いる水素は可燃性ガスであるため, 水素が漏洩しない気密構造が必要となる. また水素環境中での SP 試験実施の際, SP 治具及びその周辺は高温高圧となるため, 気密性と耐熱性に優れた配管システムが要求される. そこで本研究では, Swagelok 社製のバルブ・フィッティングや各種バルブ類を用いて配管した. また, SP 試験装置の一次側 (P₁) に水素導入口を, 二次側 (P₂) に水素排出口を接続した. これにより配管システム内のバルブ操作を適切に行い, 種々の水素圧力下での破壊試験が可能となっている. さらに, 一次側と二次側に水素圧力差を発生させることにより, 水素を透過させながら膜試料の破壊試験を行うことが可能となっている.

(2) 小型パンチ (SP) 試験治具

水素透過試験後にその場で小型パンチ (SP) 試験が行えるように, 本研究室にてオリジナルに設計し製作した in-situ SP治具を実験で使用した. ここで本SP治具材料には

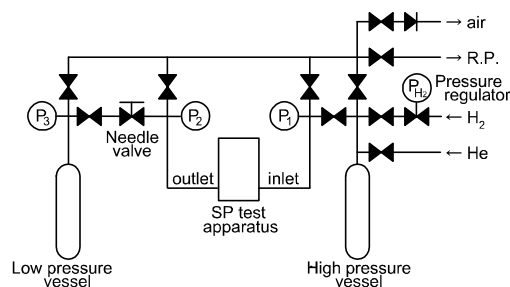


Fig. 1 Gas piping system diagram of gas pressure control for hydrogen permeability evaluation.

SUS304を用いた。水素を透過させるためには、1次側圧力と2次側圧力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。そして、試験片加熱のためにマイクロセラミックヒーター及び温度制御用K熱電対も内蔵している。また、より高温域におけるNbの水素透過係数および固溶水素濃度による機械的特性への影響を明らかにするため、新たなヒーターブロックを製作し、治具に追加した。耐熱ヒーターブロックの材料にはSUS316Lを用い、ヒーターはWATLOW社製のカートリッジヒーターを使用した。これにより、SP治具を818 Kまで昇温可能である。さらに、高温高压の水素ガスに耐える必要があるため、設定した試験条件に耐え得る成形ベローズを別途設計・製作(入江工研(株)製)し、実験に供した。また、試験装置外への水素リークを防ぐため、上部及び下部ダイスのフランジ部とベローズフランジ部はICF70コンフラットフランジ及び高真空用メタル(銅)ガスケットを用いて封止した。

3. 実験方法

(1) 試料

In-situ SP 試験用金属膜試料(純Nb, Nb-Pd および Nb-Ru 合金) は以下の手順で作製した。

純Nb膜試料は先ず、直径12 mm×長さ100 mmの純Nb丸棒引抜受入材(純度99.96 mass%)を直径12 mm×長さ20 mmに切断した後、厚さ0.6 mmまで冷間圧延した。次いで試料をArガスを充填した石英管内に封入し、1473 Kにて72 hrs.

(259.2 ks)の均質化焼鈍を行った。その後、純Nb板をワイヤーカット放電加工機を用いて0.6 mm×10 mm×10 mmに切断した。さらに、切断した試料の表面をエメリー研磨および粒度0.3 μmのAl₂O₃懸濁液を滴下したバフ研磨を施して、鏡面状態にした。その際、鏡面仕上げ後の試料の厚さが0.5±0.01 mmとなるように各試料の板厚を調節した。鏡面仕上げした試料をアセトン中にて超音波洗浄した後、耐酸化性および水素解離触媒性を付与する目的で、DCマグネトロンスパッタ装置を用いて試料表面に厚さ約200 nmのPdをコーティングし、SP試験用の水素透過膜試料とした。

Nb-Pd及びNb-Ru合金膜試料については秤量後、非消耗電極アーク溶解炉を用いてAr雰囲気中にて溶解し、ボタンインゴットを作製した。その後、ワイヤーカット放電加工機を用いて0.6 mm×10 mm×10 mmに切断し、Nb-Pd及びNb-Ru合金板を得た。切断した試料表面をエメリー研磨および粒度0.3 μmのAl₂O₃懸濁液を滴下したバフ研磨を施して、鏡面状態にした。その際、純Nbと同様に鏡面仕上げ後の試料厚さが0.5±0.01 mmとなるように各試料の板厚を調節した。さらに、鏡面仕上げした試料をアセトン中にて超音波洗浄した後、厚さ約200 nmのPdをコーティングし、SP試験用の水素透過膜試料とした。

(2) 小型パンチ(SP)試験法

小型パンチ(SP)試験法¹⁾は、小型板状試料に直径2.4 mmの鋼球を載せ、パンチャーで鋼球を試料に押し当てた際に生じる荷重と圧子移動量を測定する打抜き破壊試験法の一つである。ここで、膜試料が破断するまでの荷重-圧子移動量曲線下の面積をSP吸収エネルギーと定義し、膜試料の破壊に必要なエネルギーを比較する際の基準とした。本試験法はシャルピー衝撃試験法と比べて、SP吸収エネルギーが狭い温度範囲で変化し、明瞭な延性-脆性遷移挙動が測定可能であることが知られている²⁾。

本実験で用いた試験装置の概略図をFig. 2に示す。ここでin-situ SP試験では、前項で述べた0.5 mm×10 mm×10 mmの試料を上治具と下部ダイスの間にセットし、4本の六角穴付ボルトを用いて均一トルク(2.0 Nm)で固定した。次いで、油回転真空ポンプによる真空排気と同時に試験温度にまで試料を加熱した後、次節に示す各試験条件に適合した水素ガスを導入し、所望の温度、圧力にて保持した後、SP試験を行った。尚、in-situ SP試験における圧子移動速度は0.5 mm/min一定とした。

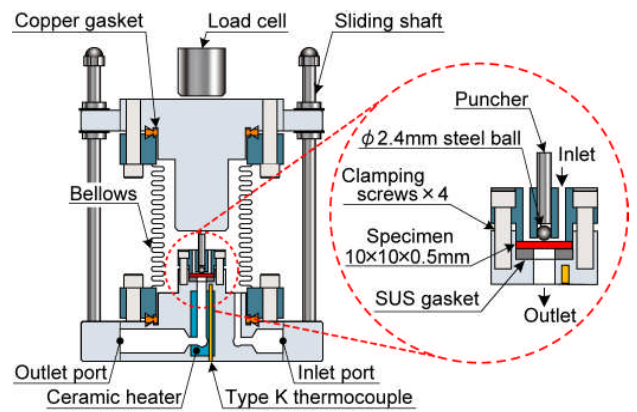


Fig. 2 In-situ SP test jig under hydrogen environment.

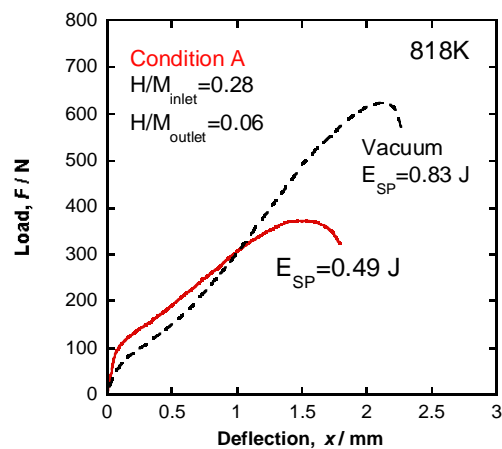


Fig. 3 Load-deflection curves of pure Nb under hydrogen dissolution (condition A).

4. 結果

(1) 水素透過 in-situ SP 試験

一次側を100 kPa、二次側を10 kPaとした試験条件A、一次側を130 kPa、二次側を40 kPaとした試験条件B、一次側を260 kPa、二次側を60 kPaとした試験条件Cのそれぞれの条件下で818 Kにて水素透過in-situ SP試験を行った。得られた純Nb膜試料の荷重-圧子移動量曲線をFig. 3, Fig. 4及びFig. 5にそれぞれ示す。各図には比較のため、Pdをコーティングした純Nb膜試料を用いて真空中で同様の試験を行った結果も破線で示した。また、純NbのPCT曲線より得られた平衡水素濃度H/Mも図中に添えた。さらに、破断が生じるまでの変形で費やされたエネルギー、すなわちSP吸収エネルギー E_{SP} も示した。

Fig. 3 より、試験条件 A では真空中に比べてやや劣るものの、かなり高い塑性変形能を有していることがわかる。また、最大荷重や破断荷重も、真空中に比べるとその値は低下しているが、100 kPa もの高い水素圧力を負荷しているにもかかわらず、かなり高い膜強度を維持していた。Fig. 4 に示すように試験条件 B は塑性変形的な様相を示したことがわかるが、試験条件 A と比べて圧子移動量は大幅に減少している。また、急激に荷重が低下した箇所ではクラックの発生と同時に、歪が除かれて応力緩和されたものと考えられる。さらに Fig. 5 に示すように試験条件 C では明らかに脆性的に破壊したことがわかる。

818 Kにおける真空中のNbの最大荷重は673 Kのそれと比べて約半分にまで低下しており、また、それに伴って E_{SP} も半分程度まで減少している。しかし、試験条件Aおよび試験条件Bの荷重-圧子移動量曲線は、延性材料に見られる典型的な破壊の様相を呈しており、これらの固溶水素濃度においてNb膜の強度が維持されていた。

(2) 水素雰囲気 in-situ SP 試験

(a) Nb-Pd系合金膜試料

673 K の水素雰囲気 in-situ SP 試験で得られた Nb-15 mol%Pd 合金膜試料の荷重-圧子移動量曲線を Fig. 6 に示す。本図中には比較のため、673 K、真空中で得られた純Nbの結果も併せて破線で示した。

Nb-15mol%Pd 合金膜試料は、真空中では破断に至る途中でクラックが生じたものの、大きな変形能を有していた。また、純Nbで得られた曲線と比較すると真空中での破断伸びは減少しているものの、破断荷重は若干増加している。一方、平衡水素圧力を15 kPaまで負荷した場合には、破断荷重が大きく減少し、それに伴いSP吸収エネルギーも約1/7に減少した。

673 K の水素雰囲気 in-situ SP 試験で得られた Nb-19 mol%Pd 合金膜試料の荷重-圧子移動量曲線を Fig. 7 に示す。673 K、真空中で得られた荷重-圧子移動量曲線においてもNb-15mol%Pdで現れたクラックと同様の様子が現

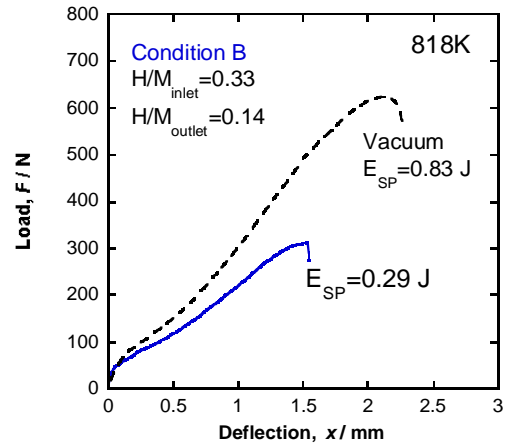


Fig. 4 Load-deflection curves of pure Nb under hydrogen dissolution (condition B).

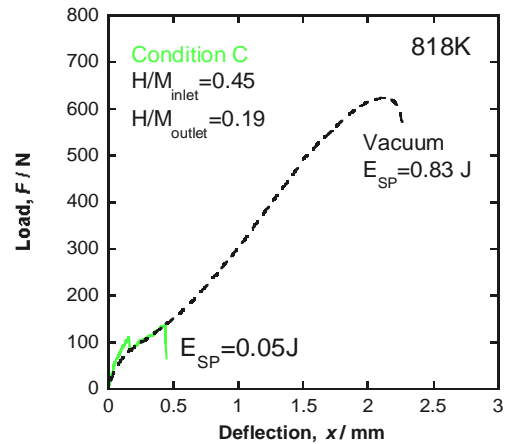


Fig. 5 Load-deflection curves of pure Nb under hydrogen dissolution (condition C).

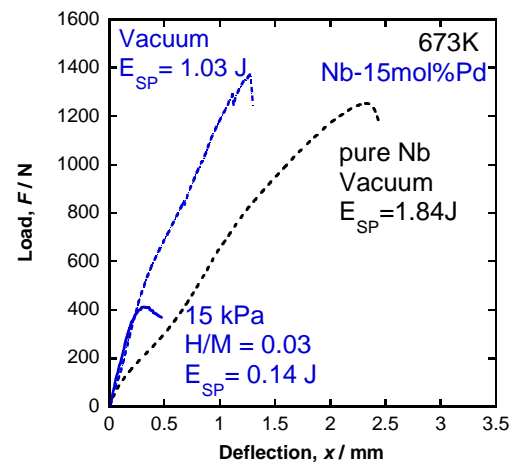


Fig. 6 Load-deflection curves of Nb-15mol%Pd and pure Nb under hydrogen dissolution.

れているが、SP 吸収エネルギーは Nb-19mol%Pd の方が若干 Nb-15mol%Pd よりも大であることがわかった。

(b) Nb-Ru 系合金膜試料

Nb-Ru 系合金膜試料の 673K、真空中の荷重-圧子移動量曲線を Fig. 8 に示す。Ru を 10 mol%あるいは 15 mol%添加した場合、塑性変形能、最大荷重および破断荷重が著しく低下したことが分かる。従って、本 Nb-Ru 系合金膜試料については、水素雰囲気 in-situ SP 試験は Nb-5mol%Ru についてのみ実施した。Fig. 9 に荷重-圧子移動量曲線を示す。また、比較のため、同条件の in-situ SP 試験で得られた純 Nb の荷重-圧子移動量曲線を Fig. 10 に示す。水素圧力 5 kPa では純 Nb の方が高い塑性変形能を有し、また最大荷重および破断荷重も勝っている。しかし、水素圧力 10 kPa では純 Nb は急激に脆化が進行している。一方、Nb-15mol %Ru は水素圧力が 10 kPa に上昇しても 5 kPa 並の塑性変形能および膜強度を維持していた。

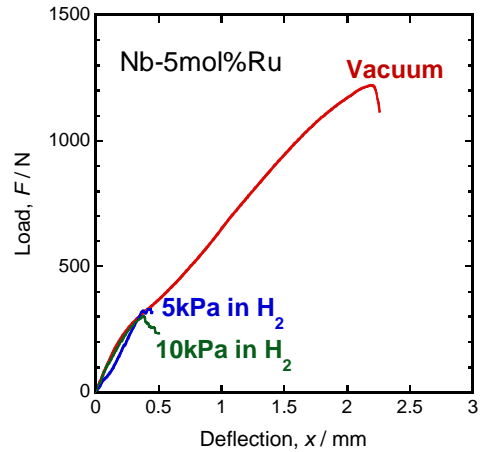


Fig. 9 Load-deflection curves of Nb-5mol%Ru under hydrogen dissolution.

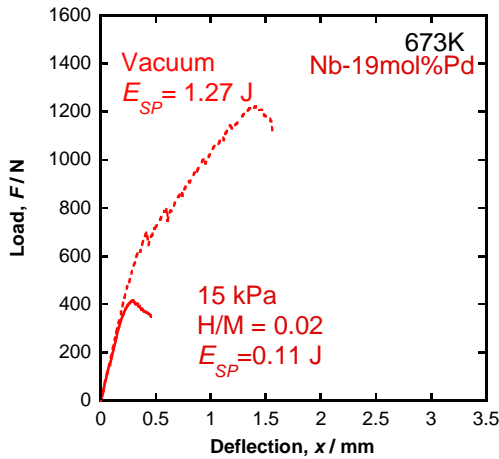


Fig. 7 Load-deflection curves of Nb-19mol%Pd under hydrogen dissolution.

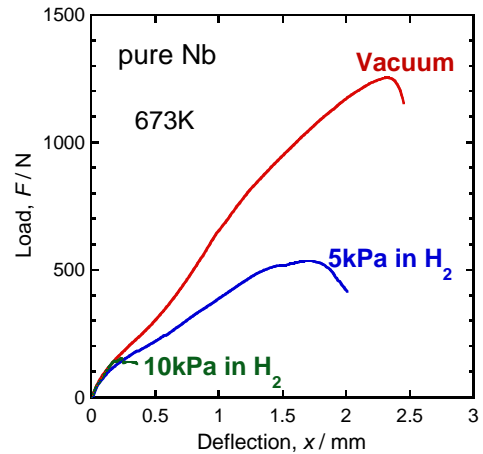


Fig. 10 Load-deflection curves of pure Nb under hydrogen dissolution.

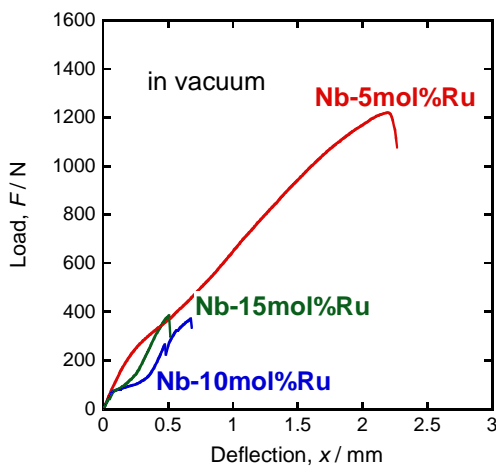


Fig. 8 Load-deflection curves of Nb-Ru alloys in vacuum.

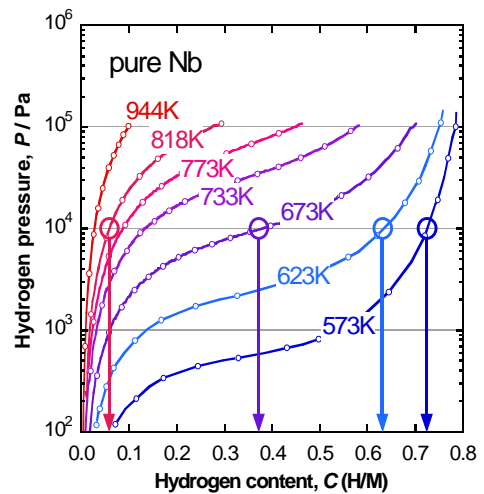


Fig. 11 PCT curves for pure Nb.

5. 考察

(1) 純 Nb の温度上昇による耐水素脆性向上

Fig. 11はVeleckisとEdwards⁴⁾及び、Lasserら⁵⁾が測定した純NbのPCT曲線である。図中に矢印で示すように温度上昇に伴ってPCT曲線は左上部へとシフトし、純Nb中の固溶水素濃度が減少して耐水素脆性は向上することが考えられるため、高い温度におけるin-situ SP試験による変形能の評価を行う必要がある。

また、より高い水素濃度差が得られれば、低水素圧力においても、水素透過速度がより速くなることが期待される。

(2) Nb-Pd と Nb-Ru 系合金膜試料の Pd, Ru 添加効果

Fig. 12は純Nb, Nb-5mol%Ru, Nb-15mol%Pd及びNb-19mol%Pd合金の水素雰囲気in-situ SP試験で得られた各SP吸収エネルギー値 E_{SP} を比較したものである。真空中でのNb-15mol%Pd及びNb-19mol%Pd合金の E_{SP} は純Nbよりも僅かに低下している。しかしながら、水素雰囲気中においては負荷水素圧力が純Nbよりもたとえ高くてもNb-15mol%Pd合金及びNb-19mol%Pd合金の E_{SP} は純Nbの値よりも高かった。この事実から、Pd添加によって合金中の固溶水素濃度が低下し、耐水素脆性が改善されていることが予測できる。次に、純Nb及びNb-5mol%Ru合金の水素雰囲気in-situ SP試験から得られた E_{SP} を比較すると、純Nbは水素圧力5 kPaでは高い E_{SP} を有するが、10 kPaで急激に減少した一方、Nb-5mol%Ruでは水素圧力5 kPaでは純Nbよりも E_{SP} が減少するが、10 kPaでもその E_{SP} は維持された。このことから、Ruの添加によっても固溶水素濃度が抑制され、耐水素脆性が改善されたと言える。即ち、Nbを合金化することにより、さらなる耐水素脆性向上が期待できることが明らかとなり、Nb合金水素透過膜の設計指針と成り得る有益な情報が得られた。しかし一方で、固溶硬化などが原因となり、RuをNbに添加することでマトリクス自体の機械的性質が低下する傾向もまた示されており、金属水素透過膜としてこれらの合金を適用する際には、水素透過性能と耐水素脆性を両立させるための金属組織学の観点を含んだ総合的な検討が必要であると考えられる。

6. 結言

本研究では、開発した水素環境 in-situ SP 試験装置を用いて、種々の水素環境下における破壊試験を行い、純 Nb 及び Nb 系合金水素透過膜の機械的性質の変化を定量的に評価した。また、固溶水素濃度が及ぼす機械的性質への影

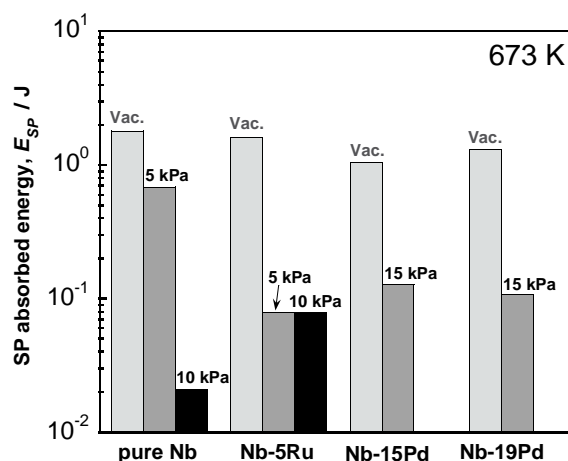


Fig. 12 Comparison between SP absorption energies for pure Nb, Nb-Pd and Nb-Ru alloys.

響を調べた。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 水素透過膜を 818K まで昇温した場合、負荷水素圧力を 100 kPa としても、固溶水素濃度は抑制されて、高い延性を示すことがわかった。
- (2) Nb に Pd や Ru を添加することにより、固溶水素濃度が抑制され、耐水素脆性が改善した。

謝辞：本実験の遂行にあたり、名古屋大学大学院工学研究科マテリアル理工学専攻森永正彦博士、湯川宏博士、渡辺直氏および鈴鹿工業高等専門学校材料工学科南部智憲博士に多大なご協力をいただいた。ここに記して感謝の意を表す。

参考文献

- 1) 周永漢, 下村慶一, 橋田俊之, 高橋秀明: 鉄と鋼, **98** (1992)3, pp. 485-492.
- 2) Jai-Man Baik, J. Kameda, O. Buck: Scripta Metallurgica, **17**(1983), pp. 1443-1447.
- 3) 江端誠: 日本金属学会会報, **21**(1982), pp. 597-603.
- 4) E. Veleckis, R. K. Edwards: Journal of Physical Chemistry, **73**(1969), pp. 683-692.
- 5) R. Lasser, P. Meuffels and R. Feenstra, Berichte der Kernforschungsanlage Julich **2183**(1988).

(2008.9.26受付)