

平成 30 年 6 月 12 日現在

機関番号：57501

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H04148

研究課題名(和文) 高圧アロトロピー組織制御による水素分離膜の創製と低温作動シナジー合金膜への応用

研究課題名(英文) Creation of Hydrogen Separation Membranes by High Pressure Allotropic Microstructure Control and its Application to Low Temperature Operating Membranes with Synergistic Effect

研究代表者

松本 佳久 (MATSUMOTO, Yoshihisa)

大分工業高等専門学校・機械工学科・教授

研究者番号：40219522

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,600,000円

研究成果の概要(和文)：高圧アロトロピー組織制御で薄膜化した5族水素分離膜の創製とシナジー効果による低温作動合金膜の耐水素脆性改善を行うため、水素透過性能評価に加えて水素環境中におけるin-situ SP(C)試験による延性-脆性遷移水素濃度解析と耐久性評価、超微細結晶粒による特異な物性の発現機構の解明を目指して研究を展開した。

その結果、5族金属にHPT加工を施すことで平均結晶粒径は数100nmとなり、超微細結晶組織が形成されることを確認した。また熱処理によって、ランダム粒界の存在比が増えていくが水素透過係数は粒径依存性が見られることから、結晶粒界が水素の高速拡散経路として機能している可能性がある。

研究成果の概要(英文)：This research aims to create a group 5 hydrogen separation membrane made into a thin plate by using high pressure allotropic micro-structure control and to improve the resistance to hydrogen embrittlement at low temperature operation by synergistic effect. In addition to hydrogen permeation performance evaluation, ductile-to-brittle transition hydrogen concentration analysis and durability evaluation by in-situ SP (C) test in hydrogen environment have been conducted. Then, we aimed to elucidate the mechanism of expression of unique physical properties by ultrafine grains.

As a result, by HPT processing to group 5 metal, the average crystal grain size becomes several hundred nm, and ultrafine crystal structure is formed. Although the existence ratio of the random grain boundary increases with the heat treatment, the hydrogen permeability coefficient is dependent on the grain size, so the grain boundary may function as a high speed diffusion route of hydrogen.

研究分野：材料プロセッシング

キーワード：水素 水素分離・精製 材料加工・処理 燃料電池 金属物性 水素透過 スモールパンチ 巨大ひずみ

1. 研究開始当初の背景

低水素エネルギー社会へのパラダイムシフトに向けて、コストで大量の水素を効率良く精製するために我が国では既存のパラジウム (Pd) 系合金から非 Pd 系合金膜による水素分離へと転換する方向で精力的な検討がなされており、申請者らは最近、極めて高性能なバナジウム (V) 系合金膜の開発に成功している。一方、厚さ数十ミクロンの水素分離膜は高温で長時間の水素圧力負荷を受けるため、機能材料でありながら耐熱構造材料としての性能も要求されており、そのため耐久性 (耐割れ性など) の向上が大きな課題となっている。

純 V を高圧ねじり (HPT: High Pressure Torsion) 加工すると超微細結晶粒が生じるが、その強加工材が 300 の低い温度でも通常の溶製材や圧延加工材と比較して、2.5~5 倍の高い水素透過性能を有しており、同時に負荷水素圧力や固溶水素に起因する膜変形も十分に抑えられていることを発見した。従って、これらの知見を活用した組織制御を行えば、水素透過性能、耐水素脆性および耐久性のバランスを担保した固溶体単相合金の水素分離膜が実現できると考えた。

2. 研究の目的

高圧アロトロピー組織制御で薄膜化した 5 族水素分離膜の創製とシナジー効果による低温作動合金膜の耐水素脆性改善を行うため、水素透過性能評価に加えて水素環境中 in-situ SP 試験と SP クリープ試験を融合したコンビナトリアル延性 - 脆性遷移水素濃度解析と耐久性評価、超微細結晶粒による特異な物性の発現機構の解明を目指す。また高い水素透過能と耐水素脆性および長期耐久性を発揮する革新的な新合金膜の設計指針を得ることも目的とする。

3. 研究の方法

(1) V の強ひずみ加工と高圧アロトロピー組織制御後の機械的性質評価

強ひずみ加工によるメソスコピック結晶領域における組織変化の把握、硬さ測定等による機械的性質と微細結晶粒径との関係を調べる。

(2) 水素化特性の定量評価

種々の条件で強ひずみ加工を施した V の PCT 曲線を得て水素化特性の定量評価を行い、変曲点の温度依存性と合金効果 (Nb, W, Mo) を調べる。

(3) 強ひずみ加工を行った V の DBTC 解析

H/M を変化させた水素固溶状態 (平衡水素圧) にて in-situ SP 試験を行い、延性 - 脆性遷移水素濃度 (DBTC) の温度、組成および組織依存性を調べ、DBTC に対する強ひずみ加工の影響を検討する。

(4) HPT 加工によって微細化した合金の水素透過性能と耐水素脆性の評価

HPT 加工材について、結晶粒粗大化温度以下の低温域で水素透過能を調べる。また同温度の真空中及び水素固溶状態で SP クリープ試験を行い、組織学的な観点から破壊モードの相違を考察し、耐久性向上に向けた本手法の有効性を確認する。

(5) 強ひずみ加工水素透過材料の水素透過メカニズム解析

マトリクスへの水素の溶解度や水素拡散の評価を行うとともに、透過流束 $J \cdot d$ 値のトレンドグラフ解析で結晶粒超微細化効果を調べる。また水素のトラップサイトと拡散経路増加の観点で水素透過メカニズムを考察し、これにより粒界拡散経路の増大と粒内拡散支配のいずれが有効に働いているのかを明らかにする。

(6) 低温作動 5 族系水素分離膜の創製

改質ガスや有機ハイドライドからの水素分離への適用を考慮して、固溶水素量、膜間に負荷した水素化学ポテンシャル差、水素透過流束、水素移動度および、水素環境中高温強度情報を総合的に解析して、レアメタル使用を極限レベルにまで削減した低温作動 5 族系水素透過分離膜を創成するための指針を得る。

4. 研究成果

(1) 高圧アロトロピー組織制御後の機械的性質評価

図 1 に HPT V 及び HPT 加工後に各温度で熱処理した試料の中心部からのビッカース硬度分布を示す。10 回転の HPT 加工により、純 V はビッカース硬度が大幅に上昇し、半径 1mm から半径方向に向かってビッカース硬度が飽和状態にあることを確認した。これは外周方向に沿って大きな塑性ひずみが導入されるものの、結晶粒界での転位を吸収する働きが起こるため、実際は一定値に飽和すると考えられている。中心部付近では回転回

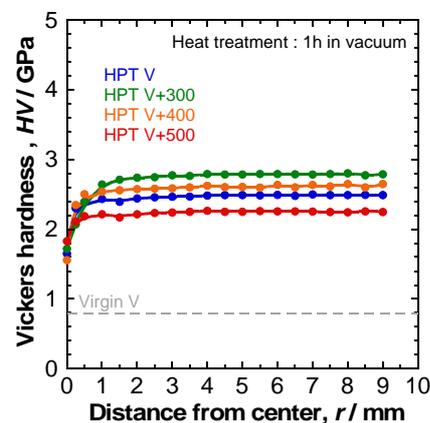


図 1 HPT V 及び HPT 加工後熱処理をした試料のビッカース硬度分布

数を多くしても小半径であるため、ひずみ導入量が少なく、熱処理温度上昇に伴う硬度の低下傾向も比較的小さくなっている。従って、本課題での HPT 加工試料は半径 1mm を超えた位置で切出して用いた。

次に純 V の HPT 加工後の各熱処理温度におけるピッカース硬度変化であるが、200 付近で室温よりも硬さが僅かに上昇するが、その後は徐々に低下し、500 付近から急激に低下することが分かった。200 付近で硬度が僅かに上昇した原因は動的ひずみ時効による影響が考えられる。200 においては転位の回復が起こりにくいものの不純物である炭素 (C) や窒素 (N) が転位でコソレル雰囲気形成し、転位を媒介としての結晶のすべりが生じにくくなるため、硬度が上昇したと考えられる。500 付近までの焼鈍では転位の回復が材料中で起きるため、緩やかに硬度が減少していると考えられる。一方で 500 以上の急激な硬度の減少は再結晶による粗大化がその主な原因であると考えられる。

図 2 に純 V の HPT 加工試料の熱処理前と各温度での熱処理後の EBSD 方位像を示す。HPT 加工で平均結晶粒径は 290nm となっており、超微細結晶組織を形成した。500 で熱処理しても平均結晶粒径は 320nm と殆ど変化しなかったが、700 熱処理後の平均結晶粒径は 2.34 μm であり、結晶粒粗大化を確認した。また 900 熱処理後は 88 μm にまで粒成長していた。従って再結晶は 500~700 で起きていることが示唆された。

(2) 水素化特性

図 3 に HPT V 及び Virgin V の PCT 測定結果を示す。得られた各温度での PCT 曲線を比較すると HPT V と Virgin V では固溶水素濃度に大差が無いことが明らかになった

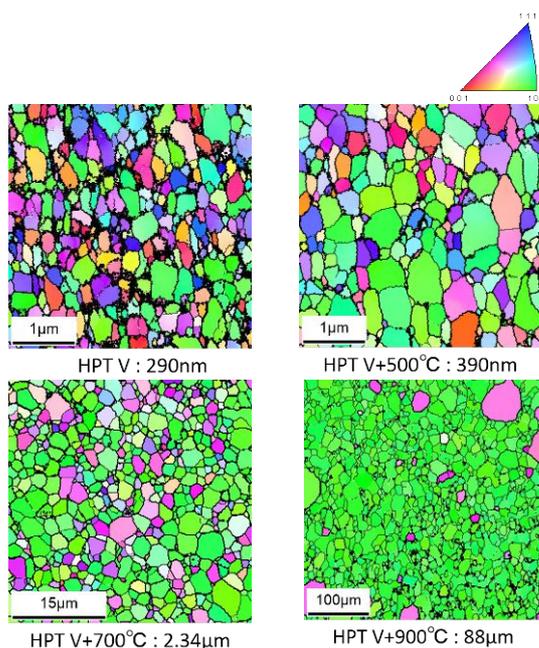


図 2 HPT V の熱処理前後の EBSD 方位像

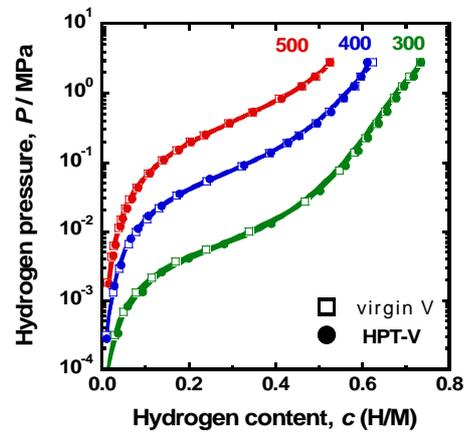


図 3 HPT V 及び Virgin V の PCT 曲線

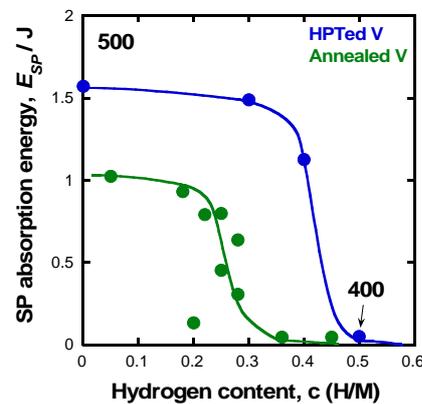


図 4 延性 - 脆性遷移固溶水素濃度 (DBTC) 曲線の比較

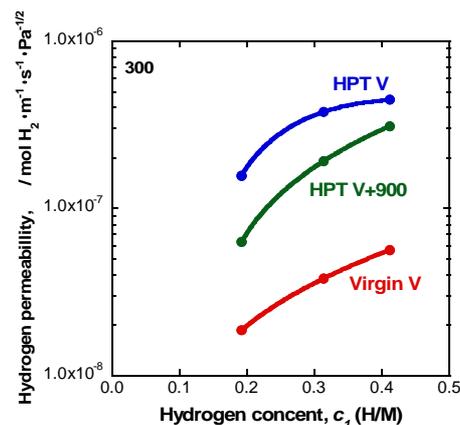


図 5 水素透過係数の比較

(3) 強ひずみ加工 V の DBTC 解析

HPT V は固溶水素濃度 0.3H/M でも延性的な SP 曲線を示したことに加えて 0.4H/M では脆性的ではあるが、十分な塑性変形後に破壊した。図 4 に SP 吸収エネルギー、 E_{sp} を縦軸、固溶水素濃度、 C を横軸にとって整理して得られた DBTC (Ductile-to-Brittle Transition hydrogen Concentration) 曲線を示す。Annealed V が 0.2~0.3 H/M の範囲で延性から脆性的な破壊に遷移しているのに

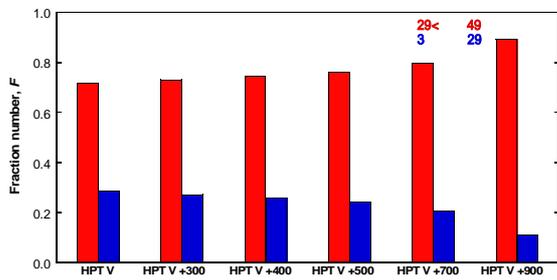


図6 HPT Vの熱処理前後の粒界性格割合

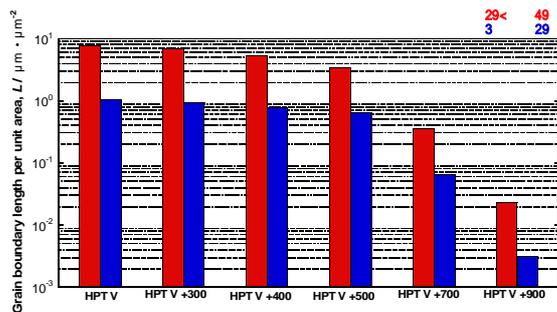


図7 単位面積 (1μm²) 当たりの総粒界長さ

対し, HPT Vは0.4H/Mでも十分な強度と変形能を有していることが示唆された。

(4) HPT加工によって微細化した合金の水素透過性能と耐水素脆性の評価

図5に水素透過試験の結果を示す。全ての圧力条件において, HPT Vの水素透過係数はVirgin Vの2倍以上であった。またHPT加工後900で熱処理した試料(HPT V + 900)はHPT Vより透過量が低下していた。しかしながらVirgin Vと比較すると十分に大きな水素透過係数を示していた。HPT V + 900の結晶粒径は290μmとHPT Vよりも1,000倍程度粗大化しており, 高エネルギー構造を持つ粒界が減少しているため, HPT Vよりも水素透過係数が減少したと考えられる。これらより, 水素透過係数は結晶粒径依存性が見られ, 結晶粒界が水素の高速拡散経路として機能している可能性がある。

また前述のように再結晶は500~700で起きており, これは当該組織構造の水素分離膜運転温度条件では構造転移によるクリープ損傷機構の変化が起きないことを意味するものである。実際, クリープ試験後の透過膜の破面FE-SEM観察においてもこれを確認した。

(5) 強ひずみ加工材料の水素透過メカニズム

図6にHPT V及びHPT加工後に各温度で熱処理を行った試料の粒界性格の存在割合を示す。一般的に値が小さいほど対応格子点密度は高くなり, 1は単結晶を意味する。値が大きくなると対応格子点密度が下がり, 低エネルギー粒界としての性格が弱まって行くと考えられることから, 値が29以下を対応粒界とし, それを超える場合はラン

ダム粒界とすることが多い。またランダム粒界は高エネルギー構造を持ち, 原子の粒界拡散速度が速いとされている。図6及び図7より熱処理によって確かにランダム粒界の存在比が増えていくが, 結晶粒径の粗大化に伴い絶対量としての粒界体積が減少し対応粒界及びランダム粒界の存在量も減少していることが分かった。

さらに水素化速度試験を行ったところ, 350以上の温度においてHPT VとVirgin Vの水素吸蔵特性に大きな違いはなかったが300においてはいずれの試験でもVirgin Vの方が水素吸蔵し易いことが分かった。これは300以下の低温ではHPT加工によって表面のポテンシャル障壁が増大した可能性が考えられる。試料表面にPd-Ag合金を被覆した場合, Pd-Ag合金のPCTの傾向が最初に現れ, その後ポテンシャル障壁の高いHPT加工Vに水素が侵入していく様相が現れた。これらの結果よりHPT加工によるVの水素吸蔵特性の向上は認められないため, 水素透過係数が向上する理由として溶解度係数の改善が寄与している可能性は低い。よってHPT加工により増大した結晶粒界が水素の高速拡散経路として機能し, 拡散係数が改善されたため水素透過係数が向上したと考えられる。

(6) 低温作動5族系水素分離膜の創製

数100nmオーダーの結晶粒組織を得るための, 加工度を極限的に大きくした多様な塑性加工法と熱処理法の組合せによる結晶粒界(GB)制御で有効となることを明らかにした。今後, 実用水素分離膜モジュールの作製プロセスの検討が期待される。

<引用文献>

堀田善治: 巨大ひずみ加工による超微細組織制御, 軽金属 第60巻 第3号(2010), pp.134-141.

粉川博之: までりあ, 52(2013), pp. 10-13.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計9件)

吉永英雄, 中川宏司, 櫻井星児, 湯川宏, 松本佳久, 南部智恵, 西村睦, バナジウム合金膜を用いた大容量超高純度水素分離デバイスの開発, までりあ, 57(2018), pp.23-25. 査読有

DOI: 10.2320/materia.57.23

A. Suzuki, H. Yukawa, T. Nambu, Y. Matsumoto and Y. Murata, Alloy design of V-based hydrogen permeable membrane under given temperature and pressure condition, Int'l J. Hydrogen Energy, 42(2017), pp. 22325-22329. 査読有

DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.04.009

A. Suzuki, H. Yukawa, T. Nambu, Y. Matsumoto and Y. Murata, Quantitative

Evaluation of Hydrogen Solubility and Diffusivity of V-Fe Alloys toward the Design of Hydrogen Permeable Membrane for Low Operative Temperature, Mater. Trans., 57(2016), pp. 1823-1831. 査読有

DOI: 10.2320/matertrans.MAW201604

A. Suzuki, H. Yukawa, T. Nambu, Y. Matsumoto, Y. Murata, Analysis of pressure-composition-isotherms for design of non-Pd-based alloy membranes with high hydrogen permeability and strong resistance to hydrogen embrittlement, J. Membrane Science, 503(2016), pp. 110-115. 査読有

DOI: 10.1016/j.memsci.2015.12.030

A. Suzuki, H. Yukawa, S. Ijiri, T. Nambu, Y. Matsumoto, Alloying Effects on Hydrogen Solubility and Hydrogen Permeability for V-Based Alloy Membranes, Mater. Trans., 10(2015), pp. 1688-1692. 査読有

DOI: 10.2320/matertrans.MAW201511

Y. Nakamura, H. Yukawa, A. Suzuki, T. Nambu, Y. Matsumoto, Y. Murata, Alloying effects on hydrogen permeability of V without catalytic Pd overlayer, J. Alloys and Compd., 645(2015), pp. S275-S279. 査読有

DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.12.242

〔学会発表〕(計34件)

Y. Matsumoto, H. Yukawa, T. Nambu, Enhanced Ductility of Vanadium Membrane under Hydrogen Permeation Condition, 22nd World Hydrogen Energy Conference, (WHEC 2018), 2018

南部智恵, 小俣香織, 湯川宏, 松本佳久, V-10mol%Fe 合金膜での水素分離・精製条件下における表面 Pd 触媒層の構造変化, 日本金属学会 2018 年春期講演大会, 2018

日高純真, 松本佳久, 小林綾斗, 戸高義一, 結晶粒を超微細化した bcc 金属水素分離膜の創製, 平成 29 年度先進的技術に関するシンポジウム, 2017

日高純真, 松本佳久, 強ひずみ加工による超微細粒組織がバナジウムの水素透過能に及ぼす影響, 第 27 回日本 MRS 年次大会, 2017

松本佳久, 荒金遼河, 湯川宏, 南部智恵, アンモニア分解模擬混合ガス中での V-Fe 合金のその場 SP 試験による DBTC 解析, 日本金属学会 2017 年秋期講演大会, 2017

南部智恵, 小俣香織, 湯川宏, 松本佳久, V-Fe 系合金膜によるアンモニア分解ガスからの水素分離・精製の定量評価と表面観察, 日本金属学会 2017 年秋期講演大会, 2017

湯川宏, 松本佳久, 南部智恵, 非パラジウム系水素透過合金の設計コンセプトと V-Fe 合金への適用, 日本金属学会 2017 年秋期講演大会, 2017

Y. Matsumoto, J. Hidaka, N. Iwamaru, Y. Todaka, Allotropic Grain Refinement of Vanadium for High Hydrogen Permeability and

Strong Resistance to Hydrogen Embrittlement, The 2nd International Conference on Sustainable Materials Science and Technology, (SMST2), 2017

T. Nambu, H. Yukawa, Y. Matsumoto, Effect of surface oxidation on hydrogen permeability through Pd-free vanadium metal membrane, The 2nd International Conference on Sustainable Materials Science and Technology, (SMST2), 2017

H. Yukawa, A. Suzuki, Y. Matsumoto and T. Nambu, Design of V-Fe Alloys with High Hydrogen Permeability and Strong Resistance to Hydrogen Embrittlement, Hydrogen-POwer Theoretical and Engineering Solutions International Symposium, (HYPOTHESIS XII), 2017

小林綾斗, 荒金遼河, 松本佳久, V 水素分離膜の延性 - 脆性遷移固溶水素濃度に及ぼす水素透過の影響, 日本金属学会・日本鉄鋼協会・軽金属学会九州支部共催平成 29 年度合同学術講演大会, 2017

日高純真, 岩丸尚輝, 戸高義一, 松本佳久, バナジウムの水素透過能と耐水素脆性に及ぼす高圧アロトロピー組織制御の影響, 日本金属学会 2017 年春期講演大会, 2017

Y. Matsumoto, H. Yukawa and T. Nambu, Evaluation of Ductile-to-Brittle Transition for Tantalum in Hydrogen Environment by Small Punch Test, 4th International Conference on Small Sample Test Techniques, (SSTT2016), 2016

Y. Matsumoto and K. Himeno, Size and Shape Effects on Deformation/Fracture Behavior of Vanadium Alloy Membrane for Hydrogen Separation and Purification, Materials Science and Engineering (MSE2016), 2016

岩丸尚輝, 日高純真, 岩岡秀明, 有田誠, 堀田善治, 松本佳久, 高圧ねじり加工を施したバナジウム水素透過膜の耐水素脆性向上, 日本金属学会 2016 年秋期講演大会, 2016

A. Suzuki, H. Yukawa, T. Nambu, Y. Matsumoto, Y. Murata, Alloy Design of V-based Hydrogen Permeable Membrane under Given Temperature and Pressure Condition, 15th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems, (MH 2016), 2016

Y. Matsumoto, N. Iwamaru, J. Hidaka, H. Iwaoka, Hydrogen Permeability of Ultrafine-Grained Vanadium, 12th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids, (DSL 2016), 2016

日高純真, 岩岡秀明, 有田誠, 堀田善治, 松本佳久, 微細粒組織を有する V の機械的性質および耐水素脆性の評価, 日本金属学会・日本鉄鋼協会・軽金属学会九州支部共催平成 28 年度合同学術講演大会, 2016

松本佳久, 姫野啓太, 吉永英雄, バナジウム系合金膜の変形・破壊特性に及ぼす膜サイズと膜形状の影響, 日本金属学会 2016 年度

春期講演大会, 2016

松本佳久, 戸高義一, 岩岡秀明, その場膜強度測定システムによる強ひずみ加工材料の変形・破壊特性評価, 日本材料学会九州支部第2回学術講演会, 2015

②1 岩丸尚輝, 日高純真, 松本佳久, 岩岡秀明, 高圧ねじり加工を施したバナジウムの組織と引張特性, 日本材料学会九州支部第2回学術講演会, 2015

②2 荒金遼河, 松本佳久, バナジウムの変形・破壊特性に及ぼす鉄添加の影響, 日本材料学会九州支部第2回学術講演会, 2015

②3 H. Yukawa, A. Suzuki, T. Nambu, Y. Matsumoto and Y. Murata, Recent Progress on the Development of V-Based Alloy Membranes for Hydrogen Separation and Purification, 23rd Annual International Conference on Composites / Nano Engineering (ICCE-23), 2015

②4 A. Suzuki, H. Yukawa, T. Nambu, Y. Matsumoto and Y. Murata, Analysis of pressure-composition-isotherms for the design of hydrogen permeable metal membrane, 11th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids, (DSL 2015), 2015

②5 岩丸尚輝, 荒金遼河, 湯川宏, 南部智憲, 松本佳久, バナジウムの水素固溶時における in-situ XRD 結晶構造解析, 日本金属学会・日本鉄鋼協会・軽金属学会九州支部共催平成27年度合同学術講演大会, 2015

②6 荒金遼河, 岩丸尚輝, 湯川宏, 南部智憲, 松本佳久, バナジウム系合金水素透過膜のDBTC 解析と高温強度の定量評価, 日本金属学会・日本鉄鋼協会・軽金属学会九州支部共催平成27年度合同学術講演大会, 2015

〔産業財産権〕

出願状況(計2件)

名称: 水素分離装置及び水素分離システム
発明者: 松本佳久, 湯川宏, 南部智憲 他2名
権利者: 高専機構, 名古屋大学 他1機関
種類: 特許
番号: 特願 2017-121887
出願年月日: 2017年6月22日
国内外の別: 国内

名称: 水素分離膜の製造方法及び水素分離膜
発明者: 松本佳久, 堀田善治 他2名
権利者: 高専機構, 九州大学
種類: 特許
番号: 特願 2016-69404
出願年月日: 2016年3月30日
国内外の別: 国内

取得状況(計8件)

名称: 水素分離装置の運転条件設定方法
発明者: 松本佳久, 湯川宏, 南部智憲 他2名
権利者: 高専機構, 名古屋大学 他1機関
種類: 特許
番号: 特許第 6093987号
取得年月日: 2017年2月24日

国内外の別: 国内

名称: 水素分離膜の処理方法及び水素分離方法
発明者: 松本佳久, 南部智憲, 湯川宏 他2名
権利者: 高専機構, 名古屋大学 他1機関
種類: 特許
番号: 特許第 6093985号
取得年月日: 2017年2月24日
国内外の別: 国内

名称: 水素分離膜及び水素分離方法
発明者: 松本佳久, 南部智憲, 湯川宏 他3名
権利者: 高専機構, 名古屋大学 他1機関
種類: 特許
番号: 特許第 5987197号
取得年月日: 2016年8月19日
国内外の別: 国内

名称: 水素分離膜
発明者: 松本佳久, 湯川宏, 南部智憲 他2名
権利者: 高専機構, 名古屋大学 他1機関
種類: 特許
番号: 特許第 5803928号
取得年月日: 2015年9月11日
国内外の別: 国内

名称: 2段式水素分離型改質器
発明者: 松本佳久, 南部智憲, 湯川宏 他5名
権利者: 高専機構, 名古屋大学 他1機関
種類: 特許
番号: 特許第 5745662号
取得年月日: 2015年5月15日
国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ

<http://www.oita-ct.ac.jp/kikai/matsumoto/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松本 佳久 (MATSUMOTO, Yoshihisa)
大分工業高等専門学校・機械工学科・教授
研究者番号: 40219522

(2) 研究分担者

南部 智憲 (NAMBU, Tomonori)
鈴鹿工業高等専門学校・材料工学科・教授
研究者番号: 10270274

湯川 宏 (YUKAWA, Hiroshi)
名古屋大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号: 50293676

(3) 連携研究者

堀田 善治 (HORITA, Zenji)
九州大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号: 20173643