

平成21年 5月22日現在

研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19560714
 研究課題名（和文） 金属系水素分離膜のハイブリッドその場膜強度評価法の開発と
 固溶水素脆化機構の解明
 研究課題名（英文） Development of hybrid in-situ membrane strength evaluation method
 for metal hydrogen separation membranes
 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

研究成果の概要：水素環境中あるいは水素透過中に破壊試験が可能な in-situ 小型パンチ試験装置に水素選択透過性試験装置を組み込んだハイブリッド評価システムを構築し、ニオブ水素分離膜の水素脆化その場測定により、耐水素脆化に対する限界固溶水素濃度を求めた。また、ニオブ中への合金元素の添加効果を調べて、延性－脆性遷移を温度と固溶水素量の観点で求めた材料設計クライテリオンを確立した。さらに、この知見を基にしてパフォーマンス・チューニングした Nb-Ru あるいは Nb-W 系の bcc 単相合金は、高い水素透過能と耐水素脆性、加工性および耐久性を兼ね備えていることが分かった。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2008年度	1,600,000	480,000	2,080,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：水素，金属物性，燃料電池，新エネルギー，構造・機能材料，水素透過，水素脆化，小型パンチ試験

1. 研究開始当初の背景

水素社会への転換に向けて、大量の水素を天然ガスの水蒸気改質で製造することが想定されているが、この改質ガスに含まれる CO は燃料電池の電極を被毒するため、パラジウム(Pd)－銀(Ag)合金膜に代表される金属系水素分離膜を用いた拡散法で高純度水素を得る精製法が検討されている。しかし、Pd は希少資源で高価なため、安価な非 Pd 系水素分離膜の開発が切望されている。

メタン改質反応のメンブレンリフォーマーに金属系水素分離膜を用いる場合、823K 以下の温度で長寿命であることに加えて、水素の流束を大きくするための水素透過係数 ϕ と、膜両面での濃度勾配が水素拡散の駆動力となるので、水素固溶量の差を与える水素圧力差を大きくし、膜厚を小さくする必要がある。そのため、膜自体の機械的強度を高くし、さらに水素脆化を抑制しなければならない。 ϕ を大きくするには水素固溶係数 K と水

素の拡散係数 D を高くする必要があるが、 K を大きくすると水素脆化が顕著になる。すなわち、膜両側の水素圧力差による膜自体の破壊やクラックの生成を避けなければならないため、金属系水素分離膜の限界固溶水素量を定量的に評価し、水素透過性能と耐水素脆化の相反する関係を視野に入れた材料設計が必要である。

研究代表者らはこれまでに、純ニオブの固溶水素濃度と変形・破壊モードとの関係に着目し、水素圧力-組成等温 (PCT) 曲線上でジ-ベルツ則に従った低水素濃度域では、水素を固溶または透過させた場合にも延性が維持できることを発見している。そして、脆性破壊モードへと遷移する限界固溶水素濃度が存在することを明らかにしてきた。従って、PCT 曲線上の限界固溶水素濃度を超えないように材料設計することで、単相合金でも水素透過膜としての実用化が可能であると考えている。本研究課題はニオブやニオブ合金の耐水素脆化についての限界固溶水素濃度をその場膜強度評価法で系統的に調べ、固溶水素脆化機構を解明することによって水素分離膜としての能力を備えた合金の開発と実用化を目指したものである。

2. 研究の目的

本研究課題は、金属系水素分離膜の水素脆化ハイブリッドその場膜強度評価法を確立し、これを用いて固溶水素濃度と水素脆化との関係を調べ、固溶水素脆化機構の解明に向けた知見を得ることを目指しており、この目的を達成するために以下の四点に重点を置いた。

- (1) 水素環境中あるいは水素透過後の金属膜の破壊試験を行うための小型パンチ試験装置に水素選択透過性試験装置を組込んだハイブリッドその場膜強度評価システムを設計・製作する。
- (2) メンブレンリフォーマー内を想定した金属膜の擬似応力状態下で膜強度の変化を捉え、水素脆化その場膜強度測定による耐水素脆化についての限界固溶水素濃度を系統的に把握する。
- (3) 水素分離膜材料中への水素固溶量を把握した上で、膜強度特性と構造転移特性の関係と金属と水素の相互作用計算から固溶水素脆化機構を探求する。
- (4) 耐水素脆性改善のためのニオブ中への合金元素添加は、PCT 曲線を変化させるとともに、水素透過性能に関係する水素の拡散係数や固溶水素量に影響を与えるため、これらを明らかにすることは大変興味深い。そこで種々の合金元素の効果を定量的に評価して正しく理解し、延性-脆性遷移を温度と固溶水素量の観点で求めた新しい材料設計クライテリオンを構築する。これら一連の実験に

より、パフォーマンス・チューニングされたニオブ合金膜を提案する。

3. 研究の方法

本研究課題の研究方法の具体的内容を、以下に列挙する。

- (1) 水素脆化その場測定に適した配管システムおよび膜破壊検出機能の概念設計を行う。
- (2) 気相法による水素透過試験で拡散係数を測定する方法とシステムへの組込手段を検討する。
- (3) ミクロで静的な膜破壊検出機能を付加するため、FID 検出器とメタナイザーを備えたガスクロマトグラフ、GC バルブシステム、マスフローメーターを in-situ 小型パンチ試験配管システム内に組込む。
- (4) ハイブリッド膜強度評価システムを用いて、PCT 曲線に従った温度及び水素圧力下で H/M を制御したその場膜破壊試験を行い、5 族金属の延性-脆性遷移境界を求め、水素濃度と割れ発生の関係を明らかにする。
- (5) 長時間水素透過環境下での水素透過率の変化を測定するとともに割れ検出を行い、寿命評価指標を確立する。
- (6) 破面性状解析、すべり挙動特性、化学成分制御に着目し、固溶水素脆化機構を明らかにする。
- (7) 水素の溶解と拡散に及ぼす合金効果を求める。また、金属と水素の相互作用計算からも脆化機構を探求する。
- (8) 水素分離膜材料の評価指標と設計クライテリオンを構築する (図 1)。試作材料の加工性評価、水素透過性能及び耐水素脆性評価から成るスパイラルアップを利用して、パフォーマンス・チューニングされたニオブ合金膜を提案する。

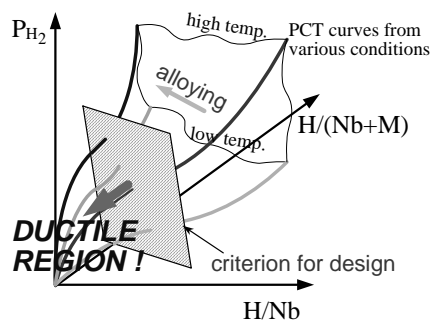


図 1 水素分離膜材料の設計クライテリオン (概念図)

4. 研究成果

本研究課題は、金属系水素分離膜の水素脆化ハイブリッドその場膜強度評価法を確立し、固溶水素濃度と水素脆化との関係を調べ、脆化機構を解明することを目指したものである。研究期間を通して得られた、主な成果を以下に列挙する。

(1) 水素分離膜ハイブリッド膜強度評価システム設計として、水素脆化その場測定に適した配管システムおよび膜破壊検出機能を検討し、製作した。本システムでは高温での水素環境中および水素透過中に動的あるいは静的にその場破壊試験を行うことを目的としており、所望の環境試験が可能である。

(2) 静的な膜破壊検出機能の付加を目指して、既存ガスクロマトグラフへのメタナイザー触媒、水素炎イオン化検出器 (FID) の組み込みを行い、水素ガス中の微量不純物ガス成分の分離・検出が可能となった。さらにマスフローメーターを in-situ 小型パンチ試験配管システム内に組み込むことで、流束から水素透過能が直接評価可能となった。

(3) 水素透過膜材料の PCT 曲線に基づいた固溶水素濃度と変形・破壊形態との関係を求め、耐水素脆性についての限界固溶水素濃度を定量的に評価する手法を確立した (図2)。そして 573~723K の温度範囲における純ニオブ水素透過膜の固溶水素濃度と SP 吸収エネルギーの関係性を調べたところ、H/Nb が約 0.25 を超えると同エネルギー値は急激に低下しており、膜試料の温度や加工履歴、結晶粒サイズに殆ど依存しない耐水素脆性に対する限界固溶水素濃度が存在していることが分かった (図3)。

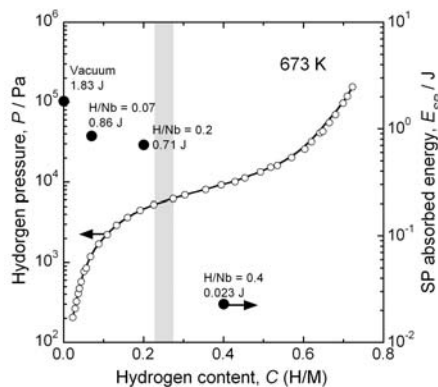


図2 673Kにおける純ニオブの PCT 曲線と SP 吸収エネルギーの変化

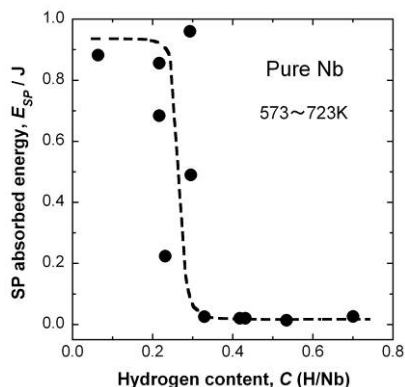


図3 573~723Kにおける純ニオブの固溶水素濃度と SP 吸収エネルギーの関係

(4) 水素脆化その場測定システムの拡張を目指し、GC バルブ切換えシステムの組み込みを行い、各膜強度評価装置をインライン配置することにより、マイクロで静的な膜破壊検出機能を付加した。

(5) 水素透過能の経時変化と割れ形態評価に向けた検討として、VCR 継手を用いた Nb および Nb 合金の水素透過環境下での流束の時間変化を測定した。また PCT 曲線を基にして膜両面の負荷水素圧力 (水素濃度差) を変化させた際の静的膜割れ検出を行い、破面性状解析およびすべり挙動特性の観察結果と併せて固溶水素脆化に対する感受性の変化を総合的に解明し、耐久性向上に向けた知見を得た。

(6) 水素の溶解と拡散に及ぼす合金効果を水素透過能 (流束 $J \cdot d$) の観点で求めた。その結果、純 Nb 中の水素の拡散係数は Pd-Ag 合金よりも小さいが、Nb に Ru や W などの合金元素を添加することにより、水素拡散係数が高くなり、水素透過能が向上することを明らかにした (図4)。また、この知見を基にパフォーマンス・チューニングされた bcc 単相設計合金は、高い水素透過能と耐水素脆性、加工性および耐久性を兼ね備えており、パラジウム系水素透過膜合金としての適用が期待できることを明らかにした。

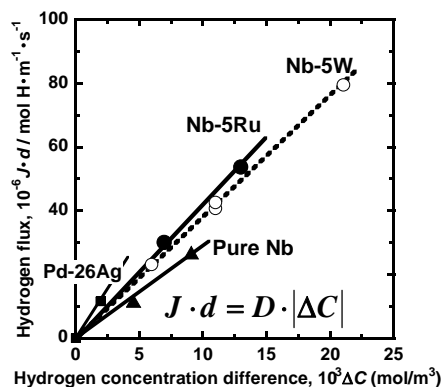


図4 773Kにおける各水素透過条件での $J \cdot d$ 値とそのときの水素濃度差 ΔC との関係

尚、最近の主な国内外における研究発表 (論文、講演発表など) において、「水素吸収・放出に伴う水素透過膜の変形・破壊過程のその場解析」を扱ったものは大変少なく、また、これらはいずれも間接的な観察手法を用いたものであった。従って、本研究課題のような in-situ 小型パンチ (SP) 試験による水素脆化の直接的な定量評価アプローチは、今後の水素透過能及び耐水素脆性を両立した金属系水素分離膜開発における膜強度評価法の基準策定に向けてインパクトを与える重要な研究成果であると言える。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計5件)

- ① 松本佳久, 佐藤翔平, 森迫和宣, 都甲鉦千, 染矢拓範, 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, 大分工業高等専門学校紀要, 第45号, (2008), pp. 5-9, 査読無.
- ② Hiroshi Yukawa, Tomonori Nambu, Yoshihisa Matsumoto, Naoshi Watanabe, Guoxing Zhang and Masahiko Morinaga, Alloy Design of Nb-Based Hydrogen Permeable Membrane with Strong Resistance to Hydrogen Embrittlement, Material Transactions, Vol. 49, No. 10, (2008), pp. 2202-2207, 査読有.
- ③ G. X. Zhang, H. Yukawa, N. Watanabe, Y. Saito, H. Fukaya, M. Morinaga, T. Nambu and Y. Matsumoto, Analysis of hydrogen diffusion coefficient during hydrogen permeation through pure niobium, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 33, Issue 16, (2008), pp. 4419-4423, 査読有.
- ④ 松本佳久, 清水一行, 佐藤翔平, 森迫和宣, 都甲鉦千, 純ニオブ水素透過膜の固溶水素濃度と機械的特性, 大分工業高等専門学校紀要, 第44号, (2007), pp.15-20, 査読無.
- ⑤ T. Nambu, K. Shimizu, Y. Matsumoto, R. Rong, N. Watanabe, H. Yukawa, M. Morinaga and I. Yasuda, Enhanced hydrogen embrittlement of Pd-coated niobium metal membrane detected by in situ small punch test under hydrogen permeation, Journal of Alloys and Compounds, 446-447, (2007), pp. 588-592, 査読有.

[学会発表] (計20件)

- ① 湯川宏, 張国興, 渡邊直, 森永正彦, 南部智憲, 松本佳久, ニオブ系水素透過膜の水素透過中その場の水素拡散係数の解析, 日本金属学会 2009年春期(第144回)大会講演概要(S1・21), p. 77, 東京工業大学大岡山キャンパス, 2009. 3. 29.
- ② 和田巧, 渡邊直, 栗倉康崇, 張国興, 湯川宏, 森永正彦, 南部智憲, 松本佳久, Nb-W合金の加工熱処理条件と水素透過能, 日本金属学会 2009年春期(第144回)大会講演概要(S1・20), p. 76, 東京工業大学大岡山キャンパス, 2009. 3. 29.

- ③ 嶋一成, 淺井歩, 南部智憲, 松本佳久, 張国興, 湯川宏, 森永正彦, 低水素圧力条件下でのニオブおよびニオブ系合金膜の水素透過能, 日本金属学会 2009年春期(第144回)大会講演概要(6), p. 435, 東京工業大学大岡山キャンパス, 2009. 3. 28.
- ④ 渡邊直, 和田巧, 張国興, 湯川宏, 森永正彦, 南部智憲, 松本佳久, Nb-W系水素透過膜合金の耐水素脆性と水素透過能に及ぼすTaの添加効果, 日本金属学会 2008年秋期(第143回)大会講演概要(903), p. 444, 熊本大学, 2008.9.25.
- ⑤ Y. Matsumoto, H. Yukawa and T. Nambu, Development of Hydrogen Permeation In-Situ Fracture Test Apparatus for Quantitative Measurement of Hydrogen Embrittlement, Proc. of Materials Science and Engineering, Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes (MSE08), Sept. 1-4, 2008, Nuernberg, Germany, (804), p. D11-804, 2008.9.1-4.
- ⑥ H. Yukawa, M. Morinaga, N. Watanabe, G. Zhang, T. Nambu, Y. Matsumoto and I. Yasuda, Alloying effects on hydrogen solubility and resistance to hydrogen embrittlement for Nb-based hydrogen permeable membranes, Proceedings of the 10th International Conference on Inorganic Membranes (ICIM10), August 18-22, 2008, Waseda University, Tokyo, Japan (Metal membranes III, 3rd presentation), 2008.8.21.
- ⑦ H. Yukawa, G.X. Zhang, N. Watanabe, M. Morinaga, T. Nambu, Y. Matsumoto, Hydrogen diffusion coefficient during hydrogen permeation through Nb-based hydrogen permeable membranes, Proc. of 4th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids (DSL-2008), Barcelona, Spain, 9-11 July, 2008. 2008.7.
- ⑧ N. Watanabe, H. Fukaya, Y. Saito, G. Zhang, H. Yukawa, M. Morinaga, T. Nambu, S. Sato, K. Morisako, H. Togo, Y. Matsumoto, I. Yasuda, Alloying effects of Ru and W on the resistance to hydrogen embrittlement and hydrogen permeability of Nb, Proc. of International Symposium on Metal-Hydrogen Systems (MH2008), June 24-28, 2008 Reykjavik, Iceland, (A3), 2008.6.25.
- ⑨ H. Yukawa, N. Watanabe, G. Zhang, H. Fukaya, Y. Saito, M. Morinaga, T. Nambu, Y. Matsumoto, Analysis of hydrogen diffusion coefficient during hydrogen

- permeation through niobium and its alloys, Proc. of International Symposium on Metal-Hydrogen Systems (MH2008), June 24-28, 2008 Reykjavik, Iceland, (A3), p.6, 2008.6.25.
- ⑩ 都甲紘千, 森迫和宣, 渡邊直, 南部智憲, 湯川宏, 森永正彦, 松本佳久, ニオブ水素透過膜の固溶水素濃度と延性-脆性遷移, 日本金属学会・日本鉄鋼協会九州支部共催平成 20 年度合同学術講演大会講演概要集 (P17), p. P17, 九州大学筑紫地区, 2008.6.7.
- ⑪ 森迫和宣, 都甲紘千, 渡邊直, 南部智憲, 湯川宏, 森永正彦, 松本佳久, 水素環境その場破壊試験によるニオブの水素脆性の定量評価, 日本金属学会・日本鉄鋼協会九州支部共催平成 20 年度合同学術講演大会講演概要集 (B5), p. B5, 九州大学筑紫地区, 2008.6.7.
- ⑫ 張国興, 渡邊直, 深谷容明, 齊藤良裕, 南部智憲, 松本佳久, 湯川宏, 森永正彦, ニオブ合金の水素透過能のその場解析と合金設計への展開, 日本金属学会 2008 年春期 (第 142 回) 大会講演概要(12), p. 440, 武蔵工業大学世田谷キャンパス, 2008.3.27.
- ⑬ 湯川宏, 張国興, 森永正彦, 渡邊直, 南部智憲, 松本佳久, 高固溶水素濃度状態における水素透過能の解析法, 日本金属学会 2008 年春期 (第 142 回) 大会講演概要(S7・37), p. 174, 武蔵工業大学世田谷キャンパス, 2008.3.27.
- ⑭ 渡邊直, 深谷容明, 齊藤良裕, 張国興, 湯川宏, 森永正彦, 南部智憲, 佐藤翔平, 森迫和宣, 都甲紘千, 松本佳久, Nb-Ru 合金の耐水素脆性と水素透過能, 日本金属学会 2008 年春期 (第 142 回) 大会講演概要(S7・36), p. 173, 武蔵工業大学世田谷キャンパス, 2008.3.27.
- ⑮ 南部智憲, 松本佳久, 渡邊直, 湯川宏, 張国興, 森永正彦, 高い水素透過能と耐水素脆性および耐久性に優れたニオブ系水素透過膜合金の設計方法, 日本金属学会 2008 年春期 (第 142 回) 大会講演概要(S7・35), p. 173, 武蔵工業大学世田谷キャンパス, 2008.3.27.
- ⑯ 松本佳久, 佐藤翔平, 森迫和宣, 都甲紘千, 渡邊直, 南部智憲, 湯川宏, 森永正彦, 水素透過その場破壊試験装置の開発と水素脆性の定量評価, 日本金属学会 2008 年春期 (第 142 回) 大会講演概要(S7・34), p. 172, 武蔵工業大学世田谷キャンパス, 2008.3.27.
- ⑰ 湯川宏, 渡邊直, 張国興, 森永正彦, 南部智憲, 松本佳久, ニオブ系水素透過膜合金の耐水素脆性改善のための合金設計, 材料における水素有効利用研究会, 平成 19 年度研究会概要(S6-30), p. 30, 屋久島いわさきホテル, 2007.12.7.
- ⑱ N. Watanabe, G. Zhang, H. Yukawa, M. Morinaga, T. Nambu, K. Shimizu, S. Sato, K. Morisako, Y. Matsumoto, I. Yasuda, Hydrogen Solubility and Resistance to Hydrogen Embrittlement of Nb-Pd Based Alloys for Hydrogen Permeable Membrane, Proceedings of the Sixth Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM-6), Nov. 5-9, 2007, ICC Jeju, Jeju Island, Korea, (S12-2), 2007.11.7.
- ⑲ 渡邊直, 張国興, 湯川宏, 森永正彦, 南部智憲, 佐藤翔平, 森迫和宣, 都甲紘千, 松本佳久, Nb 系水素透過膜合金の固溶水素量と耐水素脆性に及ぼす Ru, W の添加効果, 日本金属学会 2007 年秋期 (第 140 回) 大会講演概要(447), p. 319, 岐阜大学, 2007.9.20.
- ⑳ 森迫和宣, 佐藤翔平, 南部智憲, 湯川宏, 松本佳久, 純 Nb および Pd-30Ag 合金水素透過膜の機械的性質, 日本金属学会・日本鉄鋼協会九州支部共催平成 19 年度合同学術講演大会講演概要集 (P24), p. P24, 熊本大学, 2007.6.8.
- [図書] (計 2 件)
- ① H. Yukawa, G.X. Zhang, N. Watanabe, M. Morinaga, T. Nambu, Y. Matsumoto, Hydrogen Diffusion Coefficient during Hydrogen Permeation through Nb-Based Hydrogen Permeable Membranes, Defect and Diffusion Forum Vols. 283-286, Trans Tech Publications, Switzerland, ISBN: 3-908451-69-8, (2009), pp. 225-230.
- ② N. Watanabe, G. Zhang, H. Yukawa, M. Morinaga, T. Nambu, K. Shimizu, S. Sato, K. Morisako, Y. Matsumoto, I. Yasuda, Hydrogen solubility and resistance to hydrogen embrittlement of Nb-Pd based alloys for hydrogen permeable membrane, Advanced Materials Research, Vols. 26-28, Trans Tech Publications Inc. Uetikon-Zurich, Switzerland, ISBN: 0-87849-463-4, (2007), pp. 873-876.
- [産業財産権]
- 出願状況 (計 3 件)
- 名称: 特許権
 発明者: 黒川英人, 西井匠, 白崎義則, 安田勇, 森永正彦, 湯川宏, 南部智憲, 松本佳久
 権利者: 東京瓦斯 (株), 国立大学法人名古屋大学, 独立行政法人国立高等専門学校機構

種類：特許出願
番号：特願 2009-062146
出願年月日：平成 21 年 3 月 14 日
国内外の別：国内

名称：特許権
発明者：黒川英人，常木達也，白崎義則，安
田勇，森永正彦，湯川宏，南部智憲，
松本佳久

権利者：東京瓦斯（株），国立大学法人名古屋
大学

種類：特許出願
番号：特願 2008-072609
出願年月日：平成 20 年 3 月 19 日
国内外の別：国内

名称：特許権
発明者：黒川英人，常木達也，白崎義則，安
田勇，森永正彦，湯川宏，南部智憲，
松本佳久

権利者：東京瓦斯（株），国立大学法人名古屋
大学

種類：特許出願
番号：特願 2008-072607
出願年月日：平成 20 年 3 月 19 日
国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.oita-ct.ac.jp/kikai/matumoto/sub7.html>

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：4 0 2 1 9 5 2 2

(2)研究分担者

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：5 0 2 9 3 6 7 6
南部 智憲 (NAMBU TOMONORI)
鈴鹿工業高等専門学校・材料工学科・講師
研究者番号：1 0 2 7 0 2 7 4

(3)連携研究者

なし