

機関番号：54101

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20560661

研究課題名(和文) Nb-W系水素透過膜合金の機能設計  
—長期間水素透過における耐久性向上にむけて—研究課題名(英文) Design of Nb-W Hydrogen Permeable Alloy Membranes  
— Toward improving the durability of long-term hydrogen permeation —

研究代表者

南部 智憲 (NAMBU Tomonori)

鈴鹿工業高等専門学校・材料工学科・准教授

研究者番号：10270274

研究成果の概要(和文)：

Nb-W系水素透過合金の機械的性質、水素化特性および水素透過能に及ぼす合金効果を調査し、得られた結果より、耐久性向上に向けたNb-W系合金の設計指針を確立した。実験結果より、NbへのMo添加は固溶水素量の抑制効果が大きく、W添加は加工硬化したNb合金の軟化温度を向上させることが明らかとなった。さらに、NbにWとMoとを共添加することによって、加工性を維持しつつ、耐熱性および耐水素脆性に優れ、かつ高い水素透過能を発揮することがわかった。一方、Nb膜とPd触媒層との間に酸化物層を形成することによって、Pd触媒層とNb膜との相互拡散反応が防止され、水素透過能の耐久性が向上することが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：

The alloying effects on the mechanical property, the hydriding property and the hydrogen permeability of Nb-W alloy membrane are investigated to propose the concept for alloy design to improve the durability. From the experimental results, it is clear that the amount of hydrogen solubility for niobium decrease with adding the molybdenum. The softening temperature of niobium based alloy is increased by adding the tungsten. The excellent heat resistance, high workability and high hydrogen permeability can be obtained by adding tungsten with molybdenum into niobium. On the other hand, the durability of Nb membrane can be improved by forming the oxide layer between Pd catalytic layer and Nb, because the oxide layer block the diffusion reaction between them.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

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：

- (1) 水素透過膜、(2) 耐水素脆性、(3) 水素透過能、(4) ニオブ、(5) 固溶水素濃度  
(6) 合金効果、(7) 合金設計

1. 研究開始当初の背景

水素エネルギー社会への転換に向けて、水素透過膜を用いた高純度水素精製技術を確

立することが重要である。Pd-Ag合金に代表される水素透過膜合金は、水素のみを選択的に透過するため、7N(99.99999%)以上の超高

純度水素を容易に得ることができる。しかし将来の水素の需要を確保するためには、その精製速度は十分ではなく、また膜としての耐久性にも問題がある。厚さ数十ミクロンの水素透過膜は、高温で長時間にわたって水素圧力が負荷されるため、機能材料でありながら耐熱構造材料としての耐久特性も要求される。現在の開発目標は、既存のPd-Ag系合金の2倍以上の水素透過能と優れた耐水素脆性および10万時間の耐久性が求められている。

## 2. 研究の目的

申請者らは最近、ニオブ系水素透過膜合金を設計するための指針を提唱した。この設計指針に基づいて設計されたNb-W系合金がPdと比較して約10倍も高い水素透過係数を発揮することを見いだした。高融点金属で構成されたNb-W系合金は耐熱特性も期待され、高温水素雰囲気下での耐久性向上の観点からも有望な水素透過合金である。

本研究では、Nb-W系合金の耐水素脆性、加工性、耐久性等の物性に及ぼす合金効果を明らかにし、高温水素中での長期耐久性を向上させるための設計指針を構築することを目的とした。特に、組織の安定性を考慮して固溶体単相合金に着目し、Nb-W系合金の物性に及ぼすMoの添加効果を詳しく調査した。

## 3. 研究の方法

Nb-W-Mo系合金をアーク溶解し、得られた合金の水素圧力-組成-等温線(PCT測定)、加工・熱処理による硬度の変化、水素中その場スモールパンチ(SP)試験および水素透過試験を行った。得られた実験結果より、水素脆性を起こすことなく、高い水素透過能が得られる水素圧力条件、温度条件、および最適な合金組成について検討した。

一方、非パラジウム系水素透過合金では、膜表面にPd触媒層をコーティングする必要があり、母材合金膜とPd触媒層との相互拡散反応が長期耐久性に大きな影響を及ぼす。そこで、Nb合金とPd触媒との相互拡散反応を防止する目的で、中間層としてNb酸化物層を形成し、その効果を調査した。

## 4. 研究成果

### (1) PCT 曲線

Nb-W-Mo系合金のPCT曲線を図1に示す。図中の合金組成を表す数値はいずれもモル濃度で示している。NbにWやMoを添加することによってPCT曲線は低水素濃度側へとシフトし、水素を溶解しにくくなっていることがわかる。WおよびMoを5mol%添加した合金のPCT曲線はほぼ重なっているが、10mol%添加した場合にはWよりもMoの方がより低水素濃度側へとシフトしている。これは、Wと比較してMoの方が固溶水素量の抑制効果が

大きいことを表している。

これまでの研究により、固溶水素濃度 $H/M=0.2$ 以下の水素圧力条件下では、Nb合金は水素脆性破壊しない。Nb-10mol%W合金では、0.1 MPaの水素圧力を負荷すると $H/M=0.2$ 以上の水素を固溶し、水素脆性破壊を生じる恐れがある。しかしながら、Moを共添加したNb-5mol%W-5mol%Moでは、0.1 MPaの水素圧力条件下で $H/M=0.2$ まで固溶水素濃度が抑えられており、水素脆性破壊を回避できる。

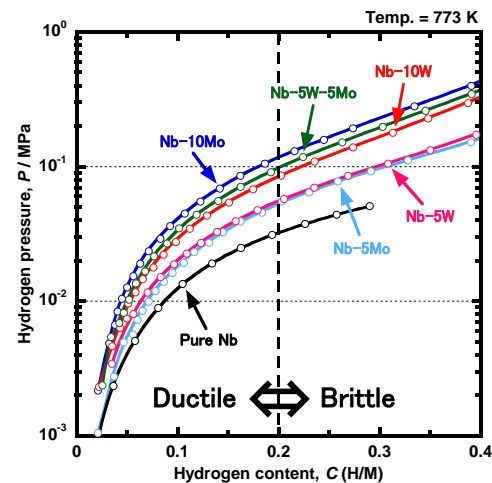


図1 Nb-W-Mo系合金のPCT曲線

### (2) ビッカース硬度測定

アーク溶解インゴットを50%まで冷間圧延後、773 K~1373 Kのアルゴン雰囲気中で1時間熱処理した試料のビッカース硬度の変化を図2に示す。なお、Nb-10mol%WおよびNb-10mol%Mo合金は圧延加工性が極めて乏しく、数%の加工率で割れが生じた。

図2より、いずれの合金も50%冷間圧延によってas cast材よりもビッカース硬度が50程度上昇しており、合金組成に関わらず加工硬化率は似通っている。NbおよびNb-5mol%Mo合金では、熱処理温度が773 Kを超えると軟化が開始しており、Mo添加はNbの回復・再結晶化温度にほとんど影響を及ぼしていない。Nb-5mol%W合金では、軟化温度が973 Kまで上昇している。WとMoとを共添加したNb-5mol%W-5mol%Mo合金では、固溶強化によってビッカース硬度が約200まで上昇し、さらに加工硬化によって約250まで上昇している。また、軟化温度も973 Kと高く、973 K程度の実用的な水素透過温度条件下で高い膜強度を維持できる。

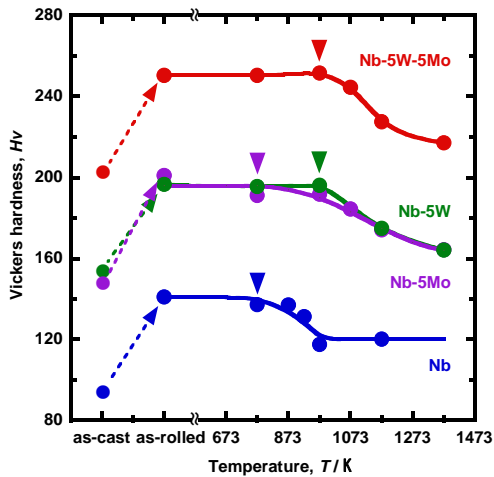


図2 熱処理によるビッカース硬度の変化

(3) SP 試験

Nb-5mol%W-5mol%Mo 合金について、773K、0.01 MPa および 0.1 MPa の水素雰囲気中での SP 試験によって得られた荷重-変位曲線を図3に示す。比較のために、Nb-5mol%W の773Kでの結果およびNbの673Kでの結果も同図中に示す。0.01 MPaでは、最大荷重、変位ともにNb-5mol%W-5mol%Mo合金が最も大きな値を示しており、水素雰囲気中での機械的性質に優れていることがわかる。また、0.1MPaの水素雰囲気中では破断荷重、最大変位ともに減少しているものの塑性域で破断しており、高い水素圧力下でも優れた耐水素脆性を示すことが明らかとなった。

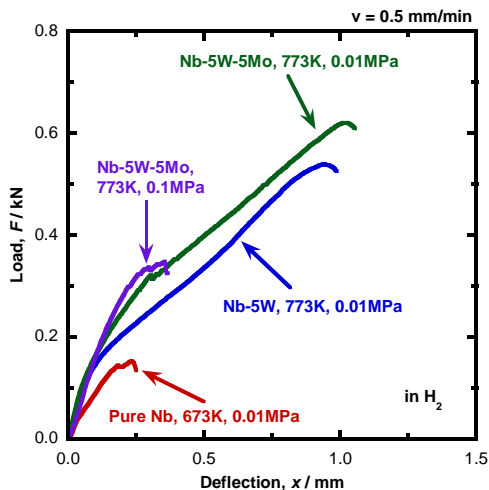


図3 SP試験で得られた荷重-変位曲線

図3に示した荷重-変位曲線の面積を積分しSP吸収エネルギーを見積もった結果を図4に示す。Nbと比較して、Nb-5mol%W合金では約20倍、Nb-5mol%W-5mol%Mo合金では約25倍のSP吸収エネルギーを示している。このように破壊に至る吸収エネルギーの観点か

らも、Nb-5mol%W-5mol%Mo合金はNb-5mol%W合金よりも耐水素脆性が改善されていることがわかる。

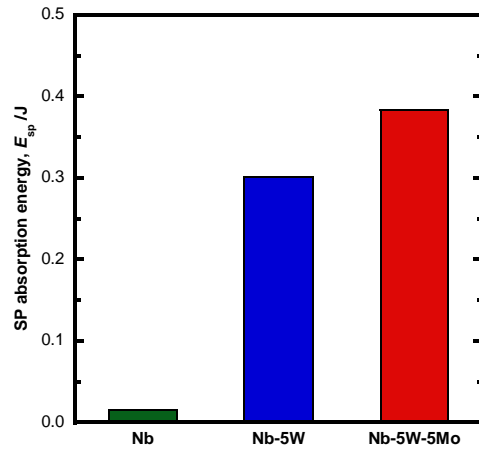


図4 SP吸収エネルギーの比較

(4) 水素透過試験

773 K、一次側 0.1 MPa、二次側 0.01 MPaの水素圧力条件下でNb-5mol%W-5mol%Mo合金の水素透過試験を行い、得られた水素透過速度を図5に示す。比較のために、Pd-26mol%Ag合金(0.26/0.06 MPa)およびNb-5mol%W合金(0.05/0.01 MPa)の結果も同図中に示す。なお、括弧内の数値は(一次圧/二次圧 MPa)である。また図1に示したPCT曲線より、水素脆性破壊を示さないH/M=0.2での水素圧力は、Nb-5mol%W-5mol%Mo合金では0.1 MPa、Nb-5mol%W合金では0.05 MPaであることから、それぞれの一次側水素圧力を決定した。図に示すようにNb-5mol%W-5mol%Mo合金の水素透過速度は、既存のPd-Ag合金と比較して5倍以上の高い値を示している。

水素透過試験後に試料を真空中に排気し、室温まで冷却して取り出したNb-5mol%W-5mol%Mo合金膜試料の外観写真を図6に示す。水素脆化による割れは見受けられず、健全な状態が維持されている。純Nbでは、水素透過試験後の真空排気によって膜試料中から水素が放出される際、急激な収縮が生じるために膜試料が激しく破壊することなく膜試料を取り出せることもNb-5mol%W-5mol%Mo合金の特筆すべき特徴の一つである。

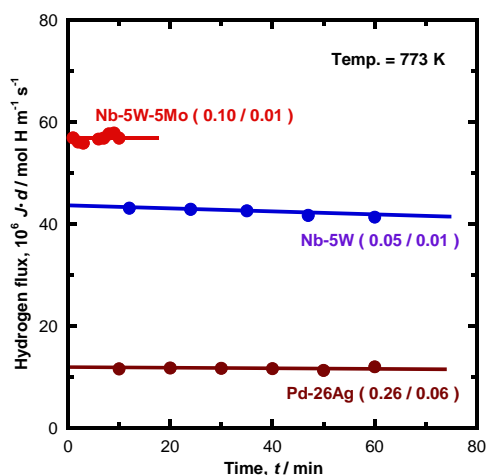


図 5 Nb-W-Mo 系合金の水素透過速度



図 6 水素透過試験後の Nb-5mol%W-5mol%Mo 合金膜試料の外観写真

Nb 膜表面を  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  硫酸水溶液中で陽極酸化させた後に Pd をイオンコーティングした膜試料を用いて、673 K、一次側 0.06 MPa、二次側 0.01 MPa の条件下で水素透過試験した結果を図 7 に示す。試験開始後 20 時間が経過するまでは水素透過速度が徐々に増大して最大の水素透過速度を示した後、40 時間が経過するまでやや水素透過速度が低下している。その後、140 時間が経過するまで約  $25 \text{ mol H m}^{-1} \text{ s}^{-1}$  の高い水素透過速度が維持されている。陽極酸化処理をしない場合には、わずか数時間で水素透過速度がほぼゼロにまで低下することがある。これは Pd 触媒層と Nb との相互拡散によって表面の触媒効果が失われるためであると理解されている。この実験結果より、陽極酸化皮膜が Pd/Nb 間の拡散反応を抑制し、水素透過能が維持できると理解できる。また従来、金属酸化物は水素を透過せず、表面酸化皮膜を除去した後に Pd 触媒層をコーティングする必要があると理解されている。この実験結果は、金属酸化皮膜が水素を透過しないという常識を覆す結果であり、むしろ Nb 系水素透過合金膜

の長期耐久性に酸化皮膜が有効に機能することを表している。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 19 件)

- ① Y. Awakura, H. Yukawa, T. Nambu, Y. Matsumoto and M. Morinaga, Hydrogen Solubility and Permeability of Nb-W-Mo Alloy Membrane, Journal of Alloys and Compounds, 509 (2011), pp. S877-S880, 査読有.
- ② H. Yukawa, T. Nambu, Y. Matsumoto, M. Morinaga, V-W Alloy Membranes for Hydrogen Purification, Journal of Alloys and Compounds, 509 (2011), pp. S881-S884, 査読有.
- ③ Y. Matsumoto, H. Yukawa and T. Nambu, Quantitative Evaluation of Hydrogen Embrittlement of Metal Membrane Detected by in-situ Small Punch Test under Hydrogen Permeation, Metallurgical Journal, LXIII (2010), pp. 74-78, 査読有.
- ④ H. Yukawa, M. Morinaga, T. Nambu and Y. Matsumoto, A new concept for alloy design of Nb-based hydrogen permeable alloys with high hydrogen permeability and strong resistance to hydrogen embrittlement, Materials Science Forum, 654-656 (2010), pp. 2827-2830, 査読有.
- ⑤ H. Yukawa, T. Nambu, Y. Matsumoto, M. Morinaga, In-situ analysis of hydrogen mobility during hydrogen permeation through Nb-based hydrogen permeable membranes, Defect and Diffusion Forum, 312-315 (2010), pp. 506-512, 査読有.
- ⑥ H. Yukawa, G. X. Zhang, M. Morinaga, T. Nambu, and Y. Matsumoto, Alloying Effects on the Hydrogen Diffusivity during Hydrogen Permeation through Nb-based Hydrogen Permeable Membranes, Defect and Diffusion Forum, 297-301 (2010), pp 1091-1096, 査読有.
- ⑦ G. X. Zhang, H. Yukawa, T. Nambu, Y. Matsumoto, M. Morinaga, Alloying effects of Ru and W on hydrogen diffusivity during hydrogen permeation through Nb-based hydrogen permeable membranes, International Journal of Hydrogen Energy, 35 (2010) pp. 1245-1249, 査読有.
- ⑧ N. Watanabe, H. Yukawa, T. Nambu, Y. Matsumoto, G. X. Zhang and M. Morinaga, Alloying effects of Ru and W on the resistance to hydrogen embrittlement

and hydrogen permeability of niobium, Journal of Alloys and Compounds, 477 (2009), pp. 851-854, 査読有.

- ⑨ H. Yukawa, G. X. Zhang, N. Watanabe, M. Morinaga, T. Nambu and Y. Matsumoto, Analysis of hydrogen diffusion coefficient during hydrogen permeation through niobium and its alloys, Journal of Alloys and Compounds, 476 (2009), pp. 102-106, 査読有.
- ⑩ 渡邊直, 湯川宏, 南部智憲, 松本佳久, 張国興, 森永正彦, 水素透過膜用 Nb-W-Ta 合金の水素雰囲気中における機械的性質と水素透過能, 日本金属学会誌, 73 (2009), pp. 742-746, 査読有.
- ⑪ 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 (2009) pp 225-230, 査読有.
- ⑫ 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, 33 (2008), pp. 4419-4423, 査読有.
- ⑬ H. Yukawa, T. Nambu, Y. Matsumoto, N. Watanabe, G. X. Zhang and M. Morinaga, Alloy Design of Nb-Based Hydrogen Permeable Membrane with Strong Resistance to Hydrogen Embrittlement, Material Transactions, 49 (2008), pp. 2202-2207, 査読有.

[学会発表] (計 25 件)

- ① 南部智憲, 松本佳久, 湯川宏, Nb-5mol%W-5mol%Mo 合金の高周波電磁浮遊溶解, 日本金属学会, (2011. 3. 26), 東京都市大学.
- ② 南部智憲, 膜分離型水素製造システムへの搭載に向けた高機能水素透過合金膜の設計開発, 第 7 回国際水素・燃料電池展 FC-EXPO2-11, (2011. 3. 3), 東京国際展示場.
- ③ 嶋一成, 南部智憲, 湯川宏, 松本佳久, ニオブおよびバナジウム膜の水素透過試験による水素易動度の定量, 日本金属学会, (2010. 9. 26), 北海道大学.
- ④ 南部智憲, 松本佳久, 湯川宏, 明石隆文, 後藤貴志, ニオブおよびバナジウム膜表面へのパラジウム電解めっき, 日本金属学会, (2010. 9. 26), 北海道

大学.

- ⑤ 栗倉康孝, 和田巧, 湯川宏, 南部智憲, 松本佳久, Nb-W 合金の水素透過能に及ぼす圧延加工と熱処理の影響, 日本金属学会, (2010. 9. 26), 北海道大学.
- ⑥ 大西宏幸, 松本佳久, 南部智憲, 湯川宏, 純ニオブ膜の水素透過流束に及ぼす表面状態の影響, 日本金属学会, (2010. 9. 26), 北海道大学.
- ⑦ 奥村翔吾, 南部智憲, 松本佳久, 湯川宏, 水素の化学ポテンシャルに基づくニオブ系水素透過合金の設計指針, 日本金属学会, (2010. 9. 26), 北海道大学.
- ⑧ 南部智憲, 湯川宏, 森永正彦, 松本佳久, ニオブの水素透過能と水素の化学ポテンシャル, 日本金属学会, (2010. 3. 30), 筑波大学.
- ⑨ 奥村翔吾, 南部智憲, 湯川宏, 森永正彦, 松本佳久, 金属系水素透過膜の水素透過速度と水素の化学ポテンシャル, 日本金属学会, (2010. 3. 30), 筑波大学.
- ⑩ 南部智憲, 湯川宏, 張国興, 森永正彦, 松本佳久, Nb-W 合金の水素化特性と水素透過能に及ぼす Mo の添加効果, 日本金属学会, (2009. 9. 16), 京都大学.
- ⑪ 嶋一成, 南部智憲, 松本佳久, 湯川宏, 張国興, 森永正彦, 低水素圧力条件に特化したニオブ系水素透過膜合金の設計方法, 日本金属学会, (2009. 9. 16), 京都大学.
- ⑫ 嶋一成, 浅井歩, 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. 3. 29), 東京工業大学.

[産業財産権]

○出願状況 (計 12 件)

名称: 水素分離膜, その製造方法及び水素製造装置

発明者: 黒川英人, 森永正彦, 湯川宏,  
南部智憲, 松本佳久

権利者: 東京瓦斯(株), 名古屋大学, 高専機構

種類: 特許

番号: 特願 2011-084665

出願年月日: 2011 年 4 月 6 日

国内外の別: 国内

名称: 水素分離方法及び装置

発明者: 黒川英人, 森永正彦, 湯川宏,  
南部智憲, 松本佳久

権利者: 東京瓦斯(株), 名古屋大学, 高専機構

種類: 特許

番号: 特願 2010-213773

取得年月日: 2010 年 9 月 24 日

国内外の別：国内

名称：水素分離膜

発明者：黒川英人，森永正彦，湯川宏久，南部智憲，松本佳

権利者：東京瓦斯㈱，名古屋大学，高専機構  
種類：特許

番号：特願 2010-213772

取得年月日：2010年9月24日

国内外の別：国内

名称：水素分離膜および水素分離法

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㈱，名古屋大学，高専機構  
種類：特許

番号：PCT/JP2010/065788

取得年月日：2010年9月14日

国内外の別：国際特許

名称：水素透過速度の推定方法，水素製造装置およびその運転方法

発明者：黒川英人，森永正彦，湯川宏，南部智憲，松本佳久

権利者：東京瓦斯㈱，名古屋大学，高専機構  
種類：特許

番号：特願 2010-172964

取得年月日：2010年7月30日

国内外の別：国内

名称：5A族金属系水素分離膜を用いた水素分離システム

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㈱，名古屋大学，高専機構  
種類：特許

番号：特願 2010-007613

取得年月日：2010年1月16日

国内外の別：国内

名称：2段式水素分離型改質器

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㈱，名古屋大学，高専機構  
種類：特許

番号：特願 2010-007516

取得年月日：2010年1月15日

国内外の別：国内

名称：Nb膜，周期律表5A族金属合金膜を使用した水素分離システム

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㈱，名古屋大学，高専機構  
種類：特許

番号：特願 2010-007428

取得年月日：2010年1月15日

国内外の別：国内

名称：V-W系合金膜からなる水素分離膜及び水素分離法

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㈱，名古屋大学，高専機構  
種類：特許

番号：特願 2009-212550

取得年月日：2009年9月14日

国内外の別：国内

名称：Nb-W-Mo系合金膜からなる水素分離膜及び水素分離法

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㈱，名古屋大学，高専機構  
種類：特許

番号：特願 2009-212357

取得年月日：2009年9月14日

国内外の別：国内

名称：Nb膜を使用した水素分離システム

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㈱，名古屋大学，高専機構  
種類：特許

番号：特願 2009-62146

取得年月日：2009年3月14日

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.suzuka-ct.ac.jp/mse/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

南部 智憲 (NAMBU Tomonori)

鈴鹿工業高等専門学校・材料工学科・准教授  
研究者番号：10270274

(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：50293676

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