

水素透過膜用ニオブ合金の評価と設計

Evaluation and Design of Niobium-based Alloys
for Hydrogen Permeable Membrane

2009 年

渡 邊 直

Naoshi WATANABE

目 次

第 1 章 序 論	1
1.1 高純度水素ガスの製造における水素透過膜法の意義	1
1.2 水素透過膜の種類	2
1.3 金属水素透過膜における水素透過反応のメカニズム	3
1.4 水素透過膜用金属材料の研究開発の背景	4
1.5 水素雰囲気中でのニオブの固溶水素濃度と機械的性質の関係	6
1.6 本研究の目的および本論文の構成	8
【第 1 章の参考文献】	9
第 2 章 ニオブ合金の水素溶解特性	12
2.1 緒 言	12
2.2 実験方法	13
2.2.1 試 料	13
2.2.2 水素圧力-組成-等温線 (PCT 曲線) 測定	14
2.3 結 果	15
2.3.1 ニオブ合金の水素圧力-組成-等温線 (PCT 曲線)	15
2.3.2 ニオブ合金の水素溶解特性に及ぼす温度の影響	16
2.4 考 察	16
2.4.1 合金元素の添加による水素脆化の回避	16
2.4.2 適切な水素圧力および温度条件の検討	17
2.5 小 括	17
【第 2 章の参考文献】	17

第3章 水素雰囲気中でのニオブ合金の機械的性質	19
3.1 緒言	19
3.2 その場スモールパンチ (SP) 破壊試験	19
3.3 実験方法	21
3.3.1 試料	21
3.3.2 その場スモールパンチ(SP)破壊試験の条件と固溶水素濃度 ...	21
3.4 結果	22
3.4.1 ニオブ合金の機械的性質	22
3.4.2 水素雰囲気中でのニオブ合金の荷重－変位曲線	23
3.4.3 SP 吸収エネルギーによる水素脆性の定量評価	24
3.4.4 水素雰囲気中でのニオブ合金の破壊形態と破断面	26
3.5 考察	28
3.5.1 ニオブ合金の加工性	28
3.5.2 ニオブ合金の固溶水素濃度と水素雰囲気中での機械的性質 ...	29
3.6 小括	30
【第3章の参考文献】	30
第4章 ニオブ合金の水素透過能	32
4.1 緒言	32
4.2 水素透過試験と水素透過能の評価方法	33
4.3 水素透過中その場での水素の拡散係数の解析方法	36
4.4 高い水素透過能を得るための方法	38
4.5 実験方法	39
4.5.1 試料	39
4.5.2 水素透過試験の条件と水素濃度差	40
4.6 結果	42

4.6.1	ニオブ合金の水素透過能	42
4.6.2	ニオブ合金の水素透過中その場の水素の拡散係数	43
4.6.3	水素透過試験後の膜試料の外観	47
4.7	考 察	49
4.7.1	水素濃度差の重要性	49
4.7.2	ニオブの水素の拡散係数に及ぼす合金元素の添加効果	49
4.8	小 括	50
	【第4章の参考文献】	50
第5章	水素透過膜用ニオブ合金の設計	52
5.1	緒 言	52
5.2	定量評価の重要性	52
5.3	水素透過膜用ニオブ合金の設計の考え方	53
5.4	パラジウム皮膜の安定性	55
5.5	水素透過膜用パラジウム合金の支持体としての利用	56
5.6	小 括	56
	【第5章の参考文献】	57
第6章	総括	58
	本研究に関係した論文のリストおよび関連する章	61
I	学会誌等	61
II	国際会議	62
III	その他	64
	謝辞	66

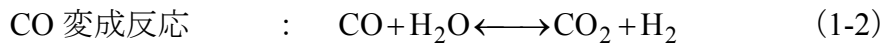
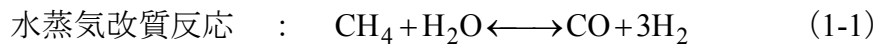
第 1 章 序 論

1.1 高純度水素ガスの製造における水素透過膜法の意義

近年、民生用および工業用として、水素ガスが広く利用されるようになってきている。民生用では、環境負荷物質を排出しないクリーンエネルギーとして、燃料電池自動車や家庭用燃料電池型コージェネレーションシステム等の分野で水素ガスが使われつつある[1]。低温作動用の固体高分子型燃料電池では、一酸化炭素等の不純物ガスによって負極触媒が被毒されてしまうため、より高純度の水素ガスが必要とされている。工業用では、1957年に気相エピタキシャル成長法[2]が報告されて以来、Si ウェーハ半導体材料の結晶成長や加工におけるキャリアガスとして水素ガスが使われている。ここでは、不純物の混入によって半導体特性が低下しないように、99.999999%以上の高純度水素ガスが使用されている。また、アンモニアやメタノール等の薬品の製造においても、原料として高純度水素が必要とされている。

主な高純度水素ガスの製造方法としては、電氣的または熱化学的に水を分解する方法[3]と、水蒸気を用いて炭化水素やアルコール等の有機系燃料を改質する方法[4]とがある。水分解法の場合は、高い電気エネルギーや熱エネルギーを必要とするため、製造コストが高くなることが難点である。特に熱化学分解法では、数多くの発熱および吸熱反応段階を経なければならず、それぞれの段階で 373K~1273K もの幅広い反応温度を必要とすることから、効率が悪い。一方、水蒸気改質法の場合は、反応プロセスがシンプルであるうえに、必要とする温度が 773K 程度で済むため、比較的低いコストで効率良く水素を生成することが可能である。さらに、水蒸気改質反応で生成した一酸化炭素を利用して、CO 変成反応による水素の生成が可能である。以下に、メタンを主成分とする都市ガスを用いた場合の反応式を例と

して示す。



しかしながら、不純物ガスが水素ガスと混合した状態で生成するため、製造工程とは別に水素ガスのみを精製する行程が必要となる。現在、実用レベルの精製処理速度で 99.999999% 以上の高純度の水素ガスを精製できる方法は、水素透過膜法[4]のみである。水素透過膜とは、水素を含む混合ガス中から水素のみを選択的に取り出すことのできる、いわばフィルターのはたらきをする膜のことである。適切な水素圧力差および温度条件を水素透過膜に負荷するだけで、簡便かつ効率的に大量の水素ガスを精製できる点が特徴である。将来、水素エネルギー社会が実現されれば、高純度水素ガスの需要が飛躍的に高まることが予想されるため、水素透過膜法は水素精製プロセスの中核を担う重要な技術のひとつとして期待されている。

1.2 水素透過膜の種類

主な水素透過膜材料として、セラミック系、高分子系および金属系に大別することができる。

セラミック系の場合は、多孔質のバイコールガラスやゼオライト等を支持体として、孔壁にシリカのフィルムを被覆した材料が広く研究されている[5-7]。細孔に対する、水素分子とそれ以外の分子との透過性の差を利用した、いわば分子ふるいの効果によって水素ガスを分離・精製する。しかし、孔の微細化によって水素の選択性を上げると水素透過速度が低下してしまうため、大量の水素ガスの高純度化には不向きである。

高分子系の場合は、製造コストが極めて安価であるものの、耐熱性に乏しいこと

が欠点である。そのため、水蒸気改質によって生成した 773K 程度の水素を一旦冷却してから精製を行わなければならない。また、セラミック系と同様に、水素の選択性を向上させると水素透過速度が低下してしまう。

金属系の場合は、膜表面での水素分子の解離、膜中への水素原子の溶解、膜中での水素原子の拡散といったプロセスによって水素のみが膜中を透過する。水素以外の不純物分子はこれらのプロセスを経ることができないため、原理的に限りなく 100%に近い高純度の水素ガスを得ることができる。

1.3 金属水素透過膜における水素透過反応のメカニズム

金属水素透過膜に水素圧力差および温度条件を負荷した場合の、水素透過反応のメカニズムを Fig.1-1 および以下に示す。

- (1) 金属膜の高水素圧力側（混合ガス側）表面に水素分子が吸着する。
- (2) パラジウム等の触媒能により水素原子への解離反応が起こる。この反応は吸熱反応であるため加熱する必要がある。
- (3) 金属格子内への水素原子の溶解反応が起こる。この反応は発熱反応である。また、一般的に金属が水素化物を形成すると脆くなってしまうため、水素が固溶状態となるような高い温度が必要となる。

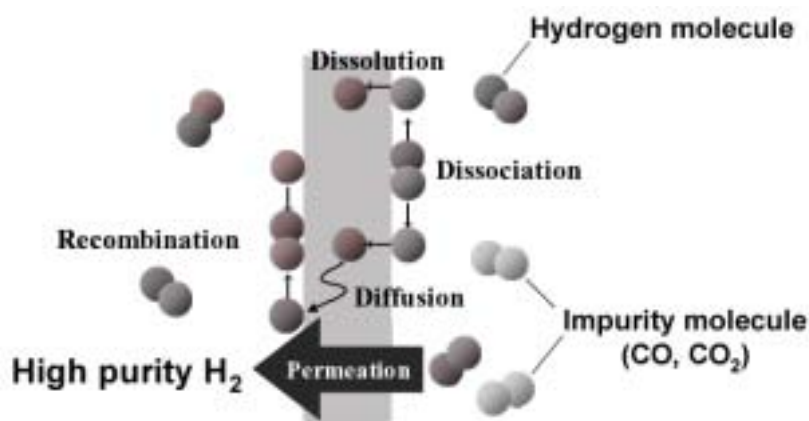


Fig. 1-1 Schematic illustration showing hydrogen permeable metal membrane.

- (4) 固溶水素の濃度勾配を駆動力として、水素原子が金属格子内を拡散する。
- (5) 金属膜の低水素圧力側（精製ガス側）表面において、パラジウム等の触媒能により水素原子の再結合反応が起こる。
- (6) 水素分子として脱離する。

1.4 水素透過膜用金属材料の研究開発の背景

実用的な水素透過膜用金属材料として、一般的にパラジウムあるいはパラジウム系合金が用いられている[8, 9]が、パラジウムは高価な貴金属であるうえに価格変動が激しいことから、材料コストが高くなることが問題となっている。また、水素透過能や高温耐久性が比較的低いことから、新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）では、開発目標として純パラジウムの2倍の水素透過能と10万時間の耐久性とを有する、新規の水素透過膜用金属材料の開発プロジェクトが進められている。最近では、環境負荷物質の排出量の削減を目指す動きが世界中で活発化しており、国内だけでなく海外においてもクリーンな水素エネルギーが注目されているため、安価で高い水素透過能と耐久性とを兼ね備えた新しい水素透過膜用金属材料の開発が強く望まれている。

新規の水素透過膜用金属材料の研究開発における国内外の動向をうかがうと、パラジウムやパラジウム系合金だけでなく、それ以外の種々の金属および合金系についても数多く研究が進められていることがわかる。その概要を以下に示す。

一般に、面心立方（fcc）構造を有するパラジウムおよびパラジウム合金と比べて、体心立方（bcc）系金属の方が水素の拡散のための活性化エネルギーが小さく、拡散係数も大きいことがよく知られている[10]。さらに、bcc金属の中でも5族金属は水素溶解度も大きいことから、高い水素透過能を示すことが知られている。

金属の水素透過能は、一般的に水素透過係数 ϕ という材料固有の値を用いて評価

されることが慣例となっている。これは、金属中での水素の拡散係数 D と、ジューベルツの法則[11]より求められる金属中へ固溶する水素の溶解度係数 K との積 ($\phi = D \cdot K$) によって与えられる。ただし、第4章の4.2節において詳細に述べるが、水素透過係数による適切な水素透過能の評価は、水素溶解特性がジューベルツの法則に従っている場合にのみ限られる。

Steward は、高固溶水素濃度状態の場合に水素溶解特性がジューベルツ則から外れることを注意すべきであるとしたうえで、

純金属、鉄合金、ニッケル合金およびガラス材料中の水素の拡散係数と溶解度係数を系統的に調べ、それぞれの水素透過係数を温度の関数として算出した[12]。例えば、種々の純金属における水素透過係数の温度依存性を Fig. 1-2 に示す。この図より、5族に属するバナジウム、ニオブおよびタンタルの水素透過係数は、他の金属と比べて格段に高いことがわかる。また、Buxbaum と Hsu の報告により、ジルコニウムも高い水素透過係数を示すことが報告されている[13]。このため、これらの金属は水素透過膜材料への応用が期待されている。

しかしながら、上記のいずれの金属も多量の水素を固溶しやすいため、水素脆化を起こして著しく劣化してしまう。したがって、実用的な水素透過膜の使用環境に耐えることができない。このため、合金化によって固溶水素量を抑制したり、水素脆化を緩和するような第2相を導入したりすることにより、耐水素脆性を改善する試みが一般的に行われている。最近では、V-Ni 系合金、ジルコニウム系アモルファス合金、Nb-Ti-Ni 系や Nb-Ti-Co 系の複相合金などが開発されている[14-21]。

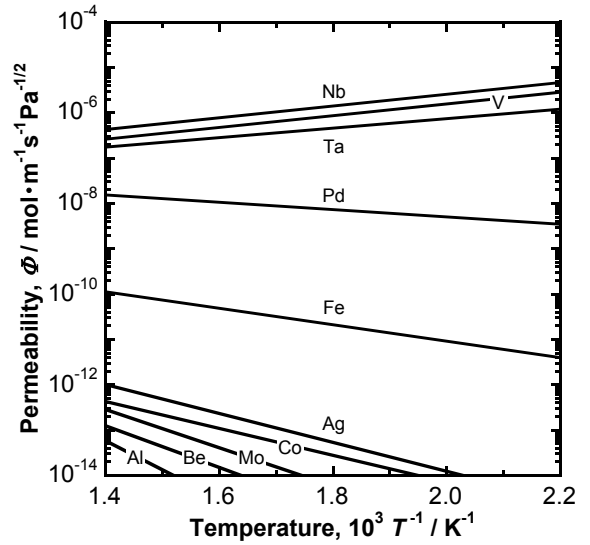


Fig. 1-2 Hydrogen permeability of pure metals estimated from hydrogen diffusion coefficient and hydrogen solubility in metal [12].

1.5 水素雰囲気中のニオブの固溶水素濃度と機械的性質の関係

純ニオブは、Steward による水素透過係数が最も高く、かつ 5 族金属の中で最も安価であり、加工性にたいへん富むことから、新規水素透過膜材料の主成分として興味深い金属である。しかしながら、純ニオブも多量の水素を固溶しやすく、水素脆化を起こすことが問題となっている。

これまでに、Gahr と Birnbaum によって水素雰囲気中、高温での純ニオブの延性-脆性遷移水素濃度境界が報告されている[22]。しかしながら、純ニオブ膜の表面にパラジウム皮膜を施した場合は、彼らが示した境界よりも低い固溶水素濃度で脆性破壊が起こることが知られている。純ニオブは水素分子の解離能が低く、表面の酸化皮膜が水素を透過させにくくするため、水素分子を解離しやすくするための表面触媒および純ニオブの酸化を防ぐための保護膜として、純ニオブの表面にパラジウム皮膜を施す必要がある。そこで、Nambu らのグループは、その場スモールパンチ (SP) 破壊試験装置を用いることにより、水素雰囲気中その場において、パラジウム皮膜を施した純ニオブ膜試料の機械的性質を定量的に調べた[23]。その場 SP 破壊試験および装置の詳細は第 3 章の 3.2 節で述べるとして、ここでは得られた純ニオブ膜の延性-脆性遷移水素濃度境界について説明する。

SP 試験を行い、膜状試料が破壊に至るまでに吸収したエネルギーを SP 吸収エネルギーとして定義することによって、パラジウム被覆純ニオブ膜の水素脆性を定量的に評価した。Fig.1-3 に、温

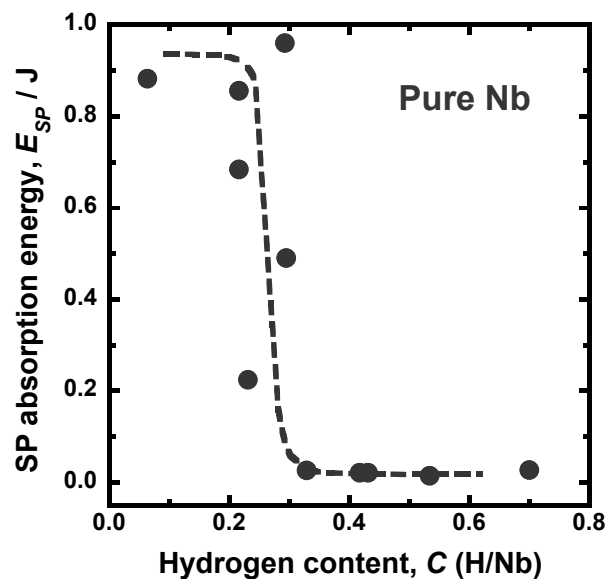


Fig. 1-3 Correlation between dissolved hydrogen content and SP absorption energy of Pd-coated pure niobium.

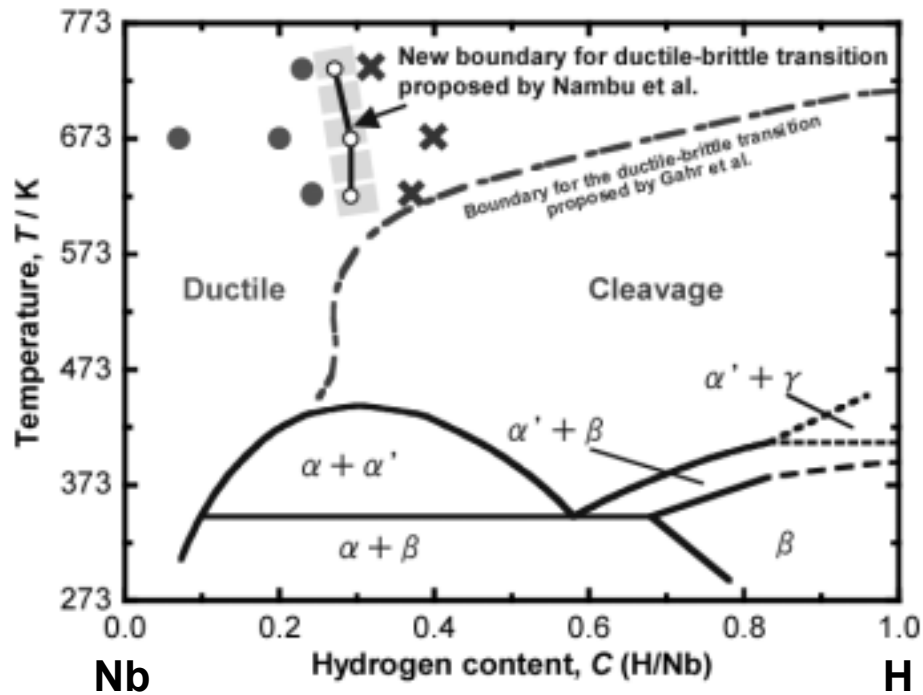


Fig. 1-4 New boundary for the ductile-brittle transition drawn in the Nb-H phase diagram [22, 23].

度 573K~733K でのパラジウム被覆純ニオブ膜の固溶水素濃度と SP 吸収エネルギーとの間の関係を示す。固溶水素濃度 $H/Nb=0.25$ を境界として、これより固溶水素濃度が高い領域では純ニオブ膜は脆性的に破壊し、SP 吸収エネルギーが著しく低下している。一方で、この境界より固溶水素濃度が低い領域では純ニオブ膜は延性的に破壊し、脆性破壊領域と比べて高い SP 吸収エネルギーを示した。ここで、Nb-H 二元系状態図上に純ニオブの延性-脆性遷移水素濃度境界をプロットしたものを Fig.1-4 に示す。比較のために、Gahr と Birnbaum によって報告された延性-脆性遷移水素濃度境界も併せて示す。パラジウム皮膜を施した純ニオブでは、Gahr と Birnbaum によって報告された境界線よりも低い水素濃度で延性から脆性へと遷移することがわかる。これは、表面触媒および酸化保護膜としてパラジウム皮膜を施したことにより、純ニオブ中に水素が固溶しやすくなったためであると考えられる。しかしながら、固溶水素濃度 H/Nb が 0.25 よりも抑制されれば、パラジウム皮膜を施した純ニオブであっても水素雰囲気中で延性を示すことが明らかになった。この結果は、ニオブの耐水素脆性の改善を検討するうえで重要な知見である。

以上のように、水素雰囲気中でのニオブの機械的性質を明らかにするうえで、ニオブ中の固溶水素濃度を正しく評価しておくことはたいへん重要である。

1.6 本研究の目的および本論文の構成

水素透過膜用ニオブ合金の研究開発において、水素雰囲気中での水素溶解特性は基本的な知見であると考えられる。それにもかかわらず、ニオブ合金中の固溶水素量を正しく把握したうえで、水素雰囲気中でのニオブ合金の様々な特性を調べたという報告はこれまでにほとんどない。実際に、Steward が報告した種々の金属の水素透過係数は、低固溶水素濃度状態における水素溶解度係数および水素拡散係数の計算値によって見積もられた値であり、水素透過実験から定量的に評価した値ではない。また、ニオブは水素脆化によって破壊するので、実際に水素が透過しているその場で水素の拡散係数を見積もったという報告はこれまでにない。

そこで本研究では、種々のニオブ合金の水素溶解特性を正しく理解したうえで、水素雰囲気中その場という基礎的な立場で、ニオブ合金の機械的性質および水素透過能を定量的に評価することを目的とした。まず、実用的な水素透過温度において水素圧力—組成—等温線（PCT 曲線）を測定し、ニオブ合金の水素溶解特性を明らかにした。次に、真空中および水素雰囲気中その場でスモールパンチ（SP）破壊試験を行い、ニオブ合金の機械的性質を定量的に評価した。また、水素透過試験を行い、水素透過中のニオブ合金の水素透過能および水素の拡散係数を求めた。

上述した背景と目的の下に、本論文は 6 章から構成されている。以下に各章の内容の概略を示す。

第 1 章では、上述のように高純度水素ガスの製造における新しい水素透過膜用金属材料の開発の意義、国内外での研究状況および本研究の目的を述べている。

第 2 章では、ジーベルツ型 PCT 測定装置を用いて、気相法によりニオブ合金の

水素圧力－組成－等温線（PCT）測定を行い、合金元素の添加と固溶水素濃度、温度と固溶水素濃度の関係を明らかにする。得られた結果に基づいて、ニオブ合金膜に負荷する水素圧力および温度条件を検討する。

第3章では、真空中および水素雰囲気中その場でスモールパンチ（SP）破壊試験を行うことによって、ニオブ合金の機械的性質を定量的に調べた結果を述べる。また、SP破壊試験後のニオブ合金の破断面および破壊形態を調べた結果を述べる。

第4章では、まず本研究での水素透過能の評価方法を説明する。次に、ニオブの高い水素透過能を保持するための方法を検討する。つづいて、ニオブ合金の水素透過能および水素の拡散係数を調べた結果と、水素透過試験後の膜試料の外観について説明する。

第5章では、本研究で得られた結果に基づいて、高い水素透過能と耐水素脆性とを兼ね備えた水素透過膜用ニオブ合金の設計について検討する。

第6章では、本研究で得られた結果をまとめ、本論文の要約として総括を述べる。

【第1章の参考文献】

- [1] M. Hirata : Distributed Energy Systems & Fuel Cell Technologies, (CMC, Japan, 2001).
- [2] R. C. Sangster, E. F. Maverick and M. L. Croutch : J. Electrochem. Soc. 104 (1957) 317-319.
- [3] 大角泰章 : 新版 水素吸蔵合金 —その物性と応用—, (アグネ技術センター, 1999).
- [4] E. Akiba : Advanced Technologies and Materials for Hydrogen Energy, (CMC, Japan, 2005).
- [5] G. R. Gavalas, C. E. Megiris, S. W. Nam : Chem. Eng. Sci. 44 (1989) 1829-1835.
- [6] S. T. Oyama, D. Lee, S. Sugiyama, K. Fukui and Y. Iwasawa : J. Mater. Sci. 36 (2001)

5213-5217.

[7] M. Niwa, S. Kato, T. Hattori and Y. Murakami : J. Chem. Soc., Farad. Trans. 80 (1984) 3135-3145.

[8] M. Oertel, J. Schmitz, W. Weirich, D. Jendrysek-Neumann and R. Schulten : Chem. Eng. Technol. 10 (1987) 248-255.

[9] S. N. Paglieri and J. D. Way : Sep. Purif. Methods 31 (2002) 1-169.

[10] Y. Fukai and H. Sugimoto : Adv. Phys. 34 (1985) 263.

[11] A. Sieverts and G. Zaph : Z. Phys. Chem. 174 (1935) 359-364.

[12] S. A. Steward : Lawrence Livermore National Laboratory Reports, UCRL-53441, (1983).

[13] R. E. Buxbaum and P. C. Hsu : J. Nucl. Mater. 189 (1992) 183-192.

[14] M. Amano, M. Komaki and C. Nishimura : J. Less-Common Met. 172-174 (1991) 727-731.

[15] C. Nishimura, M. Komaki and M. Amano : Mater. Trans. JIM 32 (1991) 501-507.

[16] Y. Shimpo, H. Ohkouchi, M. Nishida, O. Kajita, S. Yamaura, H. Kimura and A. Inoue : Mater. Trans. 44 (2003) 1885-1890.

[17] S. Hara, K. Sasaki, N. Itoh, H. –M. Kimura, K. Asami and A. Inoue : J. Memb. Sci. 164 (2000) 289-294.

[18] K. Hashi, K. Ishikawa, T. Matsuda and K. Aoki : J. Alloy. Compd. 368 (2004) 215-220.

[19] W. Luo, K. Ishikawa and K. Aoki : J. Alloy. Compd. 407 (2006) 115-117.

[20] K. Hashi, K. Ishikawa, T. Matsuda and K. Aoki : J. Alloy. Compd. 425 (2006) 284-290.

[21] K. Ishikawa, S. Tokui and K. Aoki : Intermetallics, *in press*.

[22] S. Gahr and H. K. Birnbaum : Acta Metall. 26 (1978) 1781-1788.

[23] T. Nambu, K. Shimizu, Y. Matsumoto, R. Rong, N. Watanabe, H. Yukawa,

M. Morinaga and I. Yasuda : J. Alloy. Compd. 446-447 (2007) 588-592.

第 2 章 ニオブ合金の水素溶解特性

2.1 緒 言

第 1 章において、水素雰囲気中その場での機械的性質および水素透過能を明らかにするうえで、固溶水素濃度は重要な因子であることを述べた。また、純ニオブの固溶水素濃度が抑制されることにより、水素雰囲気中での純ニオブの機械的性質が改善されることを述べた。

ニオブの固溶水素濃度を抑制させるためには、水素との親和性が低い元素とニオブを合金化させることによって、ニオブの水素溶解度を低下させることがひとつの方法として考えられる。一方、これまでに種々の金属元素について水素の溶解熱が報告されている[1]。水素の溶解熱が正に大きい金属元素ほど、水素との親和性が低いことが知られている。したがって、ニオブよりも水素の溶解熱が正に大きい金属元素とニオブを合金化させることにより、ニオブの水素溶解度を低下できると考えられる。ただし、ニオブと合金化させるうえで、合金元素がニオブに対してある程度広い固溶限を有することが必要である。

そこで本研究では、合金元素として Pd、Ru および W を選択してニオブ合金を作製し、水素雰囲気中での水素溶解特性を定量的に評価した。

2.2 実験方法

2.2.1 試料

① Nb-Pd 合金

Nb : 99.96mass%、Pd : 99.9mass%、Zr : 99.9mass%を原料として、高純度アルゴン雰囲気中でアーク溶解を行い、Nb-Xmol%Pd (X=15, 19) 合金を作製した。Nb-Pd 二元系状態図より、いずれも固溶体単相合金である[2]。また、同様の方法で Nb-Xmol%Pd-ymol%Zr (X=5, 10, y=1) 合金も作製した。XRD 測定より、いずれも固溶体単相合金であることを確認している。Zr を添加した試料については、均質化を目的として、アーク溶解で得られたボタンインゴットを 1773K で 86.4 ks (24hrs) の焼鈍を行った。金属ニオブは酸化しやすいため、粒界に偏析した酸素によって粒界脆性破壊が引き起こされる傾向がある。この問題を解決するために、一般に耐熱材料として実用されるニオブ合金では、酸素のスキャベンジング効果を期待して、1mol%程度のジルコニウムが添加されている。そこで本研究においても、均質化処理を行う試料にはジルコニウムを添加した。

② Nb-Ru 合金

Nb : 99.96mass%、Ru : 99.95mass%を原料として、高純度アルゴン雰囲気中でアーク溶解を行い、Nb-Xmol%Ru (X=5, 10, 15) 合金のボタンインゴットを作製した。Nb-Ru 二元系状態図より、いずれも固溶体単相合金である[3]。

③ Nb-W 合金

Nb : 99.96mass%、W : 99.95mass%を原料として、高純度アルゴン雰囲気中でアーク溶解を行い、Nb-Xmol%W (X=5, 7) 合金のボタンインゴットを作製した。Nb-W 二元系状態図より、いずれも固溶体単相合金である[4]。

Table 2-1 Nominal compositions of the samples.

Sample	Concentration (mol%)					Heat treatment
	Pd	Zr	Ru	W	Nb	
Nb-5Pd	5	1	-	-	bal.	1773K, 86.4 ks
Nb-10Pd	10	1	-	-	bal.	1773K, 86.4 ks
Nb-15Pd	15	-	-	-	bal.	as cast
Nb-19Pd	19	-	-	-	bal.	as cast
Nb-5Ru	-	-	5	-	bal.	as cast
Nb-10Ru	-	-	10	-	bal.	as cast
Nb-15Ru	-	-	15	-	bal.	as cast
Nb-5W	-	-	-	5	bal.	as cast
Nb-7W	-	-	-	7	bal.	as cast

本研究で用いたニオブ合金の公称組成をまとめて Table 2-1 に示す。

2.2.2 水素圧力－組成－等温線（PCT 曲線）測定

ニオブ合金中への固溶水素量を調べるために、ジーベルツ型 PCT 測定装置を用いて、水素圧力－組成－等温線（PCT 曲線）を測定した。約 1g の試料をアセトンで超音波洗浄した。その後、ジーベルツ型 PCT 測定装置の試料セル内にセットして真空排気を行った。活性化処理として、真空排気後に 673K まで加熱し、5MPa の水素を充填後に室温まで冷却する操作を 3 回繰り返した。活性

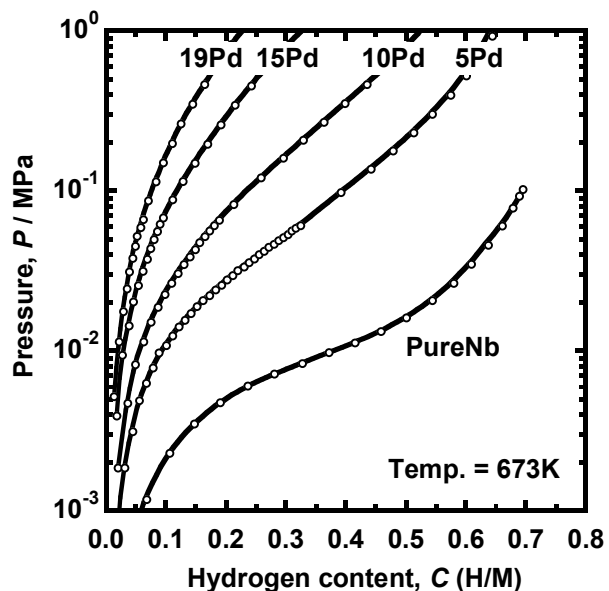


Fig. 2-1 PCT curves for Nb-Pd alloys measured at 673K. The PCT curve is also drawn in the figure for pure niobium metal measured at 673K [5].

化処理後、温度 673K、723K および 773K、水素圧力範囲 $10^{-3} \sim 5$ MPa における PCT 曲線を測定した。

2.3 結果

2.3.1 ニオブ合金の水素圧力-組成-等温線 (PCT 曲線)

673K における Nb-Pd-(Zr)合金の PCT 曲線を Fig.2-1 に示す。比較のために純ニオブの PCT 曲線[5]も併せて同図中に示す。図より明らかなように、Pd の添加量の増加にともない平衡水素圧が上昇している。つまり、PCT 曲線の傾きが増大し、全体が左上にシフトしている。結果として、水素圧力に対する固溶水素濃度が低下していることがわかる。一方、673K における Nb-Ru 合金および Nb-W 合金の PCT 曲線をそれぞれ Fig.2-2 および Fig.2-3 に示す。これらも同様に、Ru および W それぞれの添加量の増加にともなって平衡水素圧が上昇しており、結果として水素圧力に対する固溶水素濃度が低下している。

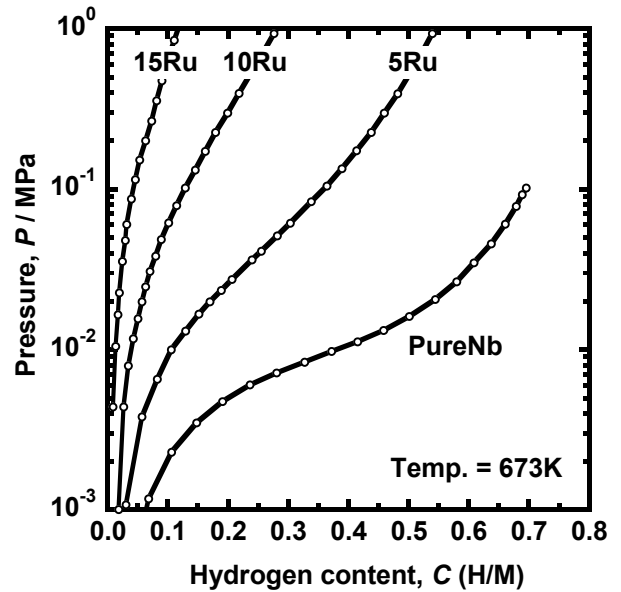


Fig. 2-2 PCT curves for Nb-Ru alloys measured at 673K. The PCT curve is also drawn in the figure for pure niobium metal measured at 673K [5].

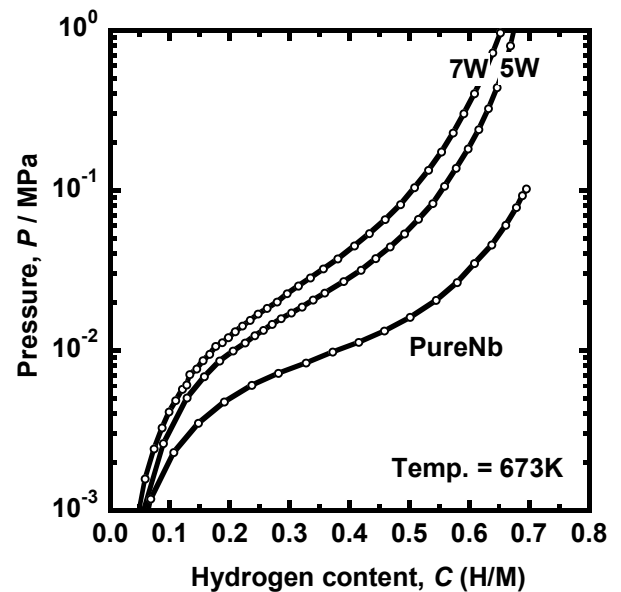


Fig. 2-3 PCT curves for Nb-W alloys measured at 673K. The PCT curve is also drawn in the figure for pure niobium metal measured at 673K [5].

2.3.2 ニオブ合金の水素溶解特性に及ぼす温度の影響

温度 673K~773K での Nb-5mol%Ru 合金および Nb-5mol%W 合金の PCT 曲線をそれぞれ Fig.2-4 および Fig.2-5 に示す。測定温度の上昇にともなって平衡水素圧がさらに上昇し、水素圧力に対する固溶水素濃度が低下している。

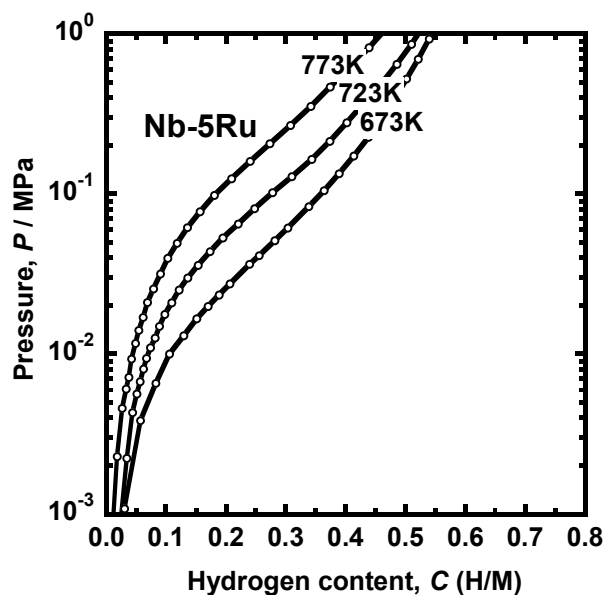


Fig. 2-4 PCT curves for Nb-5mol%Ru alloy measured at 673~773K.

2.4 考察

2.4.1 合金元素の添加による水素脆化の回避

ニオブ中へそれぞれ Pd、Ru および W を添加して、水素圧力に対する固溶水素濃度を抑制させることにより、水素雰囲気中のニオブの機械的性質を改善できることが期待できる。言い換えれば、純ニオブでは多量の水素を固溶して水素脆化を起こしてしまうような水素圧力であっても、これらの合金元素の添加によって水素脆化を回避できる可能性がある。

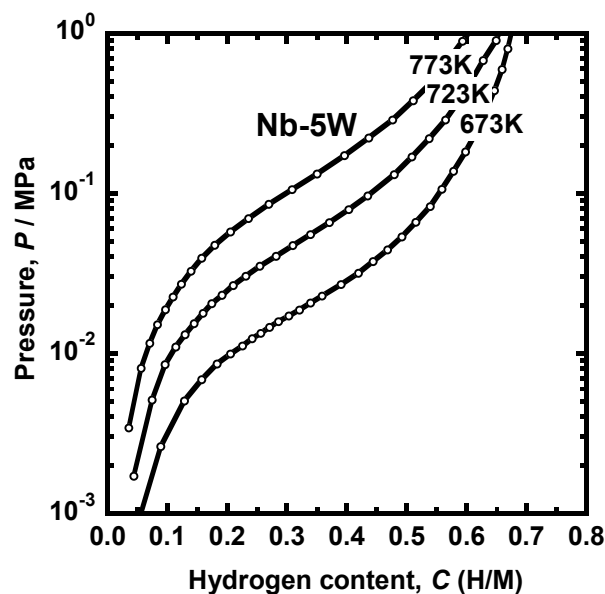


Fig. 2-5 PCT curves for Nb-5mol%W alloy measured at 673~773K.

2.4.2 適切な水素圧力および温度条件の検討

第1章の1.5節において、パラジウム皮膜を施した純ニオブの延性－脆性遷移水素濃度境界が $H/Nb=0.25$ に存在することを説明した。ニオブ合金についても純ニオブと同様に延性－脆性遷移水素濃度境界が $H/M=0.25$ 付近に存在すると仮定すれば、合金組成、水素圧力条件および温度条件を制御して固溶水素濃度 H/M を 0.25 以下に抑制することにより、ニオブ合金の水素脆化を回避できると考えられる。

2.5 小 括

水素雰囲気中その場で Nb-Pd-(Zr)、Nb-Ru および Nb-W 合金の PCT 測定を行い、水素溶解特性を定量的に評価した。得られた結果より、ニオブ中への Pd、Ru および W の添加や、測定温度の上昇によって、水素圧力に対するニオブの固溶水素濃度が抑制されることが明らかになった。したがって、合金元素の添加によるニオブの水素溶解度の低下や、負荷する水素圧力および温度条件の調整によって、水素脆化を回避できることが期待される。

【第2章の参考文献】

- [1] 大角泰章：新版 水素吸蔵合金 ―その物性と応用―，(アグネ技術センター，1999).
- [2] T. B. Massalski, J. L. Murray, L. H. Bennett and H. Baker : Binary Alloy Phase Diagrams Volume 2, (ASM, 1986) 1686.
- [3] T. B. Massalski, J. L. Murray, L. H. Bennett and H. Baker : Binary Alloy Phase Diagrams Volume 2, (ASM, 1986) 1692.
- [4] T. B. Massalski, J. L. Murray, L. H. Bennett and H. Baker : Binary Alloy Phase

Diagrams Volume 2, (ASM, 1986) 1707.

[5] E. Veleckis and R. K. Edwards, J. Phys. Chem. 73 (1969) 683-692.

第3章 水素雰囲気中でのニオブ合金の機械的性質

3.1 緒言

第1章の1.4節で述べたように、バナジウム、ニオブおよびタンタル等の金属は、多量の水素を固溶しやすいため、水素脆化を起こして著しく劣化してしまう。Nishimura らは、水素脆化を抑制させる元素として Ni をバナジウム中へ添加し、V-15mol%Ni 合金を開発した。この合金では、温度 473K で高圧側に 0.2MPa の水素圧力を負荷した条件で水素透過試験を行っても、水素脆化による破壊を起こさないことが報告されている[1]。また、Aoki らが開発した Nb-Ti-Ni 系および Nb-Ti-Co 系複相水素透過膜合金は、水素透過性を担うニオブ固溶体相と耐水素脆性を担う共晶相 (TiNi もしくは TiCo の B2 相 + ニオブ固溶体相) とからなる 2 相合金である。両相の特徴を生かすことによって、高い水素透過能と耐水素脆性とを両立させた合金として注目されている[2-4]。

しかしながら、水素雰囲気中でのニオブ合金の機械的性質の基礎的なデータについては、これまでにほとんど報告例がない。そこで本研究では、水素中でのニオブ合金の固溶水素濃度を正しく理解したうえで、水素雰囲気中でのニオブ合金膜の機械的性質を定量的に評価するために、水素雰囲気中その場スモールパンチ (SP) 破壊試験を行った。

3.2 その場スモールパンチ (SP) 破壊試験

その場スモールパンチ (SP) 破壊試験は JIS 規格のバルジ試験の一種であり、微

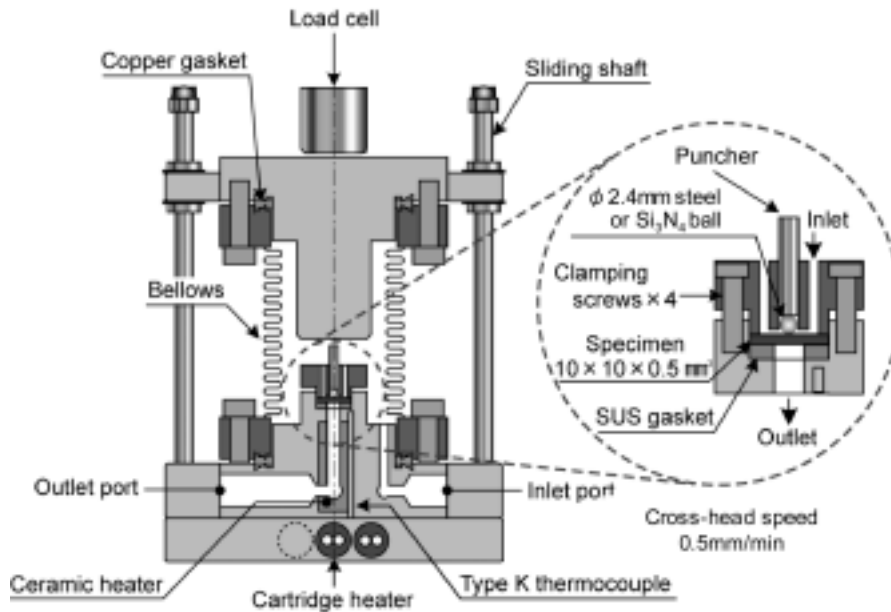


Fig. 3-1 Schematic diagram of the small-punch (SP) test apparatus equipped with a gas flow system.

小板状試験片に球状の圧子を押し当てる際に得られる荷重と変位との間の関係を測定する試験方法である[5]。金属の延性－脆性遷移温度（DBTT：Ductile-Brittle Transition Temperature）などが精度良く測定できることから、これまで原子炉材料等の靱性評価などに用いられてきた。

Fig.3-1 に SP 破壊試験治具の模式図を示す。膜試料が固定されたダイス部分は下部フランジに固定される。上部フランジと下部フランジの間がベローズで封じられることによって、水素などのガス雰囲気や真空雰囲気が保たれる。下部フランジ内には膜試料の近傍までセラミックヒータ、カートリッジヒータおよび熱電対が差し込まれており、室温から 773K の範囲で膜試料の温度を調節できる。

本研究では、SP 試験治具をインストロン型万能試験機に固定し、直径 2.4mm の鋼または窒化珪素の球を圧子として $v=0.5\text{mm/min}$ の移動速度で膜試料に押し当てることにより、圧子の移動量に対する荷重の変化を荷重－変位曲線として測定した。

3.3 実験方法

3.3.1 試料

第2章で述べた Nb-Pd、Nb-Ru および Nb-W 合金のボタンインゴットより、放電加工によって厚さ 0.6mm×10mm×10mm の板状試料を切り出した。

比較のために、純ニオブの試料片も準備した。引き抜き加工された直径 12mm×長さ 100mm、純度 99.9mass%の純ニオブ丸棒材より調製した。厚さ 0.6mm まで冷間圧延を行った後、アルゴンを充填した石英管内に封入し、1473K で 86.4 ks (24hrs) の熱処理を施した。その後、放電加工によって、厚さ 0.6mm×10mm×10mm の板状試料に切り出した。

これらの試料の表面をエメリー研磨およびバフ研磨の順に研磨して、最終的に 0.3 μ m Al₂O₃ 懸濁液を滴下したバフを用いて表面が鏡面になるまで研磨した。その際、鏡面研磨仕上げ後の試料の厚さが約 0.5mm となるように、研磨によって調節した。その後、鏡面仕上げされた試料をアセトン中で超音波洗浄した。つづいて、RF スパッタ装置を用いて、エッチングにより表面の酸化皮膜を除去した後、表面触媒および酸化保護膜として、温度 573K で試料の両面に厚さ約 200nm の Pd 皮膜を施した。

3.3.2 その場スモールパンチ (SP) 破壊試験の条件と固溶水素濃度

本研究ではその場 SP 破壊試験法を用いて、まず真空中、温度 673K または 773K でのニオブ合金の機械的性質を調べた。つづいて、延性を有すると認められたニオブ合金について、平衡水素圧力 0.01MPa または 0.015MPa、温度 673K または 773K での機械的性質を調べることにより、水素脆性を定量的に評価した。また、それぞれの試験条件でのニオブ合金の固溶水素濃度を、第2章の水素圧力-組成-等温線 (PCT 曲線) の測定結果より見積もった。

3.4 結果

3.4.1 ニオブ合金の機械的性質

① Nb-Pd 合金

Nb-15mol%Pd 合金およびNb-19mol%Pd 合金について、真空中、温度 673K での SP 試験の結果を Fig.3-2 に示す。比較のために、同じ条件での純ニオブの結果も併せて同図中に示している。

純ニオブと比べて、Nb-15mol%Pd 合金およびNb-19mol%Pd 合金は曲線の傾きが大きく、Pd の添加によって強化されていることがわかる。また、純ニオブと比べて、Nb-15mol%Pd 合金および Nb-19mol%Pd 合金では破断に至るまでの変位置量が減少しており、Pd の添加によって延性が低下していることがわかる。一方、Nb-Pd 合金の荷重-変位曲線が部分的に不連続になっているが、これは Nb-15mol%Pd よりも Nb-19mol%Pd 合金の方が顕著である。この理由として、Pd の添加量が増加するにつれて合金そのものが脆くなり、塑性変形しながらも少しずつ亀裂が入るため

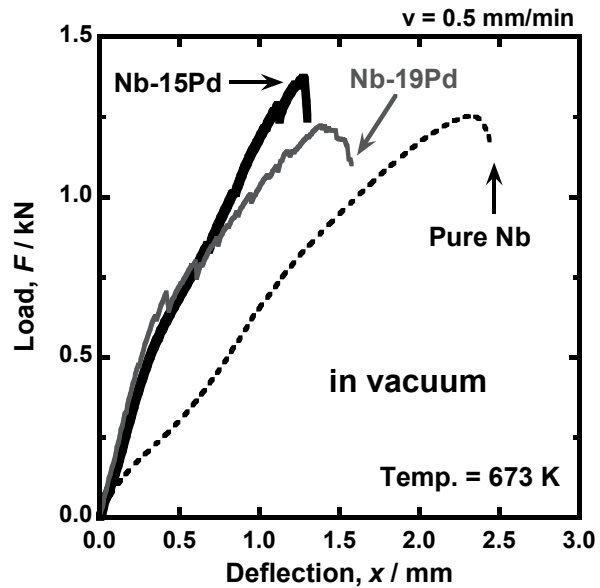


Fig. 3-2 Load-deflection curves for pure niobium and Nb-Pd alloys measured at 673K in vacuum.

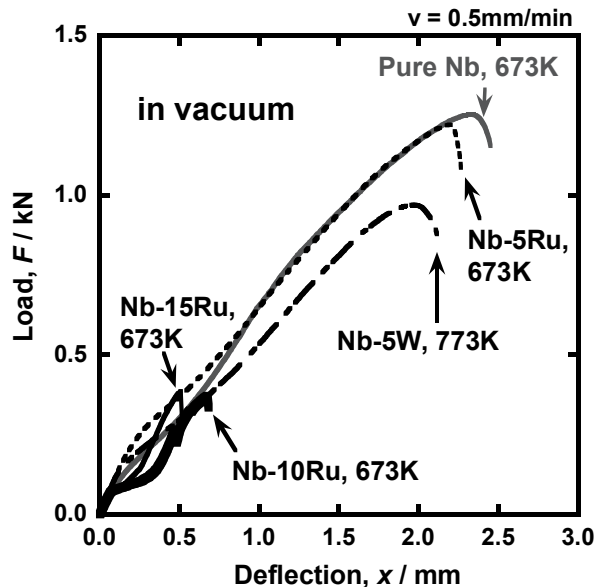


Fig. 3-3 Load-deflection curves for pure niobium, Nb-Ru alloys and Nb-5mol%W alloy measured at 673K and 773K in vacuum.

であると考えられる。

② Nb-Ru 合金および Nb-W 合金

Nb-Xmol%Ru (X=5, 10, 15) 合金、Nb-5mol%W 合金および純ニオブについて、真空中、温度 673K または 773K での SP 試験の結果を Fig.3-3 に示す。

図に示すように、Nb-10mol%Ru 合金および Nb-15mol%Ru 合金は十分な塑性伸びが見られない。これは、Ru の添加量が多いために合金そのものが脆くなることが原因であると考えられる。

一方、Nb-5mol%Ru 合金および Nb-5mol%W 合金では、十分に塑性変形した後に膜試料が破断している。また、Nb-5mol%Ru 合金および Nb-5mol%W 合金の荷重－変位曲線は純ニオブとさほど変わらない。

3.4.2 水素雰囲気中でのニオブ合金の荷重－変位曲線

① Nb-Pd 合金

Nb-15mol%Pd 合金、Nb-19mol%Pd 合金および純ニオブについて、0.01MPa または 0.015MPa の水素雰囲気中、温度 673K での SP 試験の結果を Fig.3-4 に示す。純ニオブと比べて、Nb-15mol%Pd 合金および Nb-19mol%Pd 合金の方が、破断荷重および破断に至るまでの変位量は高くなっている。一方、Nb-15mol%Pd 合金と Nb-19mol%Pd 合金の荷重－変位曲線には大きな変化は見られない。

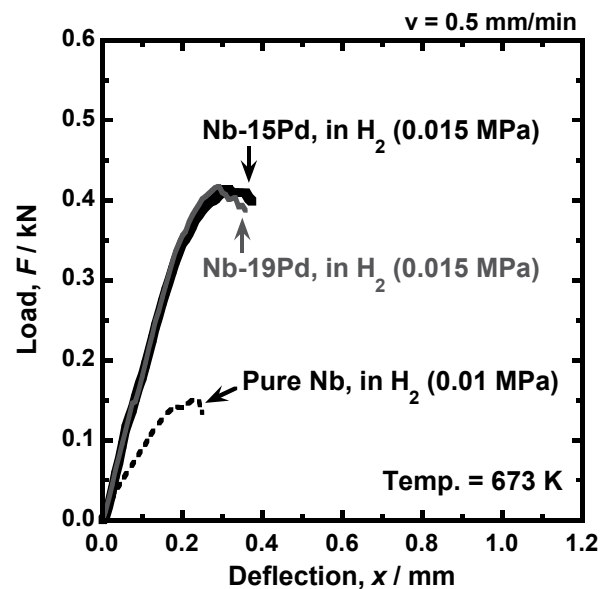


Fig. 3-4 Load-deflection curves for pure niobium and Nb-Pd alloys measured at 673K in the hydrogen gas atmosphere of 0.01MPa or 0.015MPa.

② Nb-Ru 合金および Nb-W 合金

Nb-5mol%Ru 合金、Nb-5mol%W 合金および純ニオブについて、0.01MPa の水素雰囲気中、温度 673K または 773K での SP 試験の結果を Fig.3-5 に示す。図に示すように、Nb-5mol%Ru 合金では 673K および 773K のいずれの温度においても、最大荷重および破断荷重が増大し、変位量も純ニオブに比べ増加している。また、673K と 773K を比較しても、荷重-変位曲線に大きな変化は見られない。一方、Nb-5mol%W 合金では、Nb-5mol%Ru 合金よりも最大荷重および破断荷重が増大し、破断変位量も増加している。

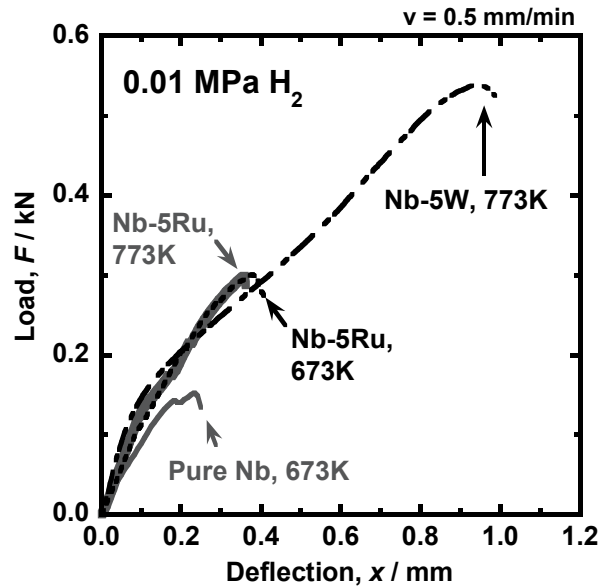


Fig. 3-5 Load-deflection curves for pure niobium, Nb-5mol%Ru and Nb-5mol%W alloys measured at 673K or 773K in the hydrogen gas atmosphere of 0.01MPa.

3.4.3 SP 吸収エネルギーによる水素脆性の定量評価

3.4.2 節で得られた荷重-変位曲線の下面積を、膜試料が破断に至るまでに吸収したエネルギー (SP 吸収エネルギー) として定義し、これを見積もることによって水素雰囲気中での機械的性質を定量的に評価した。

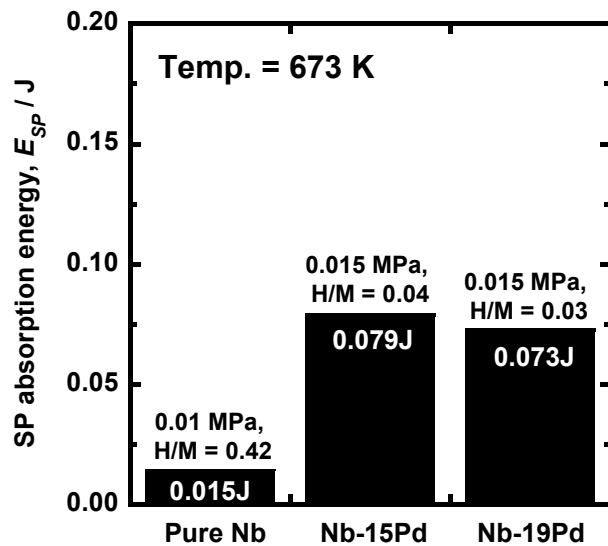


Fig. 3-6 SP absorption energies of pure niobium and Nb-Pd alloys. The hydrogen concentration (H/M) for each sample at the testing condition is shown in the figure.

① Nb-Pd 合金

Fig.3-4 に示した荷重－変位曲線より、Nb-15mol%Pd 合金、Nb-19mol%Pd 合金および純ニオブの SP 吸収エネルギーを見積もった結果を Fig.3-6 に示す。各試料の固溶水素濃度も併せて同図中に示している。純ニオブと比べて、Nb-15mol%Pd 合金および Nb-19mol%Pd 合金には高い水素圧力が負荷されているにもかかわらず、SP 吸収エネルギーは約 5 倍高くなっている。これは、純ニオブと比べて、Nb-15mol%Pd 合金および Nb-19mol%Pd 合金中の固溶水素濃度 (H/M) が低く抑えられているためである。

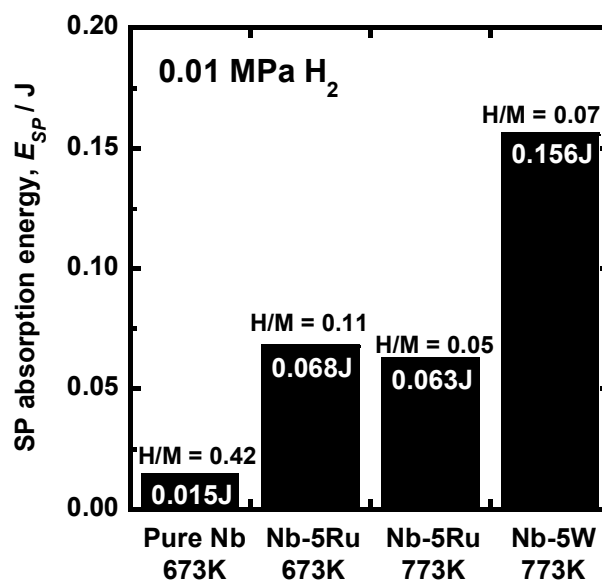


Fig. 3-7 SP absorption energies of pure niobium, Nb-5mol%Ru and Nb-5mol%W alloys. The hydrogen concentration (H/M) for each sample at the hydrogen gas pressure of 0.01MPa is shown in the figure.

② Nb-Ru 合金および Nb-W 合金

Fig.3-5 に示した荷重－変位曲線より、Nb-5mol%Ru 合金、Nb-5mol%W 合金および純ニオブの SP 吸収エネルギーを見積もった結果と、各試料の固溶水素濃度を Fig.3-7 に示す。いずれも等しい水素圧力 0.01MPa が負荷されているにもかかわらず、673K の純ニオブと比べて、ニオブ合金の SP 吸収エネルギーは高くなっており、その値は 673K および 773K の Nb-5mol%Ru 合金では約 4 倍、773K の Nb-5mol%W 合金では約 10 倍である。このとき、純ニオブと比べて、これらのニオブ合金の固溶水素濃度 (H/M) は低く抑えられている。

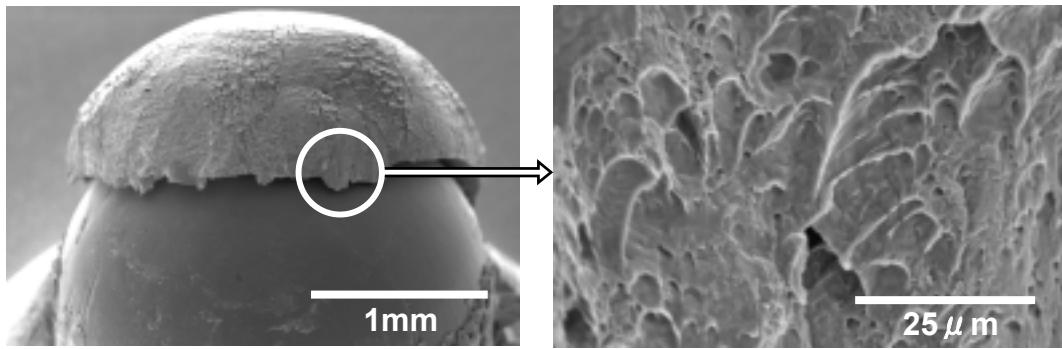


Fig. 3-8 SEM images of Nb-5mol%Ru alloy taken after the SP test at 673K in vacuum.

3.4.4 水素雰囲気中でのニオブ合金の破壊形態と破断面

真空中および水素雰囲気中での SP 破壊試験後のニオブ合金の破壊形態および破断面を SEM により調査した。

① Nb-Ru 合金

真空中、673K での Nb-5mol%Ru 合金の SP 破壊試験後の破壊形態および破断面を Fig.3-8 に示す。SP 破壊試験で用いた球状の圧子が試料の中心に見えるが、これは

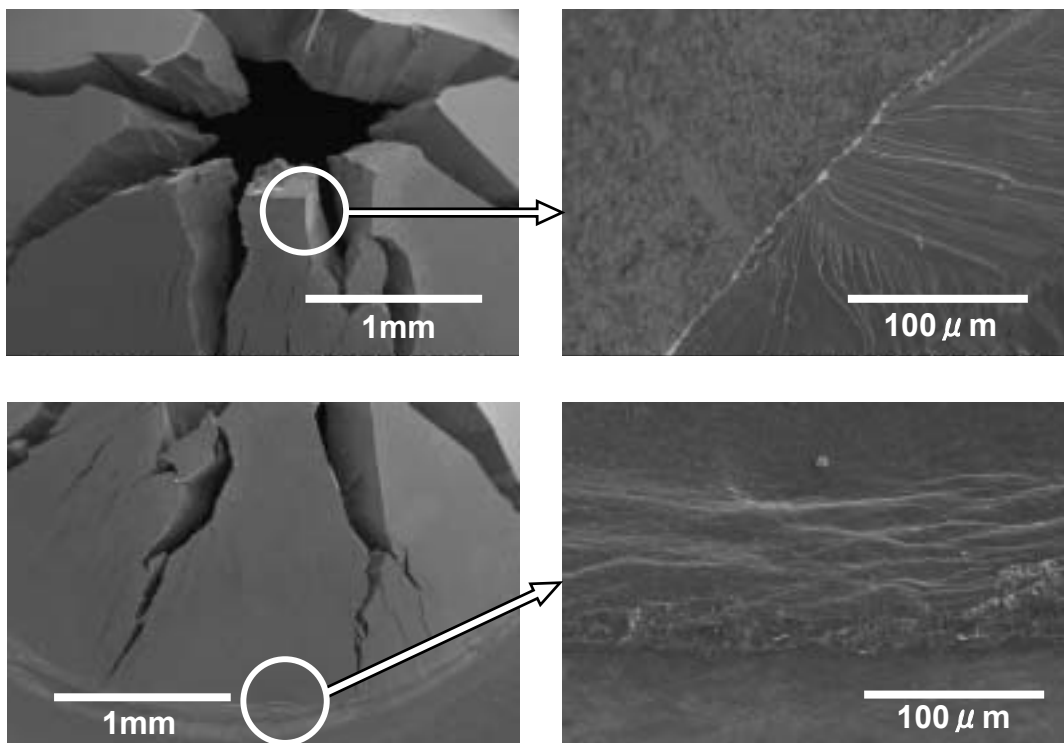


Fig. 3-9 SEM images of Nb-5mol%Ru alloy taken after the SP test at 773K under the hydrogen pressure of 0.01MPa.

圧子が試料に埋まって外れなくなるほど試料が塑性変形したためである。また、真空中での破面には、典型的な延性破面に見られるディンプルが一様に観察される。

一方、0.01MPaの水素雰囲気中、773KでのNb-5mol%Ru合金のSP試験後の破壊形態および破断面をFig.3-9に示す。水素雰囲気中での破面には、リバーパターンが観察された。しかしながら、試料の外観が丸みを帯びているとともに、表面にはすべり線が多数確認できる。したがって、0.01MPaの水素雰囲気中、773KでのNb-5mol%Ru合金の破壊は、擬へき開破壊であると考えられる。

② Nb-W合金

真空中、773KでのNb-5mol%W合金のSP試験後の破壊形態および破断面をFig.3-10に示す。真空中での破面には、Nb-5mol%Ru合金と同様にディンプルが観察される。

一方、0.01MPaの水素雰囲気中、773KでのNb-5mol%W合金のSP試験後の破壊形態および破断面をFig.3-11に示す。水素雰囲気中での破面には、Nb-5mol%Ru合金と同様の特徴が観察されたが、試料の外観が丸みを帯びているとともに、表面にはすべり線も確認できる。したがって、水素雰囲気中でのNb-5mol%W合金の破壊は、Nb-5mol%Ru合金と同様に、擬へき開破壊であると考えられる。

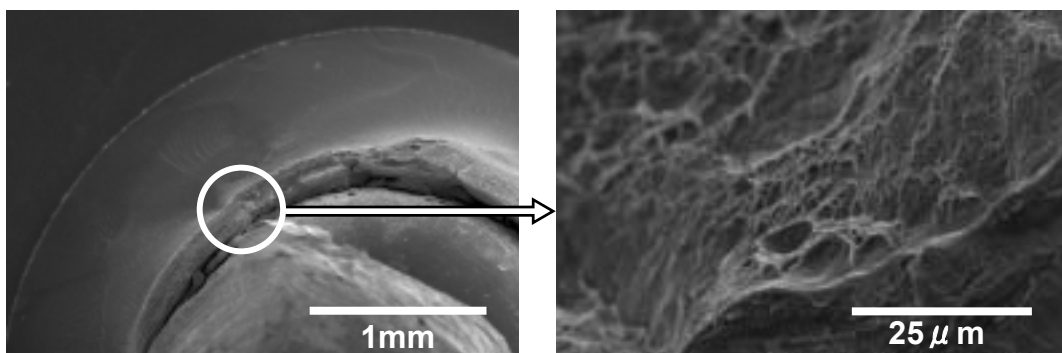


Fig. 3-10 SEM images of Nb-5mol%W alloy taken after the SP test at 773K in vacuum.

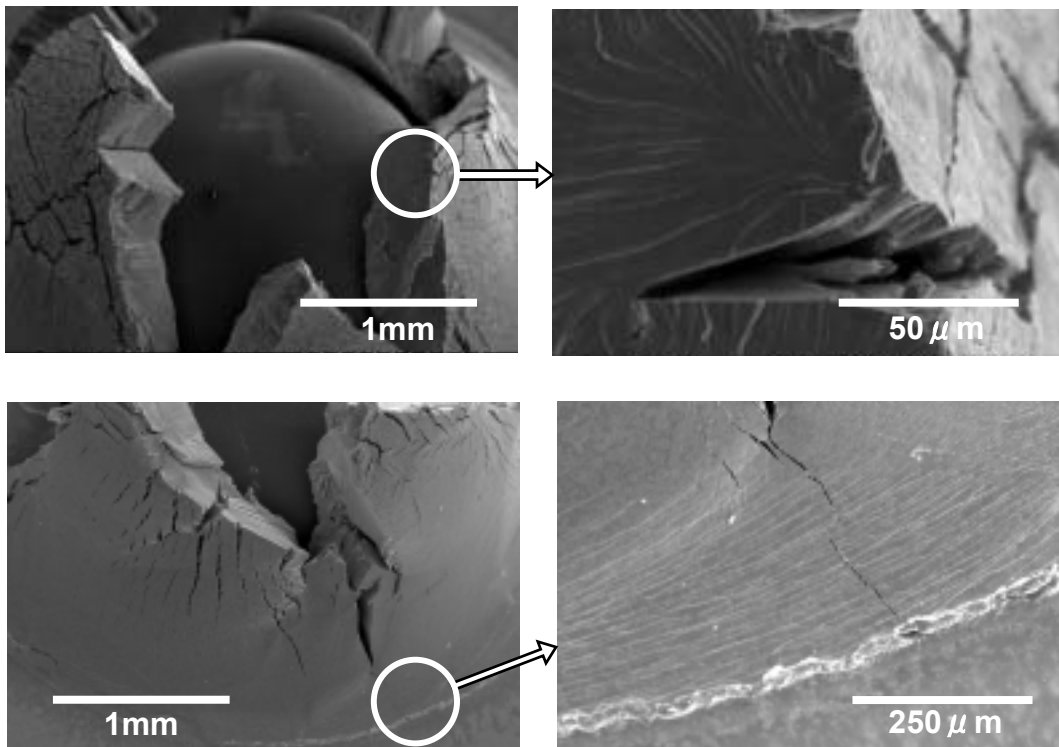


Fig. 3-11 SEM images of Nb-5mol%W alloy taken after the SP test at 773K under the hydrogen pressure of 0.01MPa.

3.5 考察

3.5.1 ニオブ合金の加工性

室温での純ニオブおよびニオブ合金のマイクロビッカース硬さを Table 3-1 に示す。合金元素の添加量が増加するにつれてニオブが硬くなることがわかる。しかしながら、Nb-15mol%Pd 合金、Nb-19mol%Pd 合金、Nb-5mol%Ru 合金および Nb-5mol%W 合金は、真空中、673K または 773K で延性を示すことから、熱間加工が可能であると考えられる。一方、室温では、Nb-15mol%Pd 合金、Nb-19mol%Pd 合金および Nb-5mol%Ru 合金に

Table 3-1 Micro vickers hardness values for pure niobium, Nb-Pd, Nb-Ru and Nb-W alloys at room temperature.

Sample	Micro-vickers hardness
Pure Nb	95
Nb-5Pd	249
Nb-10Pd	315
Nb-15Pd	393
Nb-19Pd	493
Nb-5Ru	217
Nb-10Ru	317
Nb-15Ru	402
Nb-5W	154
Nb-7W	176

は加工性が認められないが、Nb-5mol%W 合金では 90%以上の冷間圧延が可能であることが確認されている。その他にも、Nb-7mol%W 合金では約 20%の冷間圧延性が認められている。

ニオブ中へ合金元素を添加する際は、ニオブの加工性が失われないように、合金元素の種類と添加量に注意する必要があると考えられる。

3.5.2 ニオブ合金の固溶水素濃度と水素雰囲気中での機械的性質

第 1 章の 1.5 節において、純ニオブの固溶水素濃度が抑制されることにより、水素雰囲気中での機械的性質が改善されることを述べた。すなわち、ニオブ中への合金元素 (Pd, Ru, W) の添加によって、ニオブの固溶水素濃度が抑制されることにより、水素脆化が回避されると考えられる。

しかしながら、SEM によって SP 破壊試験後のニオブ合金の破断面を観察すると、擬へき開破壊の特徴が現れている。このような破断面は、ニオブが水素中で示す特性のひとつであると考えられる。実際、純ニオブが水素雰囲気中で延性的に破壊する場合でも、破断面には粒内擬へき開破壊の特徴を示すリバーパターンが観察される。例として、0.005MPa の水素雰囲気中、673K での SP 破壊試験後の Pd 被覆純ニオブ膜の荷重-変位曲線と破断面の SEM 像を、それぞれ Fig.3-12 と Fig.3-13 に示す。Fig.3-12 より、この条件では純ニオブであっても延性的に破壊することがわかる。一方、Fig.3-13 に示すように、SP 破壊試験後の破断面には擬へき開破壊の特徴が現れている。

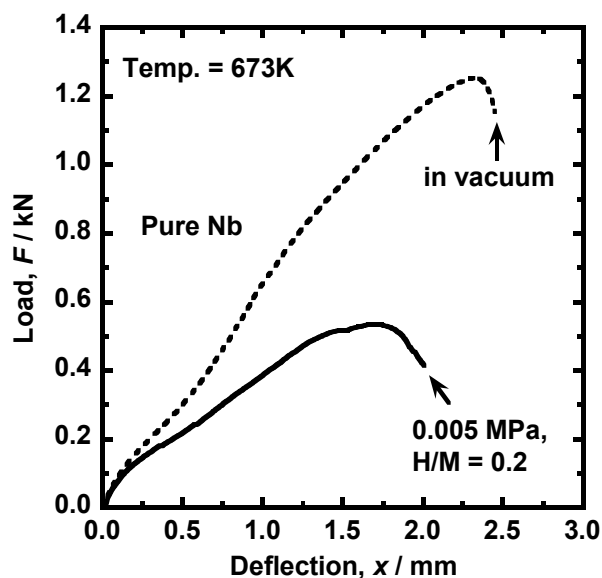


Fig. 3-12 Load-deflection curves for pure niobium measured at 673K in the hydrogen gas atmosphere of 0.005MPa.

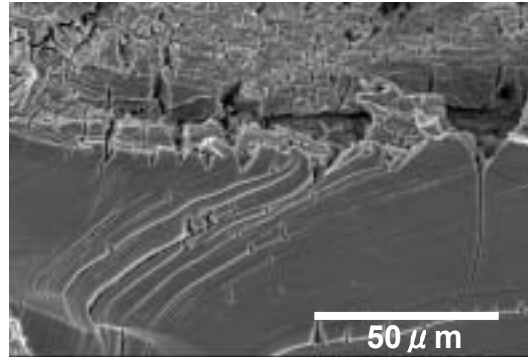


Fig. 3-13 SEM images of pure niobium taken after the SP test at 673K under the hydrogen pressure of 0.005MPa.

これらの結果より、水素雰囲気中でのニオブの機械的性質は、その破断面のみから議論することは適切ではなく、破壊に至るまでに吸収された SP 吸収エネルギーによって評価することが重要であると考えられる。

3.6 小 括

水素雰囲気中その場で Nb-Pd、Nb-Ru および Nb-W 合金の SP 破壊試験を行い、水素雰囲気中での機械的性質を定量的に評価した。得られた結果より、ニオブ中への合金元素 (Pd, Ru, W) の添加によって、水素圧力に対するニオブの固溶水素濃度を抑制することにより、水素脆化を回避できることが明らかになった。ただし、固溶水素濃度の抑制効果が高い元素を多量に添加すれば良いというわけではなく、ニオブの加工性を保持するために、合金元素の種類と添加量を検討する必要がある。

【第 3 章の参考文献】

[1] M. Amano, M. Komaki and C. Nishimura : J. Less-Common Met. 172-174 (1991) 727-731.

- [2] W. Luo, K. Ishikawa and K. Aoki : J. Alloy. Compd. 407 (2006) 115-117.
- [3] K. Hashi, K. Ishikawa, T. Matsuda and K. Aoki : J. Alloy. Compd. 425 (2006) 284-290.
- [4] K. Ishikawa, S. Tokui and K. Aoki : Intermetallics, *in press*.
- [5] J. M. Baik, J. Kameda and O. Buck : ASTM STP 888, eds. W. R. Corwin and G. E. Lucas, ASTM, Philadelphia, 92 (1986) 92-110.

第4章 ニオブ合金の水素透過能

4.1 緒言

Aoki らは、耐水素脆性を担う共晶相の導入によって、水素を負荷しても水素脆化による破壊を起こさないニオブ系複相合金を開発し、水素透過試験によって水素透過能を評価している。これまでに、Nb-Ti-Ni 系および Nb-Ti-Co 系複相合金は、純パラジウムと同等もしくはそれ以上の高い水素透過能を有することが報告されている[1, 2]。しかしながら、水素透過試験の条件でのニオブ合金膜中の固溶水素量や固溶水素濃度等については明らかにされていないため、ニオブ合金の水素溶解特性が水素透過能に対してどのような影響を及ぼすかについては不明である。

一方、純ニオブの水素の拡散係数は、ゴルスキー法によって求められた値がこれまで報告されている[3-5]。これは、水素を溶解させた試料を外力によって変形させると圧縮側から膨張側へ水素が拡散するという現象を利用する方法である。水素が移動していく過程を弾性余効として測定し、観測される変形の時間変化から、水素の拡散係数を求めることができる。しかしながら、水素透過中その場でニオブ系水素透過膜の水素の拡散係数を評価したという報告はこれまでにない。

そこで本研究では、ニオブ合金膜の高水素圧力側と低水素圧力側の間の水素濃度差を正しく理解したうえで水素透過試験を行い、水素透過中のニオブ合金の水素透過能を定量的に評価した。また、水素透過試験で得られた結果より、フィックの拡散法則に基づいて水素透過中その場の水素の拡散係数を求めた。

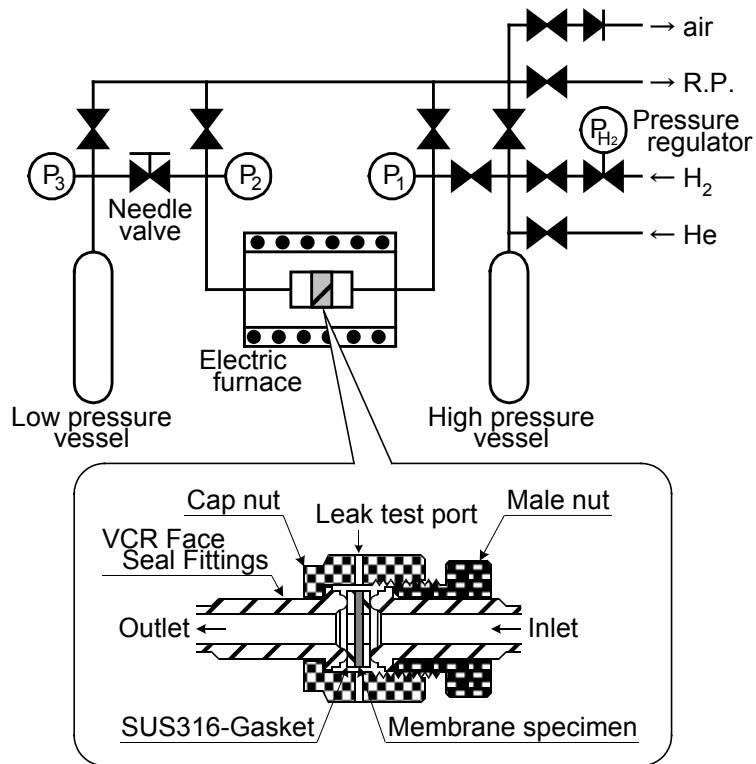


Fig. 4-1 Schematic diagram of the experimental apparatus for hydrogen permeation test.

4.2 水素透過試験と水素透過能の評価方法

水素透過試験装置の模式図を Fig.4-1 に示す。この装置は高分子膜等の気体透過度を測定するために定められた試験方法である JIS K7126[6]に基づいており、高温および高圧水素雰囲気下での水素透過量を測定できるように装置の一部を改良してある。Fig.4-1 の中に水素透過膜試料を固定した部分の拡大図を示す。膜試料は2枚のステンレス製ガスケットで挟まれた状態で VCR 継手に固定され、管状電気炉内で試験温度まで加熱される。水素透過試験では、水素透過反応の時間経過にともなう水素圧力の変化量を調べることにより、水素透過量が見積もられる。その方法を以下に詳細に述べる。

装置は大きく 3 つの部分に分けられる。Fig.4-1 の中の P_1 、 P_2 および P_3 はそれぞれ圧力センサを示しており、各部分の圧力が計測される。 P_1 は膜試料を隔てて一次高圧容器内（以下、高圧セルと称する）、 P_2 は膜試料を隔てて二次配管内（以下、

低圧セルと称する)、そして P_3 は低圧容器内 (以下、リザーブセルと称する) の圧力を計測するセンサである。これらのセル間を接続するバルブを操作することにより、セル内の圧力をそれぞれ独立して調節することができる。リザーブセルを真空排気し、高圧セルおよび低圧セル内に $P_1 > P_2$ となるように水素ガスを充填すると、膜試料の高圧セル側と低圧セル側との間に水素濃度差が生じる。これを駆動力として、水素が膜試料中を拡散し、高圧セル側から低圧セル側へ透過する。水素の透過が始まると低圧セル内の圧力が上昇する。そこでニードルバルブを開き、低圧セル内の水素ガスをリザーブセル内にリークさせ、 P_2 の指示圧力が一定となるようにニードルバルブの開閉量を調節する。結果として、低圧セルおよび高圧セル内の圧力は測定条件にしたがって常に一定に保持され、リザーブセル内の圧力だけが時間の経過とともに上昇する。

水素透過反応が定常状態にある場合、単位時間に上昇するリザーブセル内の圧力変化 P' (Pa/s) は次のようになる。

$$P' = \frac{\Delta P_3}{\Delta t} \quad (5-1)$$

ここで、 ΔP_3 はリザーブセル内の圧力変化 (Pa)、 Δt は経過時間 (s) である。式 (5-1) で得られたリザーブセル内の単位時間の圧力変化 P' を理想気体の状態方程式に代入すると、単位時間当たりの水素透過量 Q (mol H₂/s) が算出される。

$$Q = \frac{VP'}{RT} \quad (5-2)$$

ここで、 V はリザーブセルの体積 (m³)、 R は気体定数 8.31451 (J/K·mol)、 T はリザーブセル内の温度 (K) である。式 (5-2) で得られた水素量が有効面積 S (m²) の膜を透過する場合、その水素透過速度 J (mol H₂/m²·s) は次のようになる。

$$J = \frac{Q}{S} \quad (5-3)$$

一方、フィックの第一法則より、水素透過速度 J は次のように表される。

$$J = -D \frac{\Delta c}{\Delta x} \quad (5-4)$$

ここで、 D は水素の拡散係数であり、 $\Delta c/\Delta x$ は膜中の厚さ方向における微小領域 Δx 間の水素の濃度変化 Δc によって与えられる濃度勾配である。

水素透過膜界面上の水素濃度がジーベルツの法則[7]に従う場合、高圧および低圧界面上の水素濃度 C_1 および C_2 はそれぞれ次式で表される。

$$C_1 = K\sqrt{P_1} \quad (5-5)$$

$$C_2 = K\sqrt{P_2} \quad (5-6)$$

ここで、 K は水素の溶解度係数である。式 (5-4) ~ (5-6) より、膜厚 d (m) の膜を透過する単位面積当たりの水素量 J は次のようになる。

$$J = \frac{DK}{d}(\sqrt{P_1} - \sqrt{P_2}) \quad (5-7)$$

式 (5-7) の拡散係数 D と溶解度係数 K との積を水素透過係数 ϕ (mol H₂ / m² · s · Pa^{1/2}) と定義すると、次式が得られる。

$$\phi = DK = \frac{Jd}{\sqrt{P_1} - \sqrt{P_2}} \quad (5-8)$$

水素透過膜の水素透過能は、一般的にこの水素透過係数 ϕ を用いて評価されることが慣例となっている。しかしながら、前述のようにジーベルツ則が成立することを前提としているため、ジーベルツ則が成り立たない水素圧力条件の場合や、そもそもジーベルツ則に従わない合金系の場合には、水素透過係数 ϕ によって水素透過能を評価することは適切ではない。もし、このような場合に水素透過係数 ϕ を用いて水素透過能を評価すると、次のような問題点が生じると考えられる。

1. 材料固有の値であるべき水素透過係数 ϕ が、試験条件によって大きく変化し、材料間の水素透過能の大小関係が場合によって逆転する。
2. 水素透過係数 ϕ に対応した水素透過速度 J が得られない場合がある。
3. 水素透過係数 ϕ と溶解度係数 K の関係から見積もられる拡散係数 D は正しい値ではない。

Fig.4-2 は 773K での純ニオブの PCT 曲線について、縦軸を水素圧力の平方根、横

軸を固溶水素濃度 (H/M) としてプロットしたものである[8]。水素の溶解反応がジューベツ則に従うのは固溶水素濃度が極めて低い領域に限られており、それより高い固溶水素濃度状態では曲線がジューベツ則から明らかに外れている。

そこで本研究では、水素透過係数 ϕ を用いずに、フィックの第一法則に基づいて、水素透過速度 J を膜厚の逆数 $1/d$ で規格化した $J \cdot d$ という値を用い

て水素透過能を評価した。ただし、 $J \cdot d$ 値の単位を (mol H₂/m²·s) から (mol H/m²·s) へ変換して用いている。フィックの第一法則より、 $J \cdot d$ 値と水素原子の拡散係数 D (m²/s)、および水素濃度差 ΔC (mol H/m³) との間には以下の関係がある。

$$J \cdot d = D \cdot \Delta C \quad (5-9)$$

4.3 水素透過中その場での水素の拡散係数の解析方法

金属中での水素の拡散係数の測定法として、先述したゴルスキー法の他に、吸収・放出法や電気抵抗法、タイムラグ法などがある[9, 10]。吸収・放出法では、水素雰囲気中の金属試料において、水素が吸収または放出される過程を調べ、得られた結果を拡散方程式の解にフィッティングさせることによって水素の拡散係数が求められる。電気抵抗法では、固溶水素濃度に比例して金属の電気抵抗が増加する現象を利用し、試料中の水素濃度分布の変化を測定することにより、水素の拡散係数が得られる。タイムラグ法では、金属膜の両側に水素圧力差を負荷して、膜中の

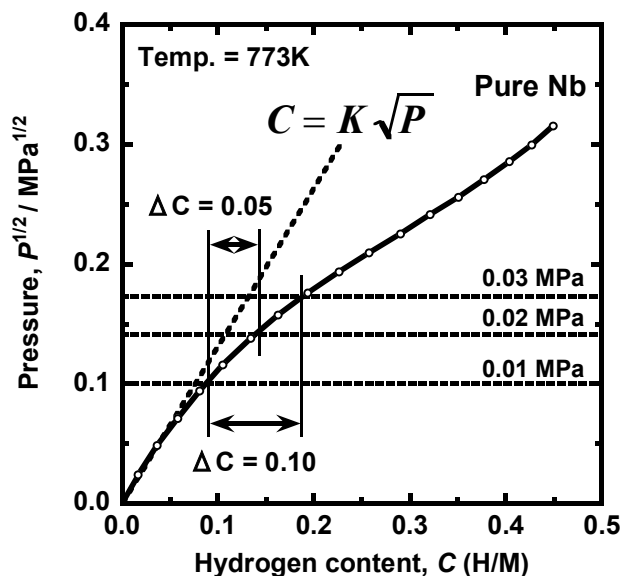


Fig. 4-2 PCT curve for pure niobium metal measured at 773K [8].

水素の濃度勾配が一定状態になるまでの時間を調べることにより、水素の拡散係数を求めることができる。

一方、4.2節の式(5-9)より、 $J \cdot d$ 値と水素濃度差 ΔC との間に比例関係が成立している場合は、水素透過中その場での水素原子の拡散係数 D を求めることができる。そこで本研究では、式(5-9)に基づいて、水素透過中その場での水素の拡散係数を求めた。本節では、主に水素濃度差 ΔC の導出方法について説明する。

第2章で得られた水素圧力-組成-等温線(PCT曲線)(Fig.2-1~Fig.2-5)に基づいて、純ニオブ、Nb-5mol%Ru合金およびNb-5mol%W合金について、4.5.2節で後述するような水素透過条件(水素圧力条件および温度条件)での固溶水素濃度 C (H/M)を見積もった。しかしながら、ここでの固溶水素濃度は水素と金属の物質比であるため、体積モル濃度へ単位を変換する必要がある。そこで、水素の溶解および熱による格子の膨張を考慮して、純ニオブおよびニオブ合金の格子定数 a を求め、固溶水素濃度の単位を(H/M)から(mol H/m³)へ変換した。

Fig.4-3は、純ニオブの格子定数と固溶水素量の関係である[11-13]。図より、水素の溶解に対する格子定数の変化量が温度によらず等しいと仮定すると、以下のよう近似することができる。

$$a/C = 2.957 \times 10^{-13} \quad (\text{m/mol\% H}) \quad (5-10)$$

一方、温度による格子膨張は次式で表される。

$$a_0 = a_{0(293K)} + a_{0(293K)} \cdot \alpha \cdot \Delta T \quad (5-11)$$

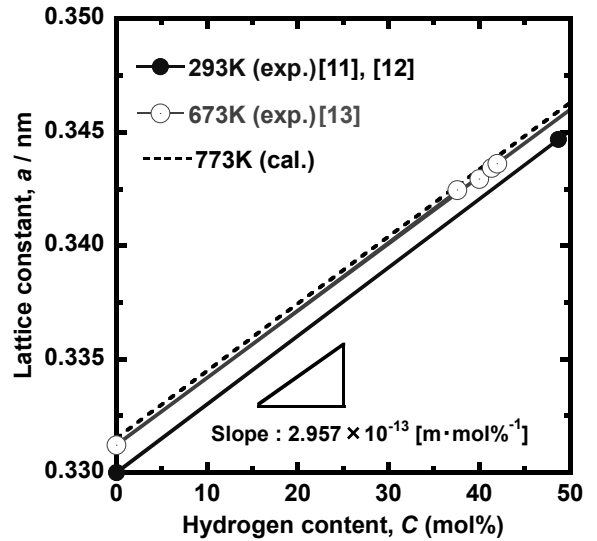


Fig. 4-3 Correlation between hydrogen content and lattice constant for pure niobium.

室温 293K での純ニオブの格子定数は、 $a_{0(293K)} = 3.30 \times 10^{-10}$ (m) であり、純ニオブの線熱膨張係数は、 $\alpha = 9.65 \times 10^{-6}$ (1/K) であるため、773K での格子定数は $a_{0(773K)} = 3.315 \times 10^{-10}$ (m) となる。したがって、水素雰囲気中、773K での純ニオブの格子定数 $a_{(773K)}$ は、次式で表される。

$$a_{(773K)} = 2.957 \times 10^{-13} C + 3.315 \times 10^{-10} \quad (5-12)$$

上式を用いて、純ニオブの密度および原子量から、純ニオブの格子当たりの物質質量 (mol) を算出した。つづいて、水素とニオブの物質質量比で表した固溶水素濃度 (H/Nb) から、純ニオブ格子中の水素の物質質量 (mol H) を算出し、格子定数を用いて固溶水素濃度の単位を C (mol H/m³) へ変換した。

一方、本研究で用いたニオブ合金はニオブの組成が 95mol% と大きいため、293K および 773K でのニオブ合金の格子定数を純ニオブの格子定数で近似した。これを用いて、ニオブ合金の密度および平均原子量から、ニオブ合金の格子当たりの物質質量 (mol) を算出した。つづいて、水素とニオブ合金の物質質量比で表した固溶水素濃度 (H/M) から、ニオブ合金格子中の水素の物質質量 (mol H) を算出し、格子定数を用いて固溶水素濃度の単位を C (mol H/m³) へ変換した。

4.4 高い水素透過能を得るための方法

第 2 章および第 3 章において、ニオブ中への合金元素 (Pd, Ru, W) の添加によって、水素圧力に対するニオブの固溶水素濃度が抑制され、水素脆化を回避できることを述べた。しかしながら、水素透過係数 ϕ が水素の拡散係数 D および水素の溶解度係数 K によって与えられることから、水素の溶解度を低下させると水素透過能が犠牲になると一般的に考えられている。一方、4.2 節の式 (5-9) より、水素濃

度差 ΔC もしくは水素の拡散係数 D を大きくすることによって、高い $J \cdot d$ 値が得られると考えられる。しかしながら、水素の拡散係数 D は材料固有の値であり、制御することは難しい。ここでは、水素透過試験の際に大きな水素濃度差 ΔC が得られるように、水素圧力および温度条件を検討した。

4.5 実験方法

4.5.1 試料

第2章で述べた Nb-5mol%Ru 合金および Nb-5mol%W 合金のボタンインゴットより、放電加工によって厚さ 0.6mm×直径 12mm のディスク状試料を切り出した。

比較のために、純ニオブの試料片も準備した。引き抜き加工された直径 12mm×長さ 100mm、純度 99.9mass%の純ニオブ丸棒材より調製した。丸棒材より、厚さ 0.6mm×直径 12mm のディスク状試料を切り出し、アルゴンを充填した石英管内に封入した後に、1473K で 259.2 ks (72hrs) の熱処理を施した。

また、純パラジウムおよび Pd-26mol%Ag 合金の試料片も準備した。それぞれ厚さ 0.5mm の板材より、厚さ 0.5mm×直径 12mm のディスク状試料を切り出し、アルゴンを充填した石英管内に封入した後に、1273K で 10.8 ks (3hrs) の熱処理を施した。

これらの試料の表面をエメリー研磨およびバフ研磨の順に研磨して、最終的に $0.3 \mu \text{m Al}_2\text{O}_3$ 懸濁液を滴下したバフを用いて表面が鏡面になるまで研磨した。その際、鏡面研磨仕上げ後の試料の厚さが約 0.5mm となるように、研磨によって調節した。その後、鏡面仕上げされた試料をアセトン中で超音波洗浄した。つづいて、ニオブ合金および純ニオブの試料については、RF スパッタ装置を用いて、エッチングにより表面の酸化皮膜を除去した後、表面触媒および酸化保護膜として、温度 573K で試料の両面に厚さ約 200nm の Pd 皮膜を施した。

4.5.2 水素透過試験の条件と水素濃度差

第2章の2.4.2節で述べたように、もしニオブ合金の延性-脆性遷移水素濃度境界が $H/M=0.25$ 付近に存在すると仮定すれば、これより低い固溶水素濃度領域内で水素透過試験を行っても、ニオブ合金は水素脆化による破壊を起こさないことが考えられる。そこで、高圧側および低圧側ともに固溶水素濃度が $H/M=0.2$ 以下となるような水素圧力および温度条件を検討した。

Nb-5mol%Ru 合金、Nb-5mol%W 合金および純ニオブの 773K での水素透過試験の水素圧力条件を、Table 4-1 に示

す。また、それぞれの 773K での水素圧力-組成-等温線 (PCT 曲線) より見積もられた、各試験条件における水素濃度差 ΔC も併せて表中に示す。比較のために、純パラジウムおよび Pd-26mol%Ag 合金についても 773K での PCT 測定と水素透過試験を行った。これらの水素圧力条件および水素濃度差 ΔC も併せて表中に示す。本表より、本研究での水素透過条件では、純パラジウムおよび Pd-26mol%Ag 合金と比べて、ニオブ合金および純ニオブは負荷水素圧力および水素圧力差が低いにもかかわらず、高い水素濃度差 ΔC が得られていることがわかる。

Table 4-1 Conditions of hydrogen permeation test for pure niobium, pure palladium, Nb-5mol%Ru, Nb-5mol%W and Pd-26mol%Ag alloys.

Sample	Hydrogen pressure, P / MPa		ΔP / MPa	ΔC / (H/M)
	Inlet	Outlet		
Pure Nb	0.03	0.01	0.02	0.10
	0.02		0.01	0.05
Nb-5Ru	0.10	0.01	0.09	0.14
	0.05		0.04	0.07
Nb-5W	0.10	0.01	0.09	0.23
	0.05		0.04	0.12
	0.03		0.02	0.07
Pure Pd	0.26	0.06	0.20	0.01
Pd-26Ag	0.26	0.06	0.20	0.02

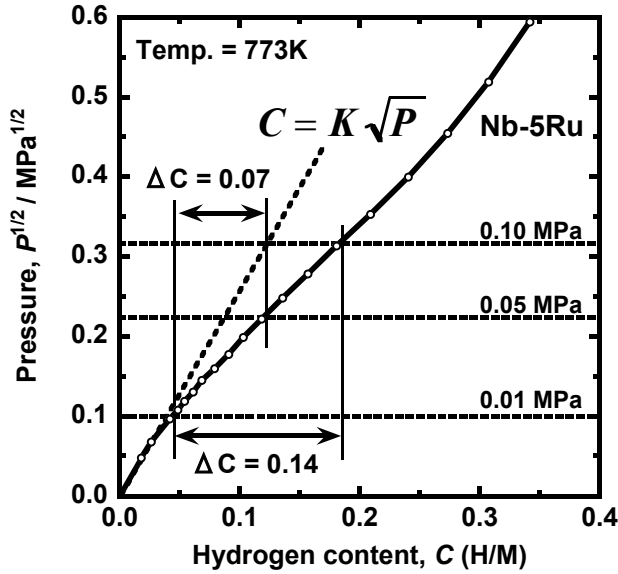


Fig. 4-4 PCT curve for Nb-5mol%Ru alloy measured at 773K.

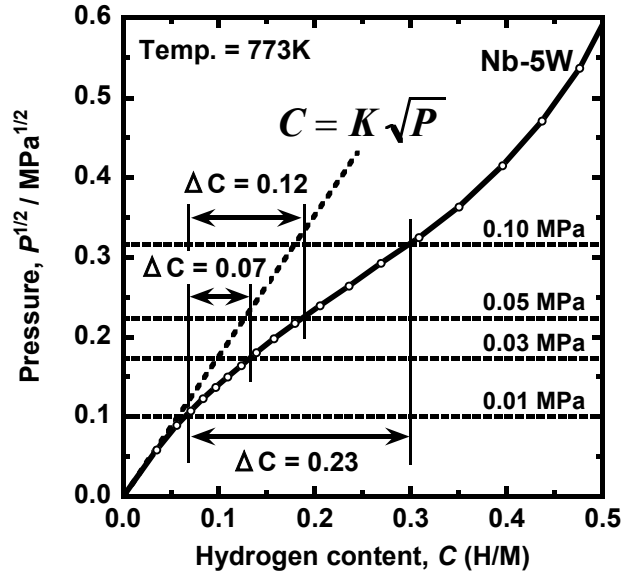


Fig. 4-5 PCT curve for Nb-5mol%W alloy measured at 773K.

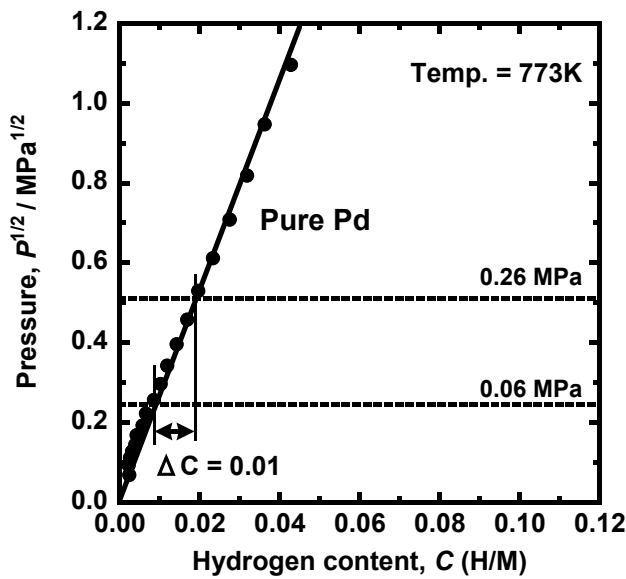


Fig. 4-6 PCT curve for pure palladium measured at 773K.

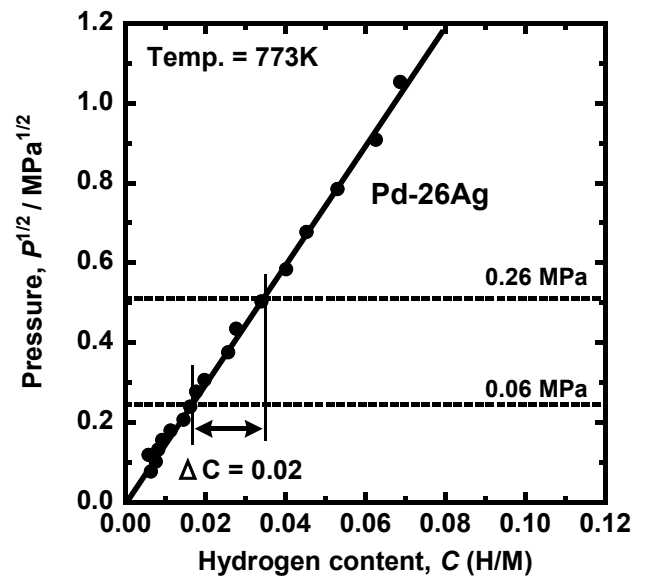


Fig. 4-7 PCT curve for Pd-26mol%Ag alloy measured at 773K.

Nb-5mol%Ru 合金、Nb-5mol%W 合金、純パラジウムおよび Pd-26mol%Ag 合金の PCT 曲線について、縦軸を水素圧力の平方根、横軸を固溶水素濃度 (H/M) としてプロットした図を Fig.4-4~Fig.4-7 に示す。本研究での水素透過条件では、Nb-5mol%Ru 合金および Nb-5mol%W 合金においてジーベルツの法則が成立してい

ないことがわかる。一方、純パラジウムおよび Pd-26mol%Ag 合金では、ジーベルツの法則が成立していることがわかる。

4.6 結果

4.6.1 ニオブ合金の水素透過能

Nb-5mol%Ru 合金、Nb-5mol%W 合金および純ニオブの水素透過試験の結果を、 $J \cdot d$ 値の経時変化として Fig.4-8 に示す。比較のために、Pd-26mol%Ag 合金および純パラジウムの結果も併せて同図中に示す。図に示すように、 $J \cdot d$ 値は安定して得られており、水素透過反応が定常状態であることがわかる。

Table 4-1 より、Pd-26mol%Ag 合金および純パラジウムと比べて、純ニオブ、Nb-5mol%Ru 合金および Nb-5mol%W 合金のいずれも水素圧力 P および水素圧力差 ΔP が小さいにもかかわらず、高い水素透過能を示している。例えば、実用のパラジウム合金である Pd-26mol%Ag 合金を用いて高压側 0.26MPa、低压側 0.06MPa で試験を行った場合と比べて、Nb-5mol%Ru 合金を用いて高压側 0.10MPa、低压側 0.01MPa で試験を行った場合は、約 4.5 倍もの高い水素透過能を示すことがわかる。Nb-5mol%W 合金においても、同様の結果が得られている。

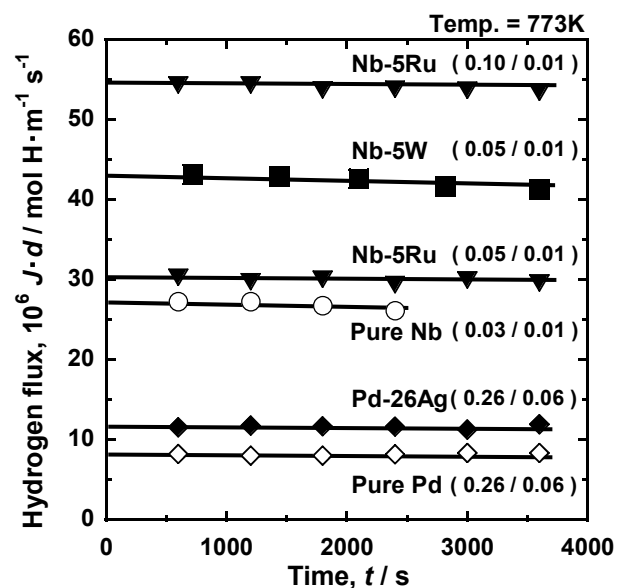


Fig. 4-8 Changes in the normalized hydrogen flux, $J \cdot d$, during the measurement at 773K. The inlet and outlet hydrogen pressures for each measurement are indicated in parentheses in the figure as (inlet/outlet [MPa]).

4.6.2 ニオブ合金の水素透過中その場の水素の拡散係数

Nb-5mol%Ru 合金、Nb-5mol%W 合金および純ニオブについて、 $J \cdot d$ 値と水素濃度差 ΔC との間の関係を調べた結果を、Fig.4-9 に示す。比較のために、Pd-26mol%Ag 合金の結果も併せて同図中に示す。各試料について、原点を通る直線関係が成り立っていることがわかる。すなわち、水素透過反応がフィックの第一法則にしたがっていることを示している。したがって、直線の傾きより、水素透過中その場の水素の拡散係数 D を見積もることができる。求めた各試料の水素の拡散係数 D を Table 4-2 に示す。また、純ニオブおよび Pd-25mass%Ag 合金の文献値を Table 4-3 に示す。

純ニオブと比べて、Nb-5mol%Ru 合金および Nb-5mol%W 合金の方が高い値が得られている。一方、Pd-26mol%Ag 合金では、Serra らによって報告された Pd-25mass%Ag 合金の値[14]と比べて、近い値が得られている。しかし、純ニ

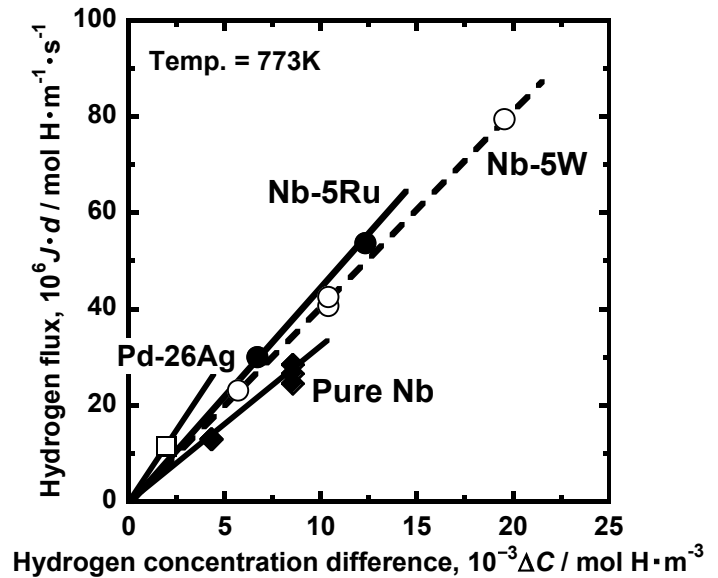


Fig. 4-9 Correlation between the normalized hydrogen flux, $J \cdot d$, and the hydrogen concentration difference, ΔC .

Table 4-2 Hydrogen diffusion coefficients at 773K for pure niobium, Nb-5mol%Ru, Nb-5mol%W and Pd-26mol%Ag alloys.

Sample	Hydrogen diffusion coefficient, $D / \text{m}^2 \text{s}^{-1}$
Pure Nb	3.07×10^{-9}
Nb- 5Ru	4.40×10^{-9}
Nb-5W	4.05×10^{-9}
Pd-26Ag	5.98×10^{-9}

Table 4-3 Hydrogen diffusion coefficients at 773K for pure niobium and Pd-25mass%Ag alloy.

	Hydrogen diffusion coefficient, $D / \text{m}^2 \text{s}^{-1}$
Pure Nb	1.05×10^{-8} [3]
	1.02×10^{-8} [4]
	1.04×10^{-8} [5]
Pd-25mass%Ag	5.46×10^{-9} [14]

オブでは、Cantelli らや Schaumann らによって報告された希薄固溶水素濃度状態での値 [3-5]と比べて、約 1/3 である。また、Pd-26mol%Ag 合金と比べて、純ニオブおよびニオブ合金の方が水素の拡散係数は低い。

これまでに、面心立方 (fcc) 系金属よりも、体心立方 (bcc) 系金属の方が水素の拡散係数が大きいことが報告されているが、これはあくまで固溶水素濃度が十分に希薄な状態の場合である[15]。本研究では、実際に水素が透過しているような高い固溶水素濃度状態において、bcc 構造のニオブ合金よりも fcc 構造のパラジウム合金の方が水素の拡散係数は高いという結果が得られた。Fig.4-2, Fig.4-4, Fig.4-5 および Fig.4-7 より、本研究での水素透過試験の条件では、Pd-26mol%Ag 合金では、固溶水素濃度 H/M が約 0.015~0.035 であるのに対して、純ニオブおよびニオブ合金では H/M が約 0.05~0.2 と高い。したがって、水素の溶解にともなう格子の膨張により水素のジャンプ距離が長くなることや、固溶水素濃度が高いために水素が動きにくくなることなどが原因で、純ニオブおよびニオブ合金の水素の拡散係数が低下している可能性がある。

実際に、ゴルスキー法による測定においても、固溶水素濃度が高くなるとニオブの水素の拡散係数が低下するという報告がある。固溶水素濃度の異なる純ニオブでの水素の拡散係数の温度依存性を Fig.4-10 に示す[16]。図より、固溶水素濃度が高くなるにつれて水素の拡散係数は低下していることがわかる。固溶水素濃度 H/Nb=0.254 の純ニオブでは、773K に外挿して得られた水素の拡散係数の値は 3.9×10^{-9} (m²/s)

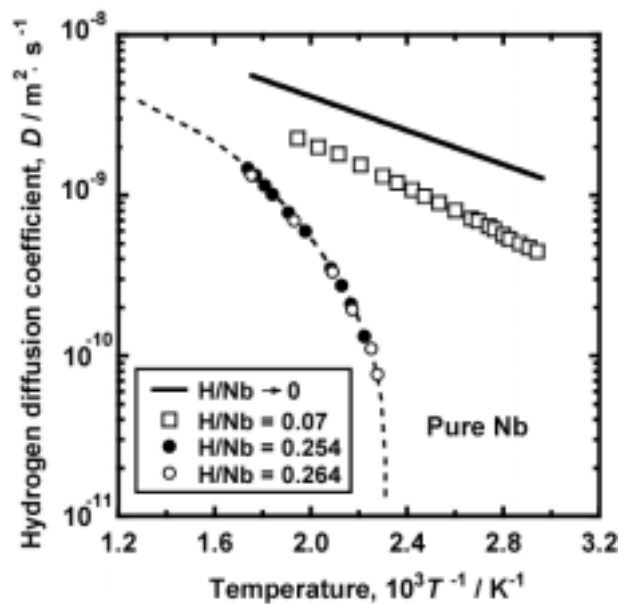


Fig. 4-10 Hydrogen diffusion coefficient for pure niobium [16].

であった。この値は、本研究で得られた値とさほど変わらない。

また、固溶水素濃度 $H/Nb=0.254$ および $H/Nb=0.264$ の純ニオブでは、温度が低くなるにつれて直線から外れるように水素の拡散係数が低下し、ある温度でゼロとなる。これは、Nb-H 系や Pd-H 系のような 2 相共存領域を持つ系において見られる現象であり、クリティカルスローイングダウンと呼ばれる [17]。水素の拡散係数は、水素濃度 c 、易動度 B および化学ポテンシャル μ を

用いて、 $D=cB\frac{\partial\mu}{\partial c}$ と表される。 $\alpha+\alpha'$ の 2 相共存領域内では、 α 相と α' 相それぞれの水素濃度 c は異なるものの化学ポテンシャル μ は等しいため、水素濃度に対する化学ポテンシャルの勾配 $\partial\mu/\partial c$ はゼロとなる。つまり、溶解度ギャップより低い温度では、化学ポテンシャルの濃度依存性がなくなることによって水素の拡散係数がゼロとなるため、水素は移動しなくなると考えられる。

Nb-5mol%Ru 合金、Nb-5mol%W 合金および純ニオブについて、773K 以外の温度においても水素透過試験を行い水素の拡散係数の温度依存性を調べた結果を、アレニウスプロットを用いて Fig.4-11 に示す。それぞれの試料において直線関係が成立していることがわかる。したがって、クリティカルスローイングダウンの影響が見られないことから、本研究では溶解度ギャップより十分に高い温度で水素透過試験が行われていると考えられる。また、以下に示すアレニウスの式より、水素の拡散のための活性化エネルギー E_a を求めることができる。

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{m}^2/\text{s}) \quad (5-13)$$

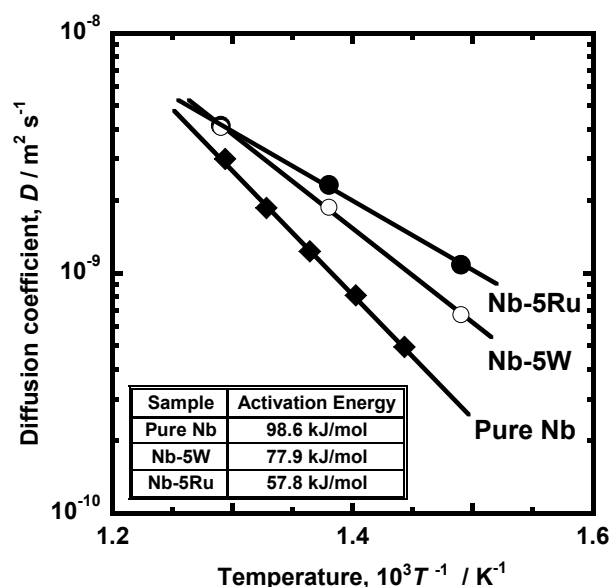


Fig. 4-11 Temperature dependence of hydrogen diffusion coefficient for pure niobium, Nb-5mol%Ru and Nb-5mol%W alloys.

上式より得られた活性化エネルギーを Table 4-4 に示す。また、純ニオブの文献値を Table 4-5 に示す[3-5]。純ニオブの活性化エネルギーは、これまでに報告されている値と比べて約 9.5 倍である。これは、文献値が希薄固溶水素濃度状態での測定結果であるのに対して、本研究では高固溶水素濃度状態であるため、水素の溶解にともなう格子の膨張により水素のジャンプ距離が長くなることなどの影響によって、水素が動きにくくなっている可能性がある。Fig.4-10 より明らかなように、固溶水素濃度が限りなくゼロに近い場合と比べて、 $H/Nb=0.254$ および $H/Nb=0.264$ の場合は傾きが大きく、活性化エネルギーが大きいことがわかる。

しかしながら、Fig.4-10 の $H/Nb=0.254$ および $H/Nb=0.264$ の純ニオブと比べて、Fig.4-11 の純ニオブは H/Nb が約 0.1~0.2 と小さいにもかかわらず、アレニウスプロットの傾きが大きく、活性化エネルギーが大きい。この理由として、次のことが考えられる。Fig.4-10 は、表面触媒および酸化保護膜として Pd 皮膜を施していない純ニオブを用いて測定された結果である。一方、Fig.4-11 は、Pd 皮膜を施した純ニオブによって測定された結果である。したがって、後者と比べて前者は水素が固

Table 4-4 Activation energies for pure niobium, Nb-5mol%W and Nb-5mol%Ru alloys.

Sample	Temperature, T / K	Activation energy, $E_a / kJ \cdot mol^{-1}$
Pure Nb	693 - 773	98.6
Nb-5W	673 - 773	77.9
Nb-5Ru	673 - 773	57.8

Table 4-5 Activation energies for pure niobium.

Sample	Activation energy, $E_a / kJ \cdot mol^{-1}$
Pure Nb	10.5 [3]
	10.2 [4]
	10.6 [5]

溶しにくいいため、固溶すべき量の水素が試料全体に溶けておらず、実際には固溶水素濃度 H/Nb が 0.254 または 0.264 よりも低い可能性がある。また、ゴルスキー法と水素透過中その場解析法とで測定原理が異なることも原因である可能性がある。

以上のように、水素透過条件での固溶水素濃度状態を正しく理解したうえで、水素透過中その場で水素の拡散係数や活性化エネルギーを評価することはたいへん重要である。

4.6.3 水素透過試験後の膜試料の外観

水素透過試験後に、装置内を真空引きして室温まで冷却した後、治具から試料を取り出した。純ニオブおよびニオブ合金のいずれの試料においても、固溶水素濃度 H/M が 0.2 を超えない場合は、水素脆化による破壊は起こらなかった。このことから、延性-脆性遷移水素濃度境界を超えない固溶水素濃度領域であれば、純ニオブであっても水素透過膜として使用できると考えられる。

Nb-5mol%W 合金を用いて温度 773K、高圧側 0.10MPa、低圧側 0.01MPa で水素透過試験を行った場合は、試験中は割れなかったものの、試験後に真空引きおよび冷却を行ったところ、試料に

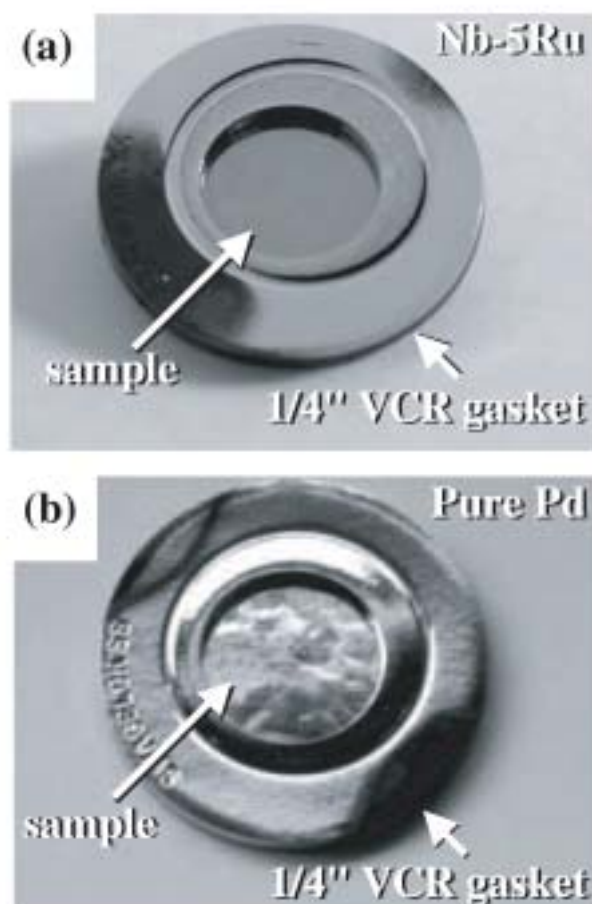


Fig. 4-12 Appearances of the disk samples for (a) Nb-5mol%Ru alloy and (b) pure palladium, both evacuated and cooled down to room temperature after the hydrogen permeation test.

亀裂が入った。Fig.4-5 より明らかなように、高圧側での固溶水素濃度 H/M は約 0.3 であることから、Nb-5mol%W 合金の場合も、 $H/M=0.25$ 付近に延性－脆性遷移水素濃度境界が存在する可能性がある。

水素透過試験後の Nb-5mol%Ru 合金および純パラジウムの外観を Fig.4-12 に示す。Nb-5mol%Ru 合金は鏡面を保っており、変形も見られない。一方で、純パラジウムでは粒界のファセットが明瞭に見られ、表面が粗くなっていることがわ

かる。この理由として、ニオブと比べてパラジウムは高温強度に乏しいため、わずかな固溶水素濃度であっても変形を起こしてしまうことが考えられる。また、パラジウムでは高い $J \cdot d$ 値を得るために高い水素圧力差を必要とすることも、変形を起こしやすくする原因のひとつである。

室温での純ニオブ、Nb-5mol%Ru 合金、Nb-5mol%W 合金、純パラジウムおよび Pd-26mol%Ag 合金のマイクロビッカース硬さを Table 4-6 に示す。表より、パラジウム系と比べて、ニオブ系は高い硬度を有することがわかる。一方、ニオブはパラジウムよりも高い融点を有するため、耐熱性に優れていると考えられる。水素透過膜用金属材料には、水素透過特性だけでなく高い耐熱構造特性も必要であると考えられる。そのため、耐熱性に優れているニオブ系は、水素透過膜用金属材料として有望である。

Table 4-6 Micro vickers hardness values for pure niobium, pure palladium, Nb-5mol%Ru Nb-5mol%W and Pd-26mol%Ag alloys at room temperature.

Sample	Micro-vickers hardness
Pure Nb	95
Nb- 5Ru	217
Nb-5W	154
Pure Pd	38
Pd-26Ag	48

4.7 考 察

4.7.1 水素濃度差の重要性

Fig.4-9 より、水素の拡散係数がほぼ一定であるような固溶水素濃度領域においては、水素濃度差 ΔC を大きくとれる条件で水素透過試験を行うことによって、高い $J \cdot d$ 値を得ることができると考えられる。ただし、水素脆化によるニオブ合金および純ニオブの破壊を避けるためには、固溶水素濃度 H/M を約 0.2 程度まで抑える必要があることから、低压側を真空に引いたとしても、得られる水素濃度差 ΔC の最大値は $\Delta H/M$ で約 0.2 程度であると考えられる。このように、固溶水素濃度および水素濃度差を考慮した水素透過条件の設定が重要であると考えられる。

Table 4-2 より、面心立方 (fcc) 構造を有する純パラジウムおよび Pd-26mol%Ag 合金では水素の拡散係数が高いものの、水素圧力-組成-等温線 (PCT 曲線) の測定結果より、高い水素圧力および大きな水素圧力差を負荷してもあまり大きな水素濃度差 ΔC が得られないことがわかる。一方、体心立方 (bcc) 構造を有する Nb-5mol%Ru 合金、Nb-5mol%W 合金および純ニオブでは水素の拡散係数が低いものの、低い水素圧力および小さな水素圧力差の条件であっても大きな水素濃度差 ΔC をとることが可能である。その結果として、ニオブ合金および純ニオブは Pd-26mol%Ag 合金よりも高い $J \cdot d$ 値が得られている。

4.7.2 ニオブの水素の拡散係数に及ぼす合金元素の添加効果

一般的に、合金元素の添加によって水素の拡散係数は低下するとこれまで考えられてきた。実際に、温度 533K~913K での純パラジウムおよび Pd-Ag 合金の水素透過試験の結果より、Ag の添加量が増加するにつれて水素の拡散係数が低下することが報告されている[18]。しかしながら、本研究では、水素透過中その場解析によって、純ニオブと比べて Nb-5mol%Ru 合金および Nb-5mol%W 合金の水素の拡散係数 D は高く、水素の拡散のための活性化エネルギー E_a は低いという結果が得られ

た。水素吸蔵合金の分野では、ニオブのような水素との結合力が大きい金属中へ、水素との結合力が比較的弱い元素を合金元素として添加することによって、水素放出特性が向上することは一般的に知られている[19]。このように考えれば、ニオブ中への Ru または W の添加により水素が不安定化されたことによって、活性化エネルギーが低下した可能性がある。しかしながら、水素との親和性の低い Cr や Mo をバナジウム中へ添加すると、水素の拡散のための活性化エネルギーが高くなるという報告がある[20]。このように、金属中での水素の拡散に対して、合金元素の添加がどのような影響を及ぼすかについては、不明な点が多い。

Fig.4-11 より、純ニオブと比べて、Nb-5mol%Ru 合金および Nb-5mol%W 合金はアレニウスプロットの傾きが小さいことがわかる。したがって、純ニオブと比べて、Nb-5mol%Ru 合金および Nb-5mol%W 合金では、水素の拡散係数に及ぼす温度の影響が小さい。

4.8 小 括

水素透過試験条件での固溶水素濃度および水素濃度差を正しく理解したうえで Nb-5mol%Ru 合金、Nb-5mol%W 合金および純ニオブの水素透過試験を行い、水素透過能および水素の拡散係数を定量的に調べた。固溶水素濃度を抑えつつ、膜試料の高圧側と低圧側間の水素濃度差 ΔC を大きくとれるような水素透過試験条件を与えることによって、水素脆化が回避され、高い水素透過能が得られることが明らかになった。

【第 4 章の参考文献】

[1] W. Luo, K. Ishikawa and K. Aoki : J. Alloy. Compd. 407 (2006) 115-117.

- [2] K. Hashi, K. Ishikawa, T. Matsuda and K. Aoki : J. Alloy. Compd. 425 (2006) 284-290.
- [3] R. Cantelli, F. M. Mazzolai, M. Nuovo, Phys. Status Solidi B 34 (1969) 597-600.
- [4] G. Schaumann, J. Völki, G. Alefeld, Phys. Status Solidi B 42 (1970) 401-413.
- [5] G. Schaumann, J. Völki, G. Alefeld, Phys. Rev. Lett. 21 (1968) 891-893.
- [6] JIS HB Plastics I (Test Methods), (2005) 922.
- [7] A. Sieverts and G. Zaph : Z. Physik. Chem. 174 (1935) 359-364.
- [8] E. Veleckis and R. K. Edwards : J. Phys. Chem. 73 (1969) 683-692.
- [9] 深井 有, 田中 一英, 内田 裕久 : 水素と金属 一次世代への材料学一, (内田老鶴圃, 1998).
- [10] J. Crank : The Mathematics of Diffusion, Second Edition (Oxford University Press, 1975).
- [11] A. Pialoux, M. L. Joyeux and G. Cizeron : J. Less-Common Met. 87 (1982) 1-19.
- [12] K. Cenzual, L. M. Gelato, M. Penzo and E. Parthe : Acta Cryst. B47 (1991) 433-439.
- [13] 南部 智憲 : 博士論文, 名古屋大学 (2006).
- [14] E. Serra, M. Kemali, A. Perujo, D. Ross, Metall. Mater. Trans. A 29A (1998) 1023-1028.
- [15] Y. Fukai and H. Sugimoto : Adv. Phys. 34 (1985) 263.
- [16] H.C. Bauer, J. Völki, J. Tretkowski and G. Alefeld : Z. Phys. B 29 (1978) 17-26.
- [17] J. Tretkowski, J. Völki, G. Alefeld : Z. Naturforsch. A 26 (1971) 588.
- [18] G. L. Holleck : J. Phys. Chem. 74 (1970) 503-511.
- [19] 大角泰章 : 新版 水素吸蔵合金 ーその物性と応用ー, (アグネ技術センター, 1999).
- [20] H. Nakajima, M. Yoshioka, M. Koiwa : Trans. Japan. Inst. Metals. 28 (1987) 949-956.

第 5 章 水素透過膜用ニオブ合金の設計

5.1 緒言

フィックの第一法則より、膜厚 d を小さくすれば、高い水素透過速度 J を得ることができると考えられる。Aoki らが開発した Nb-Ti-Ni 系複相水素透過膜合金は、冷間での加工性に優れており、容易に薄膜化することが可能であるため、高い水素透過速度 J を得ることができると考えられる。しかしながら、圧延加工によって導入された転位等の欠陥は水素原子をトラップするため、水素透過能が低下することが一般的に知られている[1]。そこで、Nb₄₀Ti₃₀Ni₃₀ 合金の水素透過能や組織、硬さ等に及ぼす加工と熱処理の影響が調べられている[2]。このように、水素透過膜用金属材料としての実用化へ向けて、ニオブ合金の様々な特性が定量的に評価されている。

一方、本研究では、水素雰囲気中でのニオブ合金の基礎的な特性を定量的に評価してきた。これらの結果は、水素透過膜用の新規ニオブ合金を設計するうえで、たいへん重要な情報を数多く含んでいる。そこで本章では、第 2 章、第 3 章および第 4 章で得られた結果を総合的に解析することによって、水素透過膜用の新規ニオブ合金を設計するための考え方を検討する。

5.2 定量評価の重要性

第 2 章および第 3 章において、ニオブ中への合金元素 (Pd, Ru, W) の添加によって、水素圧力に対するニオブの固溶水素濃度を抑制し、水素脆化を回避できること

を述べた。また、第4章において、膜試料の高圧側と低圧側の間に大きな水素濃度差 ΔC をとることによって、高い水素透過速度 J が得られることを述べた。これらの重要な知見は、水素雰囲気中あるいは水素透過中その場で、ニオブ合金の水素溶解特性、機械的性質および水素透過特性という基礎的なデータを定量的に評価し、水素脆性および水素透過能に及ぼす固溶水素濃度状態の影響を調べることによって初めて得られた。したがって、ある温度での水素圧力と固溶水素濃度の関係や水素圧力差と水素濃度差の関係などの情報が得られる水素圧力-組成-等温線（PCT曲線）を測定することは、極めて重要である。また、PCT曲線の形状から、水素雰囲気中でのニオブ合金の様々な特性を推測できるため、高性能な水素透過膜用ニオブ合金を効率良く開発することが可能になる。したがって、PCT曲線に基づいた設計を行うことが重要である。

5.3 水素透過膜用ニオブ合金の設計の考え方

第4章で得られた結果より、適切な水素圧力および温度条件を設定すれば、表面にパラジウム皮膜を施した純ニオブであっても、水素脆化による破壊を回避しつつ、高い水素透過能が得られることがわかった。しかし、773Kでの長時間の使用によって、パラジウムとニオブとの間で相互拡散が起これ、パラジウム皮膜が劣化する恐れがある。このため、例えば673K程度の少し低い温度で水素を透過させることが望ましいと考えられる。しかしながら、この程度の温度では10kPa程度の低い水素圧力であっても、延性-脆性遷移水素濃度境界よりも固溶水素濃度が高くなり、水素脆化が起こってしまう。また、温度を下げることにより、ニオブの水素の拡散係数が低下してしまう。そこで、合金元素の添加によってニオブを改良する必要があると考えられる。

高い水素透過能と耐水素脆性とを兼ね備えた水素透過膜用ニオブ合金の設計の

考え方を、水素圧力—組成—等温線（PCT 曲線）を用いて Fig.5-1 に示す。目安としては、目標とする水素圧力および温度条件において、固溶水素濃度 H/M を 0.2 以下に抑えつつ、できるだけ大きな水素濃度差 ΔC が得られるように、合金元素の種類とその添加量を決定すれば、水素脆化を起さずに高い水素透過能が得られると考えられる。また、ニオブ中へ Ru や W などの合金元素を添加することによって、水素の拡散係数が向上して水素の拡散のための活性化エネルギーが低下することも、合金の設計のうえで重要な知見である。ただし、水素透過膜として使用するうえで、ニオブ合金自体の加工性や靱性も重要である。したがって、合金元素の種類とその添加量を考慮した合金設計が必要である。

水素透過膜用金属材料の設計では、水素透過特性だけでなく、高温での長時間の使用を可能とするだけの耐熱構造特性も必要になる。ニオブはパラジウムよりも高温強度に優れており、原子炉用の耐熱材料等に用いられていることから、ニオブを主成分とした水素透過膜用金属材料は、高温耐久性に優れることが期待できる。

金属水素透過膜の使用中に析出等の組織変化が起こると、水素雰囲気中での機械的性質や水素透過能が変化してしまうことが考えられる。そのため、組織安定性に優れた固溶体単相合金が適していると考えられる。このことから、合金元素としては、ニオブに対して固溶限の広い Ru や W のような元素が良いと考えられる。その他にも、Mo、V、Ta、Re などニオブに対して固溶限が広い。

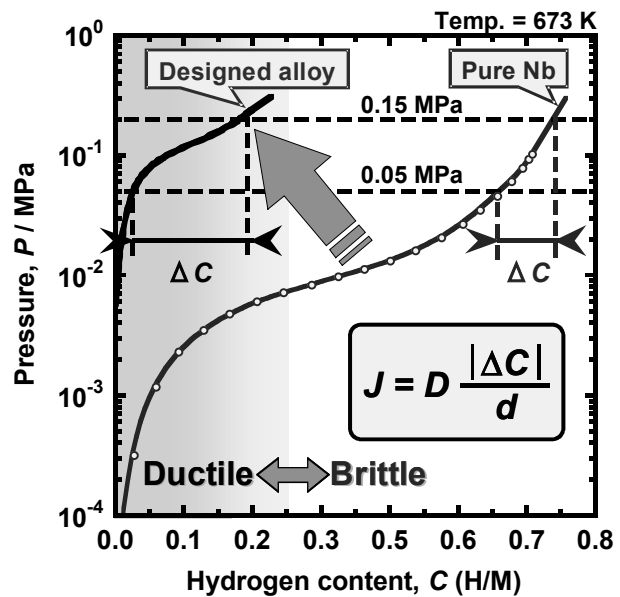


Fig. 5-1 Schematic illustration showing the concept for alloy design of Nb-based hydrogen permeable membrane with high hydrogen permeability and strong resistance to hydrogen embrittlement.

5.4 パラジウム皮膜の安定性

5.3 節では、水素透過能、耐水素脆性、加工性、靱性、高温耐久性および組織安定性の観点から、水素透過膜用ニオブ合金の設計のための考え方を述べた。しかしながら、これはあくまで水素透過膜用としての金属材料の設計思想であり、実際に水素透過膜として実用化するためには、薄膜化した後の熱処理や、表面のパラジウム皮膜の成膜などについても検討する必要がある。特に、パラジウム皮膜の耐久性は水素透過膜としての機能性の保持に大きく関わるものであるため、パラジウム皮膜の安定性に及ぼす成膜の方法および条件などを調べる必要がある。また、開発目標である 10 万時間の耐久性を実現するためには、パラジウムとニオブとの間の相互拡散という基礎的な立場から、拡散距離や拡散時間を定量的に評価することにより、パラジウム皮膜の最適な膜厚を検討することが必要である。

パラジウム皮膜が劣化すると表面にニオブが現れることから、パラジウム中へニオブが拡散していることが考えられる[3]。しかしながら、パラジウムのマトリックス中へ入るニオブ原子の拡散のデータは報告されていない。一方、ニオブのマトリックス中へ入るパラジウム原子の拡散については報告があり、拡散の頻度因子は $D_0=2.38 \times 10^{-4}$ (m²/s)、拡散のための活性化エネルギーは $E_a=399.5$ (kJ/mol) である[4]。そこで、目安としてニオブ中で 200nm の距離をパラジウムが拡散する場合を考えると、773K では 8 億年以上かかる計算になる。この理由として、相互拡散は空孔を媒介して起こるが、ニオブの融点が 2750K と高いために空孔の形成エネルギーが高く、空孔が形成されにくいことが考えられる。しかしながら、粒内での拡散は遅くとも、粒界での拡散は速い可能性がある。また、水素の溶解によって金属中に空孔等の欠陥が導入されるという報告[1]もあり、これによって水素雰囲気中ではパラジウムとニオブがより相互拡散しやすくなっている可能性がある。したがって、パラジウム皮膜の状態に及ぼす高温水素雰囲気の影響などについても調べる必要がある。

5.5 水素透過膜用パラジウム合金の支持体としての利用

現在のパラジウム系水素透過膜の分野では、膜厚を数 μm まで薄くすることによって、実際に得られる水素透過速度を向上させようとする試みが広く行われている。しかしながら、膜厚が薄すぎるため自立することができない。そこで、多孔質アルミナ等のセラミック材料が支持体として用いられている[5, 6]。しかし、パラジウムが高温耐久性に乏しいことや、パラジウム金属とセラミックの熱膨張率が大きく異なるため、膜が剥離してしまうなど耐久性に問題がある。

一方、水素透過膜用ニオブ合金は非パラジウム系の水素透過膜材料であるが、表面触媒としてパラジウム皮膜が不可欠である[7]。つまり、完全にパラジウムフリーというわけではなく、ほとんどの非パラジウム系水素透過膜材料は表面にパラジウム皮膜を施している。現在のパラジウム系水素透過膜の分野では、高い水素透過速度を得るために膜厚を数 μm まで薄くしていると述べたが、さらに数百 nm オーダーまで薄くすれば、その厚さは非パラジウム系水素透過膜の表面パラジウム皮膜の厚さとほぼ同等になる。このことを考慮すると、将来、パラジウム水素透過膜の支持体として、ニオブ系などの非パラジウム系水素透過膜材料を使用するという流れに世の中が向かう可能性がある。

5.6 小 括

水素雰囲気中もしくは水素透過中その場で、水素溶解特性、機械的性質および水素透過能を定量的に調べることが重要である。これらの特性を基礎的な立場から明らかにすることによって、水素透過膜用ニオブ合金の合理的な設計が初めて可能と

なる。高い水素透過能と耐水素脆性を兼ね備えた水素透過膜用ニオブ合金を設計するためには、使用する水素圧力および温度の条件を水素圧力－組成－等温線（PCT 曲線）から得られる情報に基づいて具体的に決定して、固溶水素濃度 H/M を 0.2 以下に抑えつつ、できるだけ大きな水素濃度差 ΔC が得られるように、合金元素の種類やその添加量を決定することが求められる。ただし、水素透過膜として使用するうえで、ニオブ合金自体の加工性や靱性も重要であるため、合金元素の種類と添加量の決定には注意が必要である。

【第 5 章の参考文献】

- [1] 深井 有, 田中 一英, 内田 裕久:水素と金属 一次世代への材料学一, (内田老鶴圃, 1998).
- [2] K. Ishikawa, S. Tokui and K. Aoki : Intermetallics, *in press*.
- [3] Y. Hatano, M. Hara, K. Ishiyama, T. Abe and K. Watanabe : Proc. 15th World Hydrogen Energy Conference, (Yokohama, Japan, 2004).
- [4] H. Mehrer : Diffusion in Solid Metals and Alloys Volume26, in Group III Crystal and Solid State Physics, in Landolt-Börnsterin Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, (Springer-Verlag, 1995) 116.
- [5] S. Uemiya, T. Matsuda and E. Kikuchi : J. Memb. Sci. 56 (1991) 315-325.
- [6] D. Pizzi, R. Worth, M. G. Baschetti, G. C. Sarti and K. Noda : J. Memb. Sci. 325 (2008) 446-453.
- [7] C. Nishimura and M. Komaki : Collected Abstracts of the 2008 Spring Meeting of the Japan Institute of Metals (2008) 174.

第6章 総括

純ニオブは水素の拡散係数および水素の溶解度係数のいずれも高いため、これらの積によって与えられる水素透過係数が他の金属よりもたいへん大きいことが知られている。一方、純ニオブは水素中で著しく水素脆化を起こすことが問題となっているため、合金化などの方法によって、水素雰囲気中でのニオブの機械的性質を改善することが試みられてきた。しかしながら、ニオブ合金の水素溶解特性に基づいて、水素雰囲気中でのニオブ合金の機械的性質を定量的に調べたという報告はほとんどない。また、実際に水素が透過しているその場で、ニオブ合金の水素の拡散係数を見積もったという報告はこれまでにない。

そこで本研究では、Nb-Pd 合金、Nb-Ru 合金および Nb-W 合金の水素溶解特性を正しく評価したうえで、固溶水素濃度および水素濃度差の観点から、水素雰囲気中その場でこれらの合金の機械的性質および水素透過能を定量的に調べた。得られた結果に基づいて、高い水素透過能と耐水素脆性とを兼ね備えた水素透過膜用ニオブ合金を設計するための考え方を検討した。

第1章では、高純度水素ガスの製造における新しい水素透過膜用金属材料の開発の意義、国内外での研究状況および本研究の目的を述べた。

第2章では、Nb-Pd-(Zr)合金、Nb-Ru 合金および Nb-W 合金の水素圧力-組成-等温線 (PCT 曲線) を測定し、各ニオブ合金の水素溶解特性を定量的に調べた。得られた結果より、合金元素として Pd、Ru および W をニオブ中へ添加すると、水素圧力に対するニオブの固溶水素濃度が抑制されることが明らかになった。また、昇温操作によっても同様の効果が得られることがわかった。

第3章では、Nb-Pd、Nb-Ru および Nb-W 合金について水素雰囲気中その場でス

モールパンチ (SP) 破壊試験を行い、水素雰囲気中での機械的性質を定量的に評価した。得られた結果より、ニオブ中への合金元素 (Pd, Ru, W) の添加によって、ニオブの固溶水素濃度を抑制することにより、水素脆化を回避できることが明らかになった。

第4章では、Nb-5mol%Ru 合金、Nb-5mol%W 合金および純ニオブの水素透過試験を行い、水素透過条件での水素濃度差に基づいて、水素透過能および水素の拡散係数を定量的に調べた。また、水素濃度差を大きくとることによって、高い水素透過速度を得ることができた。

第5章では、第2章から第4章で得られた結果に基づいて、高い水素透過能と耐水素脆性とを兼ね備えた水素透過膜用ニオブ合金を設計するための考え方を述べた。水素雰囲気中もしくは水素透過中その場で、水素溶解特性、機械的性質および水素透過能を定量的に調べるのが重要である。これらの特性を基礎的な立場から明らかにすることによって、水素透過膜用ニオブ合金の合理的な設計が初めて可能となる。高い水素透過能と耐水素脆性とを兼ね備えた水素透過膜用ニオブ合金を設計するためには、使用する水素圧力および温度の条件を水素圧力-組成-等温線 (PCT 曲線) から得られる情報に基づいて具体的に決定して、固溶水素濃度 H/M を 0.2 以下に抑えつつ、できるだけ大きな水素濃度差 ΔC が得られるように、合金元素の種類やその添加量を決定することが求められる。ただし、水素透過膜として使用するうえで、ニオブ合金自体の加工性や靱性も重要であるため、合金元素の種類と添加量の決定には注意が必要である。

以上から、水素雰囲気中でのニオブ合金の基礎的な特性を定量的に調べることによって、高い水素透過能と耐水素脆性とを兼ね備えた水素透過膜用ニオブ合金の設計のために有用な知見が得られた。また、これらの知見に基づいて、本研究で用いた水素透過膜用ニオブ合金の性能を評価した結果、Nb-5mol%W 合金は適切な水素圧力および温度条件によって高い水素透過能と耐水素脆性を示すだけでなく、冷間

での加工性や靱性にも優れており、水素透過膜用ニオブ合金として有望である。

本研究に関係した論文のリストおよび関連する章

I 学会誌等

1 “Hydrogen solubility and resistance to hydrogen embrittlement of Nb-Pd based alloys for hydrogen permeable membrane”

N. Watanabe, G. X. Zhang, H. Yukawa, M. Morinaga, T. Nambu, K. Shimizu, S. Sato, K. Morisako, Y. Matsumoto and I. Yasuda

Advanced Materials Research, 26-28 (2007) pp.873-876.

— 第 2 章, 第 3 章 —

2 “Alloy Design of Nb-Based Hydrogen Permeable Membrane with Strong Resistance to Hydrogen Embrittlement”

H. Yukawa, T. Nambu, Y. Matsumoto, N. Watanabe, G. X. Zhang and M. Morinaga

Materials Transactions, 49 (2008) pp.2202-2207.

— 第 2 章～第 5 章 —

3 “Analysis of hydrogen diffusion coefficient during hydrogen permeation through pure niobium”

G. X. Zhang, H. Yukawa, N. Watanabe, Y. Saito, H. Fukaya, M. Morinaga, T. Nambu and Y. Matsumoto

International Journal of Hydrogen Energy, 33 (2008) pp.4419-4423.

— 第 4 章 —

4 “Hydrogen diffusion coefficient during hydrogen permeation through Nb-based hydrogen permeable membranes”

H. Yukawa, G. X. Zhang, N. Watanabe, M. Morinaga, T. Nambu and Y. Matsumoto

Defect and Diffusion Forum, (*in press*) (accepted for publication on 1/Aug/2008).

— 第 2 章, 第 4 章 —

5 **“Analysis of hydrogen diffusion coefficient during hydrogen permeation through niobium and its alloys”**

H. Yukawa, G. X. Zhang, N. Watanabe, M. Morinaga, T. Nambu and Y. Matsumoto
Journal of Alloys and Compounds, (*in press*) (doi:10.1016/j.jallcom.2008.08.054).

—第4章—

6 **“Alloying effects of Ru and W on the resistance to hydrogen embrittlement and hydrogen permeability of niobium”**

N. Watanabe, H. Yukawa, T. Nambu, Y. Matsumoto, G. X. Zhang and M. Morinaga
Journal of Alloys and Compounds, (*in press*) (doi:10.1016/j.jallcom.2008.10.164).

—第2章～第4章—

II 国際会議

1 **“Hydrogen solubility and resistance to hydrogen embrittlement of Nb-Pd based alloys for hydrogen permeable membrane”**

N. Watanabe, G. X. Zhang, H. Yukawa, M. Morinaga, T. Nambu, K. Shimizu, S. Sato,
K. Morisako, Y. Matsumoto and I. Yasuda

6th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, jeju,
Korea (2007).

—第2章, 第3章—

2 **“Alloying effects of Ru and W on the resistance to hydrogen embrittlement and hydrogen permeability of niobium”**

N. Watanabe, H. Yukawa, T. Nambu, Y. Matsumoto, G. X. Zhang and M. Morinaga
International Symposium on Metal-Hydrogen Systems 2008, Reykjavik, Iceland
(2008).

—第2章～第4章—

- 3 **“Analysis of hydrogen diffusion coefficient during hydrogen permeation through niobium and its alloys”**
H. Yukawa, G. X. Zhang, N. Watanabe, M. Morinaga, T. Nambu and Y. Matsumoto
International Symposium on Metal-Hydrogen Systems 2008, Reykjavik, Iceland (2008).
— 第 4 章 —

- 4 **“Hydrogen diffusion coefficient during hydrogen permeation through Nb-based hydrogen permeable membranes”**
H. Yukawa, G. X. Zhang, N. Watanabe, M. Morinaga, T. Nambu and Y. Matsumoto
4th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids, Barcelona, Spain (2008).
— 第 2 章, 第 4 章 —

- 5 **“Alloying effects on hydrogen solubility and resistance to hydrogen embrittlement for Nb-based hydrogen permeable membranes”**
H. Yukawa, M. Morinaga, N. Watanabe, G. X. Zhang, T. Nambu, Y. Matsumoto and I. Yasuda
10th International Conference on Inorganic Membranes, Tokyo, Japan (2008).
— 第 2 章～第 4 章 —

- 6 **“Resistance to hydrogen embrittlement and hydrogen permeability of Nb-Ru and Nb-W hydrogen permeable alloys”**
N. Watanabe, H. Yukawa, T. Nambu, Y. Matsumoto, G. X. Zhang and M. Morinaga
2nd Nagoya University - Tsinghua University - Toyota Motor Corporation Joint Symposium, “Materials Science and Nanotechnology for the 21th Century”, Nagoya, Japan (2008).
— 第 2 章～第 4 章 —

Ⅲ その他

1 “水素透過その場スモールパンチ試験装置の開発と純ニオブ水素透過膜の水素脆性の定量評価”

清水 一行, 佐藤 翔平, 松本 佳久, 南部 智憲, 戎 戎, 渡邊 直,
湯川 宏, 森永 正彦

日本金属学会講演概要, 第 139 回 (2006) p.170.

—第 1 章, 第 3 章—

2 “高い水素透過能と耐水素脆性を兼ね備えたニオブ系水素透過膜合金の設計方法”

南部 智憲, 清水 一行, 佐藤 翔平, 森迫 和宣, 松本 佳久, 渡邊 直,
戎 戎, 湯川 宏, 森永 正彦

日本金属学会講演概要, 第 140 回 (2007) p.272.

—第 5 章,—

3 “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 Pd の添加効果”

渡邊 直, 戎 戎, 清水 一行, 佐藤 翔平, 森迫 和宣, 南部 智憲,
松本 佳久, 湯川 宏, 森永 正彦

日本金属学会講演概要, 第 140 回 (2007) p.272.

—第 2 章, 第 3 章—

4 “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”

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

日本金属学会講演概要, 第 141 回 (2007) p.319.

—第 2 章, 第 3 章—

5 “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”

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

日本金属学会講演概要, 第 142 回 (2008) p.172.

—第 1 章, 第 3 章—

6 “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”

南部 智憲, 松本 佳久, 渡邊 直, 湯川 宏, 張 国興, 森永 正彦

日本金属学会講演概要, 第 142 回 (2008) p.173.

—第 5 章—

7 “Nb-Ru 合金の耐水素脆性と水素透過能”

渡邊 直, 深谷 容明, 斉藤 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,

日本金属学会講演概要, 第 142 回 (2008) p.173.

—第 2 章～第 4 章—

8 “高固溶水素濃度状態における水素透過能の解析法”

湯川 宏, 張 国興, 森永 正彦, 渡邊 直, 南部 智憲, 松本 佳久

日本金属学会講演概要, 第 142 回 (2008) p.174.

—第 4 章—

9 “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”

張 国興, 渡邊 直, 深谷 容明, 斉藤 良裕, 南部 智憲, 松本 佳久,
湯川 宏, 森永 正彦,

日本金属学会講演概要, 第 142 回 (2008) p.440.

—第 2 章～第 4 章—

謝 辞

本研究の遂行及び本論文の作成にあたり、親切なる御指導と御助言を賜りました、名古屋大学大学院工学研究科教授 森永 正彦 博士、同准教授 村田 純教 博士、同准教授 寺田 芳弘 博士、同助教 湯川 宏 博士、ならびに同研究員 張 国興 博士に深く感謝の意を表します。また、本論文をまとめるにあたって御助言と御討論を賜りました、北見工業大学工学部マテリアル工学科教授 青木 清 博士ならびに名古屋大学大学院工学研究科教授 興戸 正純 博士に厚く御礼申し上げます。

本研究における水素透過膜合金の試料作製については、鈴鹿工業高等専門学校材料工学科講師 南部 智憲 博士に多大なるご指導とご助力を賜りました。また、水素雰囲気中その場スモールパンチ破壊試験装置の設計開発および実験については、大分工業高等専門学校機械工学科教授 松本 佳久 博士、同専攻科機械・環境システム工学専攻学生 清水 一行 氏（現：豊橋技術科学大学大学院生産システム工学系学生）、佐藤 翔平 氏（現：東北大学大学院金属材料研究所学生）、森迫 和宣 氏、都甲 紘千 氏、ならびに同機械工学科学学生 染矢 拓範 氏に多大なるご協力を賜りました。この場で深く御礼申し上げます。

本研究を共に遂行した、名古屋大学大学院工学研究科マテリアル理工学専攻学生 戎 戎 氏（現：旭化成株式会社）、深谷 容明 氏、斉藤 良裕 氏、和田 巧 氏、山崎 基之 氏、栗倉 康崇 氏、杉山 雄一 氏に深く感謝いたします。また、日々の研究活動において御世話頂いた、技官 佐々木康俊氏、秘書 三摩唱子氏、ならびに材料設計工学研究グループの皆様に御感謝を申し上げます。

本研究の一部は、日本学術振興会の支援を受けて実施されました。ここに感謝の意を表します。

最後に、大学院への進学に理解を示し、本研究の遂行を見守っていただいた両親に心より深く感謝いたします。

2009年1月

渡 邊 直