水素透過精製用合金

天野宗幸* 西村 睦** 古牧政雄***

1. はじめに

高純度水素は光ファイバー、半導体および薬品の製造などに多量に使用されており、今後もその需要の増大が予想される。従来の水素ガスの精製法としては吸収法、深冷分離法、吸着法、拡散法などがあるが、これらのなかで最も高純度の水素が得られるのは合金膜を使用する拡散法であり、すでにPd-Ag 基合金膜が実用化されている。この合金膜は、Pd にAg を合金化していくと水素の固溶度が増大して水素化物が生成しなくなり⁽¹⁾、水素の吸収・放出の際に変形しなくなることを応用している。

また、膜分離法としては高分子膜を利用する方法が開発されている。高分子膜の場合には高純度の水素は得られないが、システムの大型化が可能であり、例えば高分子複合膜の中空糸を使用してアンモニア製造時に、多量の水素と窒素を分離回収する方法が確立されている。

近年になって水素吸蔵合金を用いる水素純化装置が国の内外で開発されている⁽²⁾。水素吸蔵合金を用いる場合には原料水素の純度に制限があり、99~99.9% 程度の水素を99.9999% 以上に純化するのに適している。

水素分子は合金膜表面で水素原子に解離してから膜中を拡散する。したがって、水素の解離および拡散の容易さが重要になる。一方、高分子膜においては水素分子は解離することなく拡散するが、その水素透過度は合金膜のそれに比較して著しく小さい。したがって、水素の分離・精製を担うポリジ

メチルシロキサンのような非多孔質膜を可能な限り薄くし、ポリスルホンのような多孔膜を支持体としている複合膜が開発されている。このような複合膜から成る中空糸が開発されているが、水素ガス分離係数が大きくないために高純度水素製造には適していない。

水素分離用合金膜に要求される条件としては水素透過度が大きいこと以外に、他のガスと反応して酸化物、窒化物、炭化物等を生成しないこと、水素脆性を起こさないことなどが挙げられる。これまでに開発されている合金膜としてはPd-Ag 基合金膜があるが、この合金膜は高価であり、473 K 以下では水素透過度は大きくない。したがって、Pd-Ag 基合金膜よりもより安価で、しかも低温における水素透過性能が優れている合金膜の開発が期待されている。

V, Nb, Ta 等は水素の拡散速度がPd よりも速く、水素の固溶度も大きいので、本質的にはPd よりも大きな水素透過度を有している。しかし、これらの金属は酸化しやすく、また水素化物を生成して脆化する欠点を有しているために、水素分離膜用材料として使用されていなかった。著者らは、Nb および Ta ほど強固で緻密な酸化皮膜を形成しないV をまず対象とし、V の水素透過度を大きく損なうことなく、水素脆性を改善する添加元素を探索してきた。その結果、V にNi⁽³⁾⁻⁽⁵⁾、Co⁽⁶⁾あるいはMo⁽⁷⁾⁽⁸⁾を適当量添加すると水素化物が生成し難くなり、水素脆性が改善できること、しかもPd よりも大きな水素透過度が得られることを見いだした。しかし、Pd 皮膜下に残存する酸化皮膜あるいは合金中の酸素、窒素等の侵入型不純物元素が水素透過に大きな影響

* 金属材料技術研究所機能特性研究部長(〒305 つくば市千現1-2-1)

** 金属材料技術研究所機能特性研究部主任研究官

*** 金属材料技術研究所機能特性研究部研究員

Alloys for Hydrogen Permeation and Purification; Muneyuki Amano*, Chikashi Nishimura**, Masao Komaki*** (National Research Institute for Metals, Tukuba)

Keywords: hydrogen permeation, hydrogen purification, membrane, vanadium nickel alloy, vanadium molybdenum alloy

1994年11月1日受理

を及ぼすことなども明らかになり、その問題を解決するための研究も行った。ここでは代表的な V-Mo 基合金と V-Ni 基合金に関する研究結果の概要を紹介して、既存の Pd-Ag 基合金以外にも有望な水素分離膜用合金、すなわち水素透過精製用合金があることを示したい。

2. 水素透過特性の評価方法

(1) 試料

実験に使用した V の純度は 99.7 質量%であり、侵入型不純物として O, N, C をそれぞれ 0.082, 0.010, 0.025 (mol%) 含んでいた。合金添加元素の Ni および Mo は 99.9 質量%純度のものを用いた。添加量は 10~50 mol% の範囲で変えた。また、脱酸剤としては Ti, Y, La および Zr を用いた。

合金の溶製はアルゴン中のアーク溶解法を用いて行った。溶製した各 100 g のボタン状インゴットを真空中 1573 K で 14.4 ks の均一化処理後アルゴンガスをを用いて急冷した。次に、2 mm 厚の板を切り出し、それを 1.2 mm 厚まで冷間圧延した。V-Mo 基合金で冷間圧延が不可能な試料の場合はインゴットから直接 1 mm 厚の板を切り出した。各板から直径 12 mm のディスクを切り出し、エメリー紙およびアルミナを用いて研磨し、真空中 1573 K で 14.4 ks 間保持してからアルゴンガスをを用いて急冷した。各円盤試料は化学研磨した後、アルミナで軽く研磨した後パルスメッキ法あるいは真空中蒸着法を用いて約 100 nm の Pd 被覆を行って水素透過試験用試料とした。また、再結晶処理した直径 12 mm、厚さ 0.7 mm の Pd 板および厚さ 1.2 mm の V 板を比較試料とした。ここで指摘しておきたいことは本文中ではしばしば合金膜と表現しているが、試料の厚さは約 1 mm であり、むしろ板に近いことである。

合金試料の PCT 特性を測定することにより、水素透過試験温度範囲における水素の固溶係数を求め、また水素化物の存在の有無等を調べた。

(2) 水素透過試験

試料の水素透過度と拡散係数をガス透過法で測定した。水素透過度は東洋テクニカ製質量流量計 (ST-10) を用いて測定した。拡散係数は time-lag 法を用いて測定した。測定温度範囲は 373~673 K、水素ガス圧力範囲は 1.2~303 kPa であり、水素ガスは 99.99999 質量%のものを使用した。水素透過特性の良好な再現性は、空气中 573 K で 600 s 間ベーキング処理をすることにより得られた。また、水素透過度 ϕ と水素拡散係数 D から求められる固溶定数 K ($K = \phi/D$) を PCT 線図から求めたそれと比較した。

水素分離膜用合金として有望かどうかの目安あるいは添加元素の量を定める際に、473 K において上流側の水素圧が 0.1 MPa で亀裂が発生しないことを条件とした。V-15 mol%Ni に関しては水素添加後、523 K のシリコンオイル中

で引張試験を行った。

3. PCT 特性

水素透過精製用合金は通常膜にして使用する。水素透過条件下で水素化物を生成するような合金は脆いので使用できない。また、多量の水素を固溶する合金は水素透過度の観点からは望ましいが、水素の吸収・放出時の体積変化が大きいため亀裂が発生しやすくなる。したがって、水素の固溶度を適当に調節する必要がある。そのためには、圧力-組成等温線図 (PCT) を求めることが重要になる。水素透過試験を行った合金も PCT を測定した。次にその代表的な例を示す。

図 1 は V-10 mol%Mo 合金および V-20 mol%Mo 合金の 573 K における水素吸収 (ab)・放出 (de) 時の PCT を示している⁽⁷⁾⁽⁸⁾。この結果は Mo の量が少なくなると水素固溶度が著しく増大することを示しているが、10 mol%Mo の場合でも水素化物生成に基づくプラトーは見られない。

図 2 は V-15 mol%Ni 合金の 448 K, 523 K および 623 K における水素吸収・放出時の PCT を示している⁽⁶⁾。この合金においてもプラトーは見られない。V の水素固溶度の減少に及ぼす Ni 添加の影響は Mo よりは大い。これは添加元素の格子定数に及ぼす影響とある程度関連があるように思われる。例えば、V, V-15 mol%Mo 合金および V-15 mol%Ni 合金の格子定数は、それぞれ 0.3027 nm, 0.3045 nm および 0.2993 nm である。Mo の添加は V の格子定数を

図 1 V-10 mol%Mo 合金および V-20 mol%Mo 合金の 573 K における水素吸収・放出時の PCT 曲線⁽⁷⁾⁽⁸⁾。

図2 V-15 mol%Ni合金の448 K, 523 Kおよび623 Kにおける水素吸収・放出時のPCT曲線⁽⁶⁾.

増大させるので、それが添加効果が少ない原因の一つになっているように思われる。

4. 水素透過度と拡散係数

VにMoおよびNiをそれぞれ加えていくと濃度の増大とともに水素の透過度および拡散係数は減少する。

図3および図4にはPd被覆したV-Mo合金膜の水素の透過度および拡散係数のMo濃度依存性をそれぞれ示している⁽⁷⁾⁽⁸⁾。水素透過度は30 mol%Moの試料でもPdのそれより大きい。比較のために製品化されている合金組成に近いPd-30 mol%Ag合金⁽⁹⁾の水素透過度⁽⁹⁾を点線で示している。また、水素拡散係数はMoの量とともに減少しているが、その勾配はほぼ等しい。すなわち、拡散の活性化エネルギーが23~26 kJ/molである。一方、エントロピー項はMo濃度とともに減少している。このことはMoが水素が入る侵入型位置をブロックしていることを示唆している。

V-Mo基合金において水素の固溶度は温度の低下とともに著しく増大している。このことは低温ほど水素吸収による体積膨張が大きくなり、亀裂を発生し易くなることを示唆している。この傾向はMoの量が少ないほど顕著になり、Moの量が20 mol%以下になると473 Kにおいて上流側の圧力が0.1 MPa以下でも亀裂が発生した。前述したように473 Kにおいて上流側の圧力が0.1 MPaで亀裂が発生しないことを膜材料としての条件として、その条件を満足する合金元素

図3 Pd被覆したV-Mo合金(mol%)の水素透過度⁽⁷⁾⁽⁸⁾。比較のためにPdおよびPd-30 mol%Ag合金⁽⁹⁾の水素透過度も示している。

図4 Pd被覆したV-Mo合金(mol%)の水素拡散係数⁽⁷⁾⁽⁸⁾。

の添加量を調べた。その結果、Mo では 30 mol% 必要であるが、Ni では 15 mol% で十分であった。

図 5 には V-10 mol%Mo 合金および V-20 mol%Mo 合金の水素固溶定数 K を PCT から求めた、すなわち平衡状態で求めたものと、水素の透過度と拡散係数から求めたものを比較している⁽⁷⁾。いずれの合金においても水素透過試験から求めたものは水素固溶定数が小さくなっている。これは表面の影響が現れていることを示唆しており、V-Ni 基合金においてはこの傾向がより顕著であった。

図 6 には V-15 mol%Ni 合金および合金溶製時に脱酸剤 Y, Ti および Zr を添加した合金の水素透過度を示している⁽⁵⁾。侵入型不純物量とほぼ等しい 0.05 mol% の脱酸剤を添加した場合には添加しない合金よりもいずれも 473 K 以上の温度において水素透過度が大きくなっている。しかし、0.5 mol%Zr の例を示しているように、脱酸剤が多い場合には添加しない場合よりも水素透過度が減少した。これは固溶している脱酸剤自身が水素をトラップするためと考えられる。

図 7 には図 6 に示している各試料の水素拡散係数を示している⁽⁵⁾。比較のために V⁽¹⁰⁾ および Pd 中の水素拡散係数も示している。0.05 mol% の脱酸剤を添加した試料の水素拡散係数は添加していない試料および Pd より大きくなっているが、V のそれに比較すると著しく小さい。

図 6 および図 7 に見られるように、V-Ni 基合金試料の水素の透過度および拡散係数は約 473 K 以下で急激に減少する傾向がある。この水素のトラッピング現象は脱酸剤を添加

図 5 V-10 mol%Mo 合金および V-20 mol%Mo 合金の水素の固溶定数 K を PCT から求めたものと水素透過試験から求めたものとの比較⁽⁷⁾。

図 6 V-15 mol%Ni 合金および合金溶製時に脱酸剤 Y, Ti および Zr を添加した合金の水素透過度⁽⁵⁾。

図 7 図 6 に示している各試料の水素拡散係数。比較のために V⁽¹⁰⁾ および Pd 中の水素拡散係数も示している。

している試料においても認められるので、合金膜中の固溶酸素のような不純物に起因しているのではなく、Pd 被覆時に残存している酸化皮膜の影響と考えられる。この考察を支持する結果として、Pd 被覆前に La あるいは Y を数 10 nm 蒸着し、残存酸化皮膜を改質すると 373 K のような低温まで顕著な水素トラッピング現象は認められなかった。しかし、この方法では Pd 被覆の安定性が低下するために、耐久性の観点からは良い方法とはいえない。

5. 機 械 的 性 質

水素透過精製用合金として要求される機械的性質に関しては明確な基準はない。今回は 473 K で上流側の水素圧を 0.1 MPa にしても亀裂を発生しないことを水素分離膜用合金として有望とみなす機械的条件の一つとした。しかし、今回のようにディスク試料をフランジで固定する場合と、例えば管に加工して水素を透過させる場合とでは応力のかかり方が異なる。水素を添加した試料を使用温度範囲で引張試験する方法も一つの評価方法と思われるが、伸びが何%以上必要という条件は分離膜としては条件が厳し過ぎると思われる。圧縮応力が掛かるような条件下で使用するすれば亀裂が発生し難くなるからである。いずれにしても、引張試験で延性を示す材料が望ましいことは変わらない。

図 8 には水素を 34 ppm および 74 ppm 含有している V-15 mol%Ni 合金および比較試料 V の 523 K における引張応力-歪曲線を示している⁽⁸⁾。合金試料は 1573 K から急冷し

図 8 水素を34質量 ppm および74質量 ppm 含有している V-15 mol%Ni 合金および V の 523 K における引張応力-歪曲線⁽⁸⁾。

ている。この結果から合金の引張変形応力は V の 3 倍以上であり塑性変形し難くなっていること、また伸びの水素濃度依存性が大きいことが分かる。応力-歪曲線に不連続性が見られるが、引張試験後の SEM 観察で合金試料においては双晶変形とすべり変形の両方が起こっていることが明らかとなった。一方、1573 K から急冷後 1273 K で時効処理を行った合金試料は、523 K で 0.3% しか伸びなかった。時効処理後の試料を EPMA で分析した結果、母相および析出相はそれぞれ $\text{VNi}_{0.136}$ および $\text{VNi}_{0.351}$ の組成式で表されることが分かった。水素分離膜として使用する場合にはこの析出相がない、強制固溶体の状態で使用する必要がある。

6. お わ り に

水素透過精製用合金として Pd-Ag 基合金以外にも有望な合金があることを、著者らの最近の研究を紹介することにより示した。紹介した V 基合金の中でも、機械的性質等も考慮すると V-Ni 基合金が有望と思われる。しかし、その合金を水素分離膜として使用するためには、表面処理技術の確立、耐久性試験等に関する研究を継続していく必要がある。

文 献

- (1) E. Wicke and H. Brodowsky: *Hydrogen in Metals II*, ed. G. Alefeld and J. Völkl, Springer-Verlag, (1978), 73.
- (2) 大角泰章: 水素吸蔵合金—その物性と応用—, アグネ技術センター, (1993), 451.
- (3) M. Amano, M. Komaki and C. Nishimura: *J. Less-Common Metals*, **172-174**(1991), 727.
- (4) C. Nishimura, M. Komaki and M. Amano: *Mater. Trans. JIM*, **32**(1991), 501.
- (5) 古牧政雄, 西村 睦, 天野宗幸: 日本金属学会誌, **56**(1992), 729.
- (6) 天野宗幸, 佐々木靖男, 中村恵吉, 西村 睦, 古牧政雄, 柴田美智男: 金属材料技術研究所研究報告集, **11**(1990), 277.
- (7) C. Nishimura, M. Komaki and M. Amano: *Proc. IUMRS Int. Meeting on Advanced Materials*, (1993).
- (8) 天野宗幸, 西村 睦, 古牧政雄: 金属材料技術研究所研究報告集, **14**(1993), 187.
- (9) G. L. Holleck: *J. Phys. Chem.*, **74**(1970), 503.
- (10) J. Völkl, G. Schaumann and G. Alefeld: *J. Phys. Chem. Solid.*, **31**(1970), 1805.

略 号

PCT : pressure-composition-temperature, 圧力-組成等温線
図。

SEM : scanning electron microscopy, 走査型電子顕微鏡法。

EPMA : electron probe micro analysis, X 線マイクロ解析。