

# 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

渡邊 直<sup>1,\*</sup> 湯川 宏<sup>1</sup> 南部 智憲<sup>2</sup>  
松本 佳久<sup>3</sup> 張 国興<sup>1</sup> 森永 正彦<sup>1</sup>

<sup>1</sup>名古屋大学大学院工学研究科マテリアル理工学専攻

<sup>2</sup>鈴鹿工業高等専門学校材料工学科

<sup>3</sup>大分工業高等専門学校機械工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 73, No. 9 (2009), pp. 742-746

© 2009 The Japan Institute of Metals

## Mechanical Properties in Hydrogen Atmosphere and Hydrogen Permeability of Nb-W-Ta Alloys for Hydrogen Permeable Membrane

Naoshi Watanabe<sup>1,\*</sup>, Hiroshi Yukawa<sup>1</sup>, Tomonori Nambu<sup>2</sup>,  
Yoshihisa Matsumoto<sup>3</sup>, Guoxing Zhang<sup>1</sup> and Masahiko Morinaga<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Materials Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Nagoya University, Nagoya 464-8603

<sup>2</sup>Department of Materials Science and Engineering, Suzuka National College of Technology, Suzuka 510-0294

<sup>3</sup>Department of Mechanical Engineering, Oita National College of Technology, Oita 870-0152

Pressure-Composition-Isotherm (PCT) measurements, *in-situ* small punch (SP) tests in hydrogen gas atmosphere and hydrogen permeation tests are conducted for Nb-W-Ta ternary alloys in order to investigate the alloying effects of tantalum on the hydrogen solubility, the mechanical properties and hydrogen permeability of Nb-5 mol%W alloy. It is found that the hydrogen solubilities of Nb-5 mol%W-Xmol%Ta ( $X=5, 10$ ) alloys are very similar with that of Nb-5 mol%W alloy. Also, the mechanical properties in hydrogen gas atmosphere and hydrogen permeability of the alloys are comparable with Nb-5 mol%W alloy. Therefore, the addition of tantalum scarcely modifies the properties of Nb-5 mol%W alloys. Thus, it is not necessary to take into account the amount of tantalum in Nb-W alloys for hydrogen permeable membrane. In other words, it is not needed to remove tantalum impurity from niobium mineral ores in the course of the refinery process of niobium metal. This means that niobium mineral ore containing high tantalum impurity can be used to reduce the material cost of Nb-W-based hydrogen permeable membranes.

(Received May 22, 2009; Accepted June 15, 2009)

**Keywords:** hydrogen permeable membrane, hydrogen purification, niobium-based alloy, hydrogen solubility, hydrogen permeability, mechanical property

## 1. 緒 言

パラジウム(Pd)およびパラジウム合金は、水素ガスを分離精製するための水素透過膜用の金属材料として知られている<sup>1)</sup>。しかしながら、パラジウムは高価な貴金属であるうえに価格変動も激しいことから、材料コストが高くなるのが問題となっている。近年、材料コストの抑制と水素透過能の改善を目的として、現行のパラジウム合金に代わる新しい水素透過膜合金の開発が求められている<sup>2-5)</sup>。バナジウム(V)などの5族金属は、高い水素透過能を示すため、非パラジウム系水素透過膜用材料として期待されている。その中でもニオブ(Nb)は最も安価で、加工性に優れるとともに、資源

的にも豊富な金属であり、最も期待される金属の一つである<sup>6)</sup>。しかしながら、純ニオブは多量の水素を固溶して著しく脆化をしてしまうことが問題である。したがって、合金化によって耐水素脆性を改善し、実用的な水素透過膜の使用環境に耐えられる合金の開発が必要である。

近年、その場スモールパンチ(SP)破壊試験装置を用いて、純ニオブの水素雰囲気中での機械的性質の変化が定量的に調べられている<sup>7)</sup>。また、Nb-Pd合金の水素溶解特性と水素雰囲気中での機械的性質も定量的に調べられている<sup>8)</sup>。さらに、これらの結果に基づいて、水素透過膜用ニオブ合金を設計するための指針が提示された<sup>9)</sup>。この指針によれば、合金化等の方法によって、ニオブの固溶水素濃度をH/Mで0.25以下まで抑制することにより、水素脆化を回避できると考えられる。また、膜の高圧側と低圧側の間の水素濃度差 $\Delta C$ を大きくとることにより、高い水素透過能が得られると考えられる。実際に、Nb-RuおよびNb-W系固溶体単相合

\* 名古屋大学大学院生、現在：三井金属鉱業㈱(Graduate Student, Nagoya University, Present address: Mitsui Mining & Smelting Co., LTD)

金について、水素雰囲気中での機械的性質と水素透過能が定量的に調べられ、これらの合金は水素脆化を回避しつつ高い水素透過能が得られることが示されている<sup>10-12</sup>). 特に、Nb-5 mol%W 合金は冷間での加工性にも優れているため、パラジウム系水素透過膜合金として期待される. その一方で、純ニオブおよび純タンタル(Ta)の水素圧力-水素濃度-等温線(PCT 曲線)が報告されており、純ニオブと比べて、純タンタルは水素圧力に対する固溶水素濃度が低いことがわかっている<sup>13,14</sup>). したがって、Nb 中へ Ta を添加することにより、ニオブの固溶水素濃度を抑制することが期待できる.

本研究では、Nb-W 系固溶体単相合金に着目し、水素溶解特性、水素雰囲気中での機械的性質および水素透過能に及ぼす Ta の添加効果を調べた.

## 2. 実験方法

### 2.1 試料作製

純度 99.96 mass% のニオブ(Nb)と、純度 99.95 mass% のタンタル(Ta)およびタングステン(W)を用いて、純アルゴンガス(Ar)雰囲気中にてアーク溶解を行い、Nb-W-Ta 合金を作製した. これらの合金の公称組成を Table 1 に示す. また、X 線回折測定の結果を Fig. 1 に示す. Nb-5 mol%W-5 mol%Ta 合金および Nb-5 mol%W-10 mol%Ta 合金は体心立方(bcc)結晶構造のピークが得られており、いずれも固溶体単相合金であることがわかる. Nb-W-Ta 合金の室温でのマイクロビッカース硬さ試験の結果を Fig. 2 に示す. 比較のために、純ニオブおよび Nb-5 mol%W 合金の結果も同図中に併せて示す. Nb を W や Ta に置換することによ

Table 1 Nominal compositions of Nb-W-Ta alloys.

Sample	Concentration (mol%)		
	W	Ta	Nb
Nb-5W-5Ta	5	5	bal.
Nb-5W-10Ta	5	10	bal.

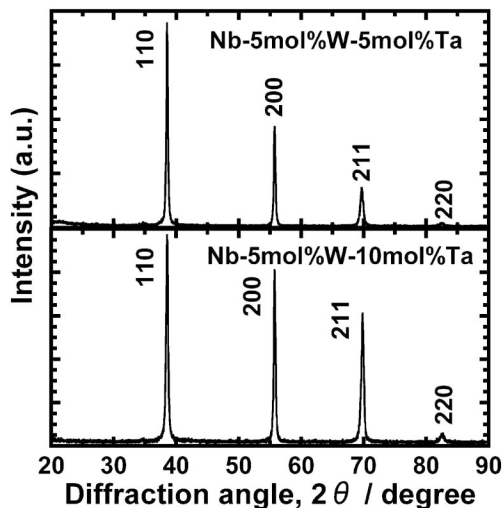


Fig. 1 X-ray diffraction patterns for Nb-5 mol%W-5 mol%Ta and Nb-5 mol%W-10 mol%Ta alloys.

て、固溶硬化する傾向があることがわかる. 一方、Nb-5 mol%W 合金、Nb-5 mol%W-5 mol%Ta 合金および Nb-5 mol%W-10 mol%Ta 合金のいずれも、室温で圧下率 90%以上の冷間圧延が可能であることを確認している.

### 2.2 水素圧力-水素濃度-等温線(PCT)曲線の測定

Nb-W-Ta 合金の水素溶解特性を定量的に調べるため、ジーベルツ型 PCT 測定装置を用いて、水素圧力-水素濃度-等温線(PCT 曲線)を測定した. 約 1 g の試料をアセトンで超音波洗浄し、その後、ジーベルツ型 PCT 測定装置の試料セル内にこれをセットして真空排気を行った. 活性化処理として、真空排気後に温度 673 K まで加熱し、5 MPa 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. 活性化処理後、温度 773 K、水素圧力範囲  $10^{-3}$ ~5 MPa における PCT 曲線を測定した.

### 2.3 水素雰囲気中その場スモールパンチ(SP)破壊試験

Nb-W-Ta 合金の水素雰囲気中での機械的性質を定量的に調べるため、その場スモールパンチ(SP)破壊試験を行った. Nb-W-Ta 合金のボタンインゴットより、ワイヤーカット放電加工によって厚さ 0.6 mm × 10 mm × 10 mm の板状試料を切り出した. これらの試料の表面をエメリー紙およびバフ布を用いて研磨して、最終的に 0.3 μm の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 懸濁液を滴下したバフにより表面が鏡面状態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 0.5 ± 0.01 mm 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、Ar エッチングにより表面の酸化皮膜を除去した後、温度 573 K で試料の両面に厚さ約 200 nm のパラジウム被覆を施した. ここで、パラジウムの皮膜は表面の酸化保護膜としてだけでなく、水素分子の解離反応および水素原子の溶解反応のための表面触媒としての役目を果たしている.

上記試料を用いて、水素圧力 0.01 MPa、温度 773 K でその場 SP 破壊試験を行った. SP 破壊試験治具をインストロン型万能試験機に固定し、直径 2.4 mm の Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 球を圧子として  $v = 0.5$  mm/min の移動速度で膜試料に押し当てた際の、圧子の移動量に対する荷重の変化を荷重-変位曲線とし

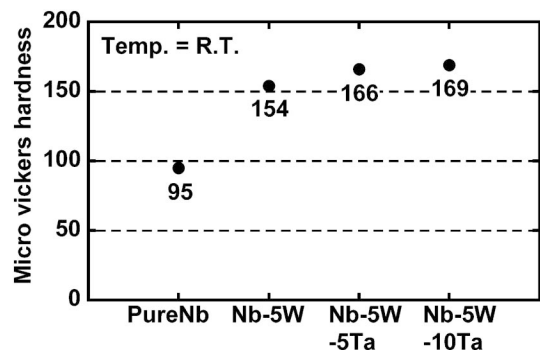


Fig. 2 Micro-vickers hardness for pure niobium, Nb-5 mol%W, Nb-5 mol%W-5 mol%Ta and Nb-5 mol%W-10 mol%Ta alloys.

て測定した. その場 SP 破壊試験の詳細については文献を参照されたい<sup>7)</sup>.

## 2.4 水素透過試験

Nb-W-Ta 合金の水素透過能を定量的に調べるため, 温度 773 K で水素透過試験を行った. Nb-5 mol%W-10 mol%Ta 合金のボタンインゴットより, ワイヤークット放電加工によって厚さ 0.6 mm × 直径 12 mm のディスク状試料を切り出した. この試料の表面をエメリー紙およびバフ布を用いて研磨して, 最終的に 0.3 μm の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 懸濁液を滴下したバフにより表面が鏡面状態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 0.5 mm 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, 酸化保護膜および表面触媒として, 温度 573 K で試料の両面に厚さ約 200 nm の Pd 被覆を施した.

次にディスク状試料を水素透過試験装置にセットして真空引きを行った. つづいて, 773 K に昇温した後, 高圧側および低圧側の水素圧力がそれぞれ 0.05 MPa および 0.01 MPa となるように, 純度 99.9999% の高純度水素ガスを試料の両面に導入した. そして流量計を用いて, ディスク状試料を透過した水素の透過速度  $J$  を測定した. 水素透過試験後は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.

## 3. 結果と考察

### 3.1 水素溶解特性に及ぼす Ta の添加効果

Nb-5 mol%W-5 mol%Ta 合金および Nb-5 mol%W-10 mol%Ta 合金の, 温度 773 K における PCT 曲線を Fig. 3 に示す. 比較のために, Veleckis らによって報告された純ニオブの曲線<sup>13)</sup>と, Watanabe らによって報告された Nb-5

mol%W 合金の曲線<sup>12)</sup>も併せて同図中に示す. 純ニオブと比べて, ニオブ合金の PCT 曲線は左上に立ち上がっており, 水素圧力に対する固溶水素濃度が明らかに抑制されていることがわかる. 一方, Nb-5 mol%W 合金と比べて, Nb-5 mol%W-5 mol%Ta 合金の固溶水素濃度はほとんど変わらないものの, Nb-5 mol%W-10 mol%Ta 合金はわずかではあるが固溶水素濃度が抑制されている. すなわち, Nb の一部を Ta に置換しても, 固溶水素濃度を劇的に抑制することはできないが, 一方で W の添加による固溶水素濃度の抑制効果を損なうこともないといえる.

### 3.2 Nb-W-Ta 合金の水素雰囲気中での機械的性質

Nb-5 mol%W-10 mol%Ta 合金について, 水素圧力 0.01 MPa, 温度 773 K でのその場 SP 破壊試験により得られた荷重-変位曲線を Fig. 4 に示す. 比較のために, Watanabe らによって報告された純ニオブと Nb-5 mol%W 合金の結果も併せて同図中に示す<sup>12)</sup>. 温度 673 K, 0.01 MPa での純ニオブの曲線と比べて, Nb-5 mol%W 合金および Nb-5 mol%W-10 mol%Ta 合金では, 変位量および最大荷重はいずれも高く, 良好な延性を示していることがわかる. また, Nb-5 mol%W-10 mol%Ta 合金の荷重-変位曲線は, Nb-5 mol%W 合金とほとんど変わらない. 水素雰囲気中での機械的性質を定量的に評価するため, SP 吸収エネルギー  $E_{SP}$  を, 膜試料が変形して破壊に至るまでの荷重-変位曲線の面積から見積もった. これは, 膜試料が変形して破壊に至るまでに吸収した仕事量に相当する. Fig. 4 に示した各試料の曲線より  $E_{SP}$  を見積もった結果を Fig. 5 に示す. また, Fig. 3 より, 各試料の温度 773 K, 水素圧力 0.01 MPa における固溶水素濃度を見積もった結果も併せて同図中に示す. いずれの試料にも等しい水素圧力 0.01 MPa が負荷されているにもかかわらず, 純ニオブと比べて, Nb-5 mol%W 合金および Nb-5 mol%W-10 mol%Ta 合金の  $E_{SP}$  は約 20 倍も高くなっ

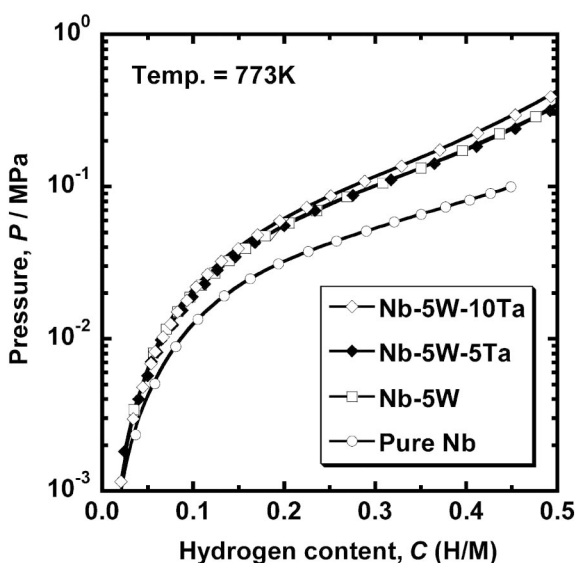


Fig. 3 PCT curves for pure niobium, Nb-5 mol%W, Nb-5 mol%W-5 mol%Ta and Nb-5 mol%-10 mol%Ta alloys measured at 773 K.

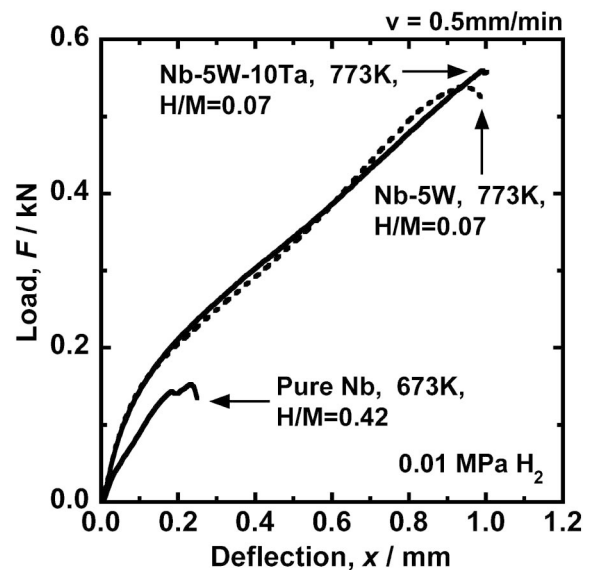


Fig. 4 *In-situ* SP load-deflection curves for pure niobium, Nb-5 mol%W and Nb-5 mol%-10 mol%Ta alloys measured at 773 K in the hydrogen gas atmosphere of 0.01 MPa.

ていることがわかる. このとき, 純ニオブと比べて, Nb-5 mol%W 合金および Nb-5 mol%W-10 mol%Ta 合金の固溶水素濃度(H/M)は約 1/6 以下にまで低く抑えられている. また, Nb-5 mol%W-10 mol%Ta 合金の  $E_{SP}$  は, Nb-5 mol%W 合金とほとんど変わらない. これは, 合金元素(W, Ta)の添加により, 固溶水素濃度が抑制されることによって, 水素脆化が回避されているためであると考えられる. 実際, 後で述べるように, Nb-5 mol%W 合金および Nb-5 mol%W-10 mol%Ta 合金について水素透過試験を行ったが, 水素脆化による変形や破壊は全く見られなかった.

### 3.3 Nb-W-Ta 合金の水素透過能

Nb-5 mol%W-10 mol%Ta 合金について, 温度 773 K で定常状態の水素透過速度  $J$  を測定した. 本研究では, 水素原子の透過速度  $J$  を試料の膜厚の逆数  $1/d$  で規格化した水素透

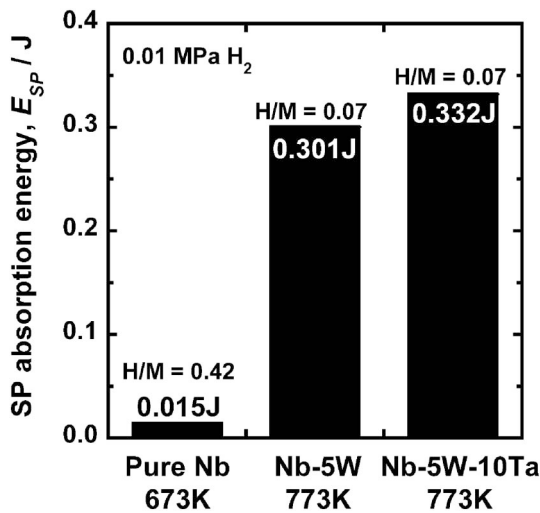


Fig. 5 SP absorption energies for pure niobium, Nb-5 mol% W and Nb-5 mol%-10 mol%Ta alloys measured at 773 K in the hydrogen gas atmosphere of 0.01 MPa.

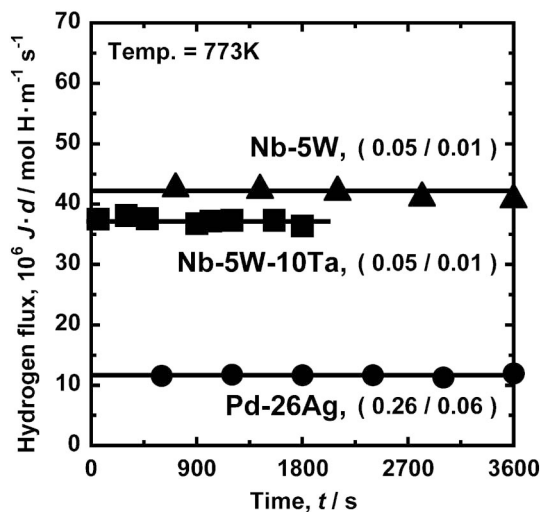


Fig. 6 Changes in the normalized hydrogen flux,  $J \cdot d$ , during the measurement at 773 K. The inlet and outlet hydrogen pressures for each measurement are indicated in parentheses in the figure as (inlet/outlet [MPa]).

過速度,  $J \cdot d$  を用いて水素透過能を評価した. 水素透過試験中の  $J \cdot d$  値の経時変化を Fig. 6 に示す. 比較のため, Nb-5 mol%W 合金および Pd-26 mol%Ag 合金の結果<sup>10)</sup>も併せて同図中に示す. それぞれの試料における高圧側と低圧側の水素圧力を, (高圧側/低圧側 [MPa])のように図中の括弧内に示す.

Fig. 6 に示すように, いずれの合金も概ね一定の水素透過速度  $J \cdot d$  値が安定して得られている. すなわち, 定常的な水素透過反応を測定していることが分かる. Fig. 6 より, Pd-26 mol%Ag 合金と比べて, Nb-5 mol%W 合金および Nb-5 mol%W-10 mol%Ta 合金は, 高い  $J \cdot d$  値を示している. 例えば, Nb-5 mol%W 合金では Pd-26 mol%Ag 合金の場合と比べて, 負荷した水素圧力および圧力差が小さいにもかかわらず, 約 4 倍もの高い  $J \cdot d$  値が得られている. このように, Nb-5 mol%W 合金および Nb-5 mol%W-10 mol%Ta 合金は, 既存の Pd 系水素透過膜合金に較べて優れた水素透過能を有している.

Nb-5 mol%W-10 mol%Ta 合金と Nb-5 mol%W 合金の水素透過能を比較するため, ディスク状試料の高圧側と低圧側間の水素濃度差  $\Delta C$  と  $J \cdot d$  値との関係を調べた. その結果を Fig. 7 に示す. 比較のために, 純ニオブの結果<sup>10)</sup>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見かけの水素の拡散係数  $D$  を見積もることができる. 純ニオブの水素の拡散係数が  $D = 3.07 \times 10^{-9} (\text{m}^2/\text{s})$  であるのに対して, Nb-5 mol%W 合金では  $D = 4.05 \times 10^{-9} (\text{m}^2/\text{s})$  であり, W の添加によって水素の拡散係数  $D$  が明らかに向上していることがわかる. 一方, Nb-5 mol%W 合金と Nb-5 mol%W-10 mol%Ta 合金の水素の拡散係数  $D$  はほとんど変わらない. すなわち, Nb の一部を Ta に置換しても, 水素の拡散係数  $D$  に影響を及ぼさないことがわかる. したがって, 等しい水素濃度差  $\Delta C$  を試料の高圧側と低圧側に対して与えること

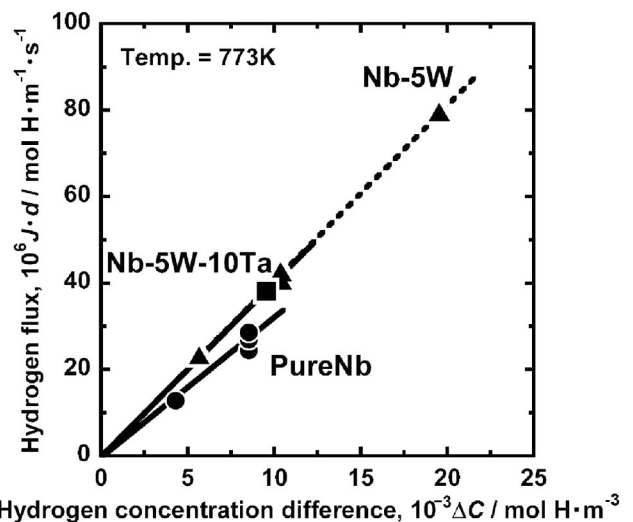
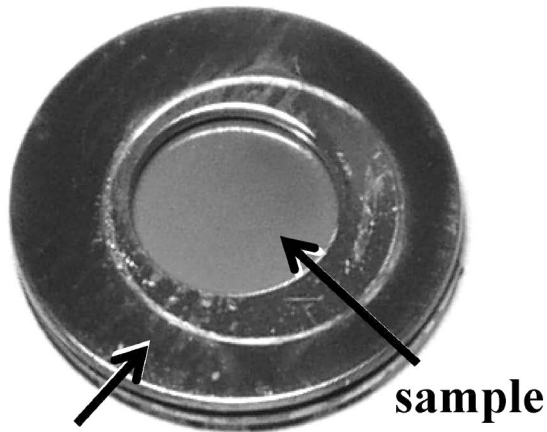


Fig. 7 Correlation between the normalized hydrogen flux,  $J \cdot d$ , and the hydrogen concentration difference,  $\Delta C$ .



## 1/4" VCR gasket

Fig. 8 A disk sample of Nb-5 mol%W-10 mol%Ta alloy evacuated and cooled down to room temperature after the hydrogen permeation test.

により, Nb-5 mol%W-10 mol%Ta 合金は Nb-5 mol%W 合金と同等の水素透過速度が得られると考えられる。

水素透過試験後に, 装置内を真空に引き室温まで冷却した後, Nb-5 mol%W-10 mol%Ta 合金のディスク状試料を透過試験治具から取り出し観察したところ, Fig. 8 に示すように水素脆化による破壊や変形は見られなかった。Fig. 3 で示したように, 温度 773 K, 水素圧力 0.05 MPa の場合, Nb-5 mol%W-10 mol%Ta 合金の固溶水素濃度が抑制されているため, 水素による脆化を回避できていると考えられる。

一般的に金属ニオブは, 電子ビーム溶解炉を用いて酸化ニオブ ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) を還元精錬して製造される<sup>15)</sup>。ニオブと不純物元素の蒸気圧の違いを利用することによって不純物を分離除去するため, ニオブの融点近傍においてニオブよりも十分に蒸気圧の高い元素でなければ分離は困難である。したがって, Ta, W 等のような蒸気圧の低い元素の場合は, ニオブの融点付近であっても分離除去することはできない。そのため, 高純度ニオブの製造においては, Ta および W の濃度の低い比較的高価なニオブ鉱石が原料として用いられている。しかしながら, 本研究で得られた結果より, これらの元素を不純物として積極的に除去する必要はないと考えられる。すなわち, Ta および W などの不純物濃度の高い安価なニオブ鉱石を活用することが可能であり, 結果として水素透過膜用の金属ニオブ原料の製造コストを低く抑えることができると考えられる。

## 4. 結 言

本研究では, 水素透過膜用 Nb-W-Ta 合金の水素溶解特性, 水素雰囲気中での機械的性質および水素透過能を定量的に調べた。Nb の一部を Ta に置換した場合でも, W の添加による固溶水素濃度の抑制効果は損なわれず, 水素雰囲気中で Nb-5 mol%W 合金と同等の機械的性質を示した。また, Nb-5 mol%W 合金と比べて, Nb-5 mol%W-10 mol%Ta 合金の水素の拡散係数  $D$  はほとんど変わらないことから, いずれも同等の水素透過能を示すことがわかった。

これらの結果より, Nb-W 系水素透過膜合金を考えた場合, Ta は積極的に添加する元素ではないと考えられる。一方で, 金属ニオブ中の Ta を不純物として積極的に除去する必要もないことも明らかになった。すなわち, Ta 濃度の高い安価なニオブ鉱石を活用できることが考えられる。

本研究の一部は日本学術振興会の科学研究費補助金によって実施されました。

## 文 献

- 1) S. N. Paglieri and J. D. Way: Sep. Purif. Methods **31**(2002) 1-169.
- 2) K. Hashi, K. Ishikawa, T. Matsuda and K. Aoki: J. Alloy. Compd. **368**(2004) 215-220.
- 3) C. Nishimura, M. Komaki and M. Amano: Mater. Trans. JIM **32**(1991) 501-507.
- 4) Y. Shinpo, H. Ohkouchi, M. Nishida, O. Kajita, S. Yamaura, H. Kimura and A. Inoue: Mater. Trans. **44**(2003) 1885-1890.
- 5) S. Hara, K. Sasaki, N. Itoh, H.M. Kimura, K. Asami and A. Inoue: J. Memb. Sci. **164**(2000) 289-294.
- 6) S. A. Steward: Lawrence Livermore National Laboratory Reports, UCRL-53441, (1983).
- 7) 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.
- 8) N. Watanabe, G. Zhang, H. Yukawa, M. Morinaga, T. Nambu, K. Shimizu, S. Sato, K. Morisako, Y. Matsumoto and I. Yasuda: Advanced Materials Research **26-28**(2007) 873-876.
- 9) H. Yukawa, T. Nambu, Y. Matsumoto, N. Watanabe, G. Zhang and M. Morinaga: Mater. Trans. **49**(2008) 2202-2207.
- 10) H. Yukawa, G. X. Zhang, N. Watanabe, M. Morinaga, T. Nambu and Y. Matsumoto: Defect and Diffusion Forum **283-286** (2009) 225-230.
- 11) H. Yukawa, G. X. Zhang, N. Watanabe, M. Morinaga, T. Nambu and Y. Matsumoto: J. Alloy. Compd. **476**(2009) 102-106.
- 12) N. Watanabe, H. Yukawa, T. Nambu, Y. Matsumoto, G. X. Zhang and M. Morinaga: J. Alloy. Compd. **477**(2009) 851-854.
- 13) E. Veleckis and R. K. Edwards: J. Phys. Chem. **73**(1969) 683-692.
- 14) R. Lässer, P. Meuffels and R. Feenstra: Berichte der Kernforschungsanlage Jülich **2183**(1988).
- 15) M. Imagunbai, C.A.F. Sousa, H.R.S. Moura S.Y. Tagusagawa: Kinzoku (Mater. Sci. Tech.) **72**(2002) 204-210.