

令和元年度
戦略的基盤技術高度化・連携支援事業
戦略的基盤技術高度化支援事業

「溶射法を用いた新アモルファス合金水素分離膜の研究開発」

研究開発成果等報告書

令和2年 5月

担当局 近畿経済産業局
補助事業者 公益財団法人新産業創造研究機構

目 次

第1章 研究開発の概要

- 1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標
- 1-2 研究体制
- 1-3 成果概要
- 1-4 当該研究開発の連絡窓口

第2章 本論

- 2-1 新アモルファス合金の開発
- 2-2 急冷溶射装置を用いた新アモルファス合金皮膜の開発
 - 2-2-1 微粉末供給装置の開発
 - 2-2-2 最適な溶射条件の開発
- 2-3 新アモルファス合金溶射皮膜の水素透過性評価

最終章 全体総括

複数年の研究開発成果

研究開発後の課題・事業化展開

第1章

研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

研究開発の背景

平成 28 年に経済産業省 資源エネルギー庁が発表した「水素・燃料電池戦略ロードマップ改訂版」では、FCV（燃料電池自動車）の普及台数を 2020 年までに 4 万台、2030 年までに 80 万台と目標設定している。多くのユーザーに訴求するために水素ステーション（以下 水素 ST）の数を増やす見込みであり、2015 年度末時点の水素 ST 箇所数を 2020 年度までに倍増（160 箇所程度）、2025 年度までにさらに倍増（320 箇所程度）を目指している（図 1-1-1 参照）。

水素 ST は現在、簡易なオフサイト型（水素を外部から運びステーションに貯めるタイプ）が主流であり、建設場所は水素の出荷場所に近い沿岸部中心となっている。今後、FCV の普及に伴い、内陸部にまで水素 ST を設置するようになると、輸送コストからオンサイト型（原料をステーションで分解して水素を取り出すタイプ）が主流になると予測されている。オンサイト型水素 ST の課題は主に設備費であり、国内において、現状 1 基当たり約 4 億円もの費用がかかっており、水素ステーションの普及加速、運営をビジネスとして成立させる際のネックとなっている。目標として 2025 年頃までに整備費を 1 基当たり約 2 億円（現状の半分）の欧米並みのレベルに引き下げることを目指しており（図 1-1-2 参照）、オンサイト型の水素 ST を構成する各設備、特にコスト割合が大きい水素製造設備の製造コスト削減の為、装置構造簡素化や部品点数削減、新素材・新方式導入が今後の重点課題となっている。

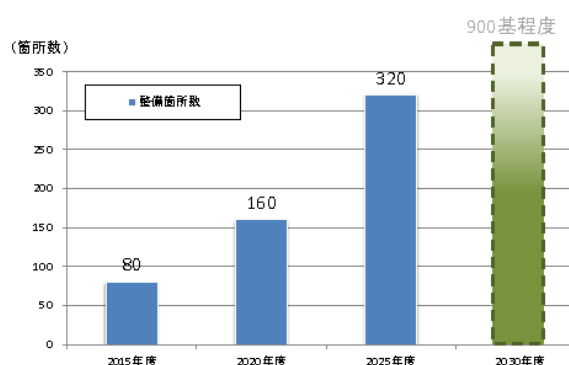


図 1-1-1 水素 ST の整備目標

【出典】水素・燃料電池戦略ロードマップ改定のポイント
（平成 28 年 資源エネルギー庁）

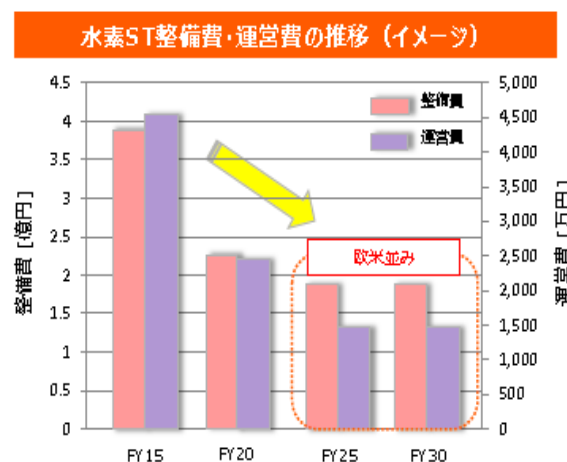


図 1-1-2 水素 ST の整備費・運営費の推移

【出典】水素・燃料電池戦略ロードマップ改定のポイント
（平成 28 年 資源エネルギー庁）

【公開版】

水素の製造では原料を分解して水素(H_2)と不純ガス(CO 、 CO_2 、 CH_4 、 H_2O)の混合ガスとし、そこから水素だけを取り出す(図 1-1-3 参照)。水素だけを取り出す手法としては、不純ガスを吸着させる PSA (Pressure Swing Adsorption) が主流であるが、装置が大型で水素純度に限界があるなど、いくつかの課題がある。一方、シンプルな仕組みで水素を分離する方法として金属膜による水素分離も検討されているが、Pd (パラジウム) のような希少で高価な貴金属 (300 万円/kg) を主成分としコスト面から実用化の障害となっている(図 1-1-4 参照)。

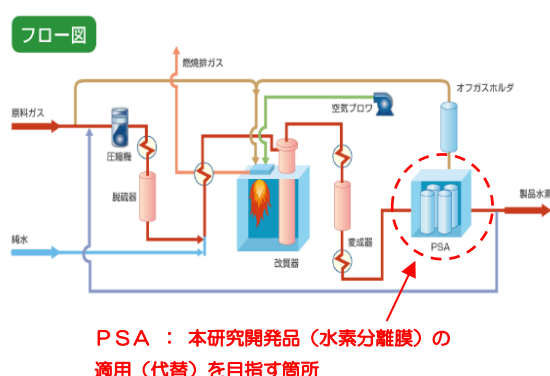


図 1-1-3 水素製造設備の構成

【出典】 nedo HP より (<http://www.nedo.go.jp/hyokabu/articles/201317kakoki/index.html>)

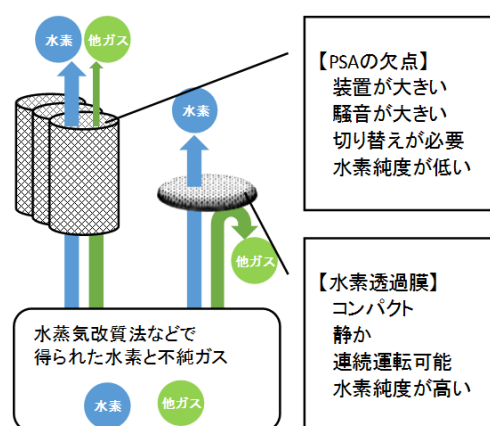


図 1-1-4 PSA と金属膜の比較

近年では高価な Pd に代わり、安価な新素材としてアモルファス合金が注目されている。アモルファス合金は結晶性金属に比べて高い機械的強度を有し、かつ結晶質の水素吸蔵合金に見られるような α - β 相転移が現れないことから比較的強い耐水素脆化性を有することも知られている。その中でも、Ni-Zr 系アモルファス合金が水素化反応に対して優れた触媒効果を有し水素透過能も有することが知られている。この Ni-Zr 系アモルファス合金の水素透過能の向上を目指して、多くの研究がなされ、Ni-Zr-Nb 系アモルファス合金等が安価で優れた水素分離膜として期待されている。

アモルファス合金の製法は熔融状態からの急速冷却がキープロセスであり、その製造は単ロール法やスパッタ法が一般的であるが、製造サイズや生産性に制限があり、工業的に広く使用されるまでには至っていない。また、組成によるが $500^{\circ}C$ 以上では結晶化が生じ、アモルファス特有の性質(水素透過性、耐食性等)を失ってしまうため、溶接等による箔の接

合も困難であり、実用化の障害となっている。

一方で、コーティング技術の一種である溶射法は、大面積に施工できることや成膜スピードに利点があり、これまでのアモルファス合金の課題（サイズ制限、生産性、溶接等の接合が困難）をクリアできる可能性を持っている。さらに急冷速度を向上させるため、当社の独自技術である急冷装置を備えることで、一般的な溶射装置では部分的に結晶状態になってしまう材料でもアモルファス化できるようになる（急冷アモルファス溶射）。当技術を用いてジルコニウムを主成分とする合金を溶射すると、形成された皮膜はアモルファス状となり、水素の吸蔵・放出が十分に出来ることを確認している。しかしながら、溶射特有の数%オーダーの空孔や酸化物が混入し、不純ガスのリークや、水素透過性能の低下が起こるため、より緻密で酸化物の少ない溶射皮膜の形成が必要であった。

研究目的及び目標

高純度の水素を安価で効率的に精製分離する技術は川下企業共通のニーズであるが、従来の水素分離技術はそれぞれ課題を有している。

- ・PSA ：装置が大型・複雑、騒音が大きい、水素純度が低い
- ・パラジウム膜：貴金属でコスト高、製法がめっき法のためサイズに制限がある
- ・アモルファス箔：単ロール法などで生産性低い、溶接接合ができない

上記それぞれの課題に対し、本研究ではそれらを解決する新技術として、当社の独自技術である「急冷アモルファス溶射」を用いて「新アモルファス合金溶射膜創成技術」を開発し、川下企業へ提供することを目指す。

本研究における取組内容として、以下3つの項目を実施する。

1) 新アモルファス合金の開発

水素透過特性が報告されているアモルファス合金の中から、優れた水素透過特性を有する組成を選択し、その合金を多量に作製するプロセスを検討するとともに、そのアモルファス合金の熱脆化および水素脆化を評価し、耐熱性と水素脆化の観点から実用可能性があり、さらに優れた特性を有する合金組成を見出す。

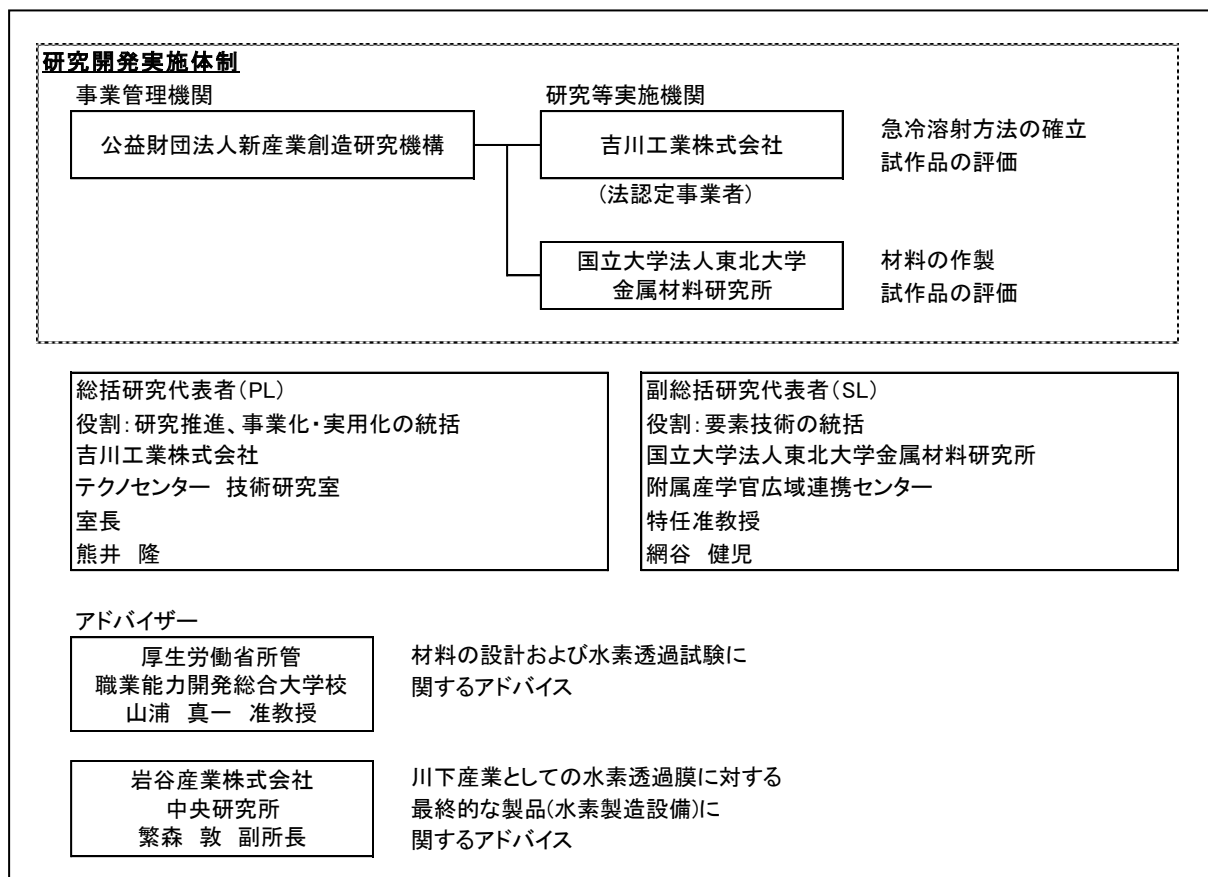
2) 急冷溶射装置を用いた新アモルファス合金皮膜の開発

現状の溶射皮膜は材料粉末の粒子径が大きく、皮膜内に貫通気孔が生じやすい。微粉末を供給できる粉末供給方法を開発し、これを用いて緻密な皮膜が形成できる溶射条件を探索する。具体的には溶射皮膜の気孔率 0%（ヘリウムによるガスリークなし）を目標とする。

3) 新アモルファス合金溶射皮膜の水素透過性評価

最終的な製品形状を考慮した円筒形状の水素透過ユニットを製作し、溶射皮膜の不純ガスに対するリーク性、および水素透過性を評価する。水素透過係数は $2.4 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2}$ を目標とする。

1-2 研究体制



事業管理機関

機関名	氏名	役割	所属・役職
公益財団法人新産業 創造研究機構	森本 啓之	管理者	研究開発部門 研究開発コーディネーター
	飯塚 昌弘	管理者	理事 事務局長 兼 研究開発部門長
	高尾 彰一	管理者	研究開発部門 研究開発コーディネーター

研究実施機関

機関名	氏名	役割	所属・役職
吉川工業株式会社	熊井 隆	総括研究代表者（PL）	テクノセンター 技術研究室室長
	大森 隆之	研究員	テクノセンター 技術研究室マネジャー
	西浦 祐輔	研究員	テクノセンター 技術研究室マネジャー
	宇佐川 準	研究員	テクノセンター 技術研究室スタッフ
	加納 達也	研究員	テクノセンター 技術研究室スタッフ
国立大学法人東北大学 金属材料研究所	網谷 健児	副総括研究代表者（SL）	附属産学官広域連携センター 特任准教授
	馬伏 弘恭	研究員	附属産学官広域連携センター 技術補佐員

外部協力者

機関名	氏名	役割	所属・役職
厚生労働省所管 職業能力開発総合大学校	山浦 真一	アドバイザー	准教授
岩谷産業株式会社	繁森 敦	アドバイザー	中央研究所 副所長

1-3 成果概要

新アモルファス合金の開発

Ni-Nb-Zr 系合金において、Ni と Nb を最初に溶解した後に Zr を添加する溶解手順により均一な合金を大量に製造する手段が得られた。また、熱脆化および水素脆化の観点から Ni-Nb-Zr 3 元合金を中心に検討を行ったところ、水素透過膜に適した組成として、耐熱脆化と耐水素脆化を兼ね備えた $\text{Ni}_{52}\text{Nb}_{18}\text{Zr}_{30}$ アモルファス合金を見出した。

急冷溶射装置を用いた新アモルファス合金皮膜の開発

粒径の小さい粉末を供給できる微粉末供給装置を開発し、これを用いて、粉末粒径・材料供給量・溶射出力・溶射距離を最適化することで、気孔率 0.3%以下で、かつ酸化量の少ない溶射皮膜の形成に成功した。

新アモルファス合金溶射皮膜の水素透過性評価

溶射皮膜を円筒状の金属多孔質体の上に形成して不純ガスのリーク性、水素の透過性を評価したところ、不純ガスはリークしないことが確認でき、水素透過係数は $4.55 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2}$ を有する事がわかった。これにより溶射皮膜にて水素の透過が可能であることが確認できたが、目標値の水素透過係数を得ることができなかった。今後、溶射皮膜の薄膜化や皮膜中の閉気孔・酸化物の低減による水素透過量の向上について、検討を続ける。

1-4 当該研究開発の連絡窓口

吉川工業株式会社

テクノセンター 技術研究室長 熊井 隆

E-mail) t-kumai@ykc.co.jp

Tel) 093-482-1100

第2章

本 論

2-1 新アモルファス合金の開発

種々のアモルファス合金の組成で水素透過性が報告されている。その中でも Ni-Nb-Zr 系アモルファス合金は水素透過特性が優れており、種々の組成で水素透過係数の測定が報告されている。その中でも第 4 元素として Co を添加した $\text{Ni}_{27}\text{Nb}_{18}\text{Zr}_{50}\text{Co}_5$ アモルファス合金において、673K で $2.46 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2}$ の高い水素透過係数が得られており、この値は Pd-Ag 膜の透過係数と同等の値である。そこで、本研究開発では溶射法を適用開始する基本合金組成として、 $\text{Ni}_{27}\text{Nb}_{18}\text{Zr}_{50}\text{Co}_5$ を選定し、開発をスタートさせた。しかし、この選定された合金は、高融点の Nb を含有することや安定した原料調達が難しい Coなどを成分としており、さらに、多量の粉末を必要とする溶射では、その母合金も大量に作製しなければならず、母合金の溶製プロセスの検討も必要であった。一方、前述の基本組成を水素透過膜として運転する雰囲気において、熱脆化や水素脆化については詳細な報告が無いため耐熱脆化および耐水素脆化について検討するとともに、それらを改善する組成の検討を行うことが望まれる。そこで、本研究開発では、合金の溶製プロセスの検討と耐熱脆化・耐水素脆化に優れた合金組成の検討を並行して検討することとした。

・母合金の作製方法の検討

水素透過膜用アモルファス合金として、論文等に記載の $\text{Ni}_{27}\text{Nb}_{18}\text{Zr}_{50}\text{Co}_5$ を基本組成として、その元素原料および溶解手順について検討を行なった。

元素原料の検討については、まず、安定して元素原料の供給を受けられないコバルトに対して、採用する原料の選定を行なった。安定して供給を受けられない純度 3N の電解コバルトは、酸素の分析値も低く、脱ガス溶解による重量減少も少なかった。それ以外の 3 種については、脱ガス溶解による重量減少は 3N 品に比べて多いコバルト、または重量減少は少ないが形状が大きく組成改良の検討には向かないコバルトであり、3N 品と同等の形状と重量減少のコバルトは入手できなかった。このため、上記の中でも形状および脱ガス時の重量減少の観点から 2 種類のコバルトを併用して採用し、今後の研究開発および溶射用粉末原料として供することとした。

溶解手順については、この基本組成は溶解手順により、そのガラス形成能が異なることが当該溶解を行なった研究者の知るところであり、研究者によりノウハウが存在する。そこで、溶射用原料の安定的な合金供給を行なうために、この基本合金系を大量に合金を作製する手

【公開版】

順について検討を行なった。現時点では、基本合金系の4種の元素のうち、Ni（および Co）と Nb を先に溶解し、その合金に対して Zr を再度溶解する方法が適していることが判明した。図 2-1-1 に全ての元素を一度に溶解した合金(b)と Ni と Nb を一度溶解した後に Zr を添加して再溶解を行なった合金(a)のそれぞれの合金断面を示す。いずれも表裏裏返しての延べの溶解時間は同じであるにもかかわらず、全ての元素を一度に混ぜて溶解した合金は、未溶融の原料が断面に見られ、Ni（および Co）と Nb の溶解を最初に行わなければならないことが判明した。

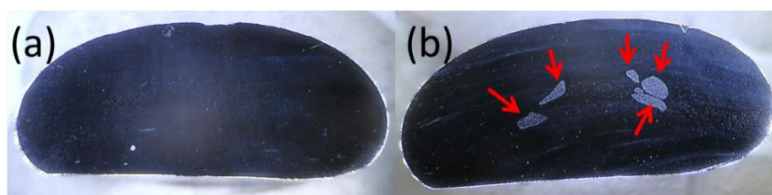


図 2-1-1 アーク溶解により作製した NiNbZrCo 合金（約 20g）の断面。
易溶解性を判断するため、150A の小電流にて溶解した。
(a) Ni と Nb を最初に溶解した後、Zr 等を添加し溶解（溶解時間延べ 16 分）
(b) Ni,Nb,Zr,Co を最初から一度に溶解（溶解時間延べ 20 分）矢印は未溶融原料。

この溶製手法を、H29 年度下期に導入したアーク活性金属溶解炉を用いて、1 個 20g の溶解から 100g にスケールアップを行なった。図 2-1-2a)に 1 個の溶解量を 100g にして、前述の溶解手順に従って溶製を行なった合金の表面状態と断面を示す。合金表面および断面に Nb 等の溶解不良も見られず、20g の少量の場合と同様に、100g でも前述の溶解手順で十分に溶製が可能であるといえる。

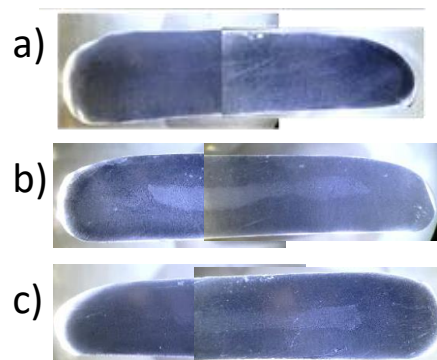


図 2-1-2 アーク活性金属溶解炉により溶製を行なった $\text{Ni}_{27}\text{Nb}_{18}\text{Zr}_{50}\text{Co}_5$ 合金の断面
a) 100g、溶解電流 300A にて溶解、b) 120g に増量した合金、c) 溶解電流を 220A に減らした合金。b) と c) に不均一な部分が観察される。

この溶解手順が適正か検討を行うため敢えて、一個の重量を 120g に増大させる、または溶解電流を 300A から 220A に下げる溶解実験を行なったが、いずれの場合も、図 2-1-2 b)、c)に示すように断面には合金中心部と周辺部では異なる組織が観察された。溶解回数を増加させることで、120g でも均一な溶解が可能であったが、合金作製に要する時間

と合金作製可能な重量はトレードオフの関係にあり、これらの合金系の溶解は、装置の溶解能力だけではなく、効率性も考慮して実施することが重要であることが分かった。尚、H29 年度下期に導入したアーク活性金属溶解炉を用いての母合金の作製に関しては、その一日当たりの作業効率から一個 100g での溶製を継続しており、本開発の溶射用合金は上記手法・手順にて作製したものである。

・熱脆化抑制が可能な合金組成の検討

水素透過能のある Ni-Nb-Zr の 3 元系合金に Co の添加により水素透過能を向上させている組成を基本組成とした。しかし、ラボレベルで高い水素透過能を示したとしても、実用的には作動温度での耐脆化特性および耐水素脆化特性に優れることも要求される。そこで、種々の組成について熱脆化および水素脆化に及ぼす影響を検討した。

まず最初に Ni-Nb-Zr の 3 元系合金への Co の添加が熱脆化に及ぼす影響を検討した。図 2-1-3 に $\text{Ni}_{32-x}\text{Nb}_{18}\text{Zr}_{50}\text{Co}_x$ のリボン材の示差走査熱量計（DSC）測定による熱的性質の変化を示す。結晶化に起因する発熱ピークの形状は Co 添加量によっての変化が認められず、ピークの始りの温度、すなわち結晶化開始温度の変化も少ない。この結晶化温度を基準に熱脆化の影響を検討した。DSC 中で 40K/min の昇温速度により DSC 中で所定の温度まで加熱を行なった試料が密着曲げ可能であるか否かで熱脆化の影響を評価した。図 2-1-4 に $\text{Ni}_{32-x}\text{Nb}_{18}\text{Zr}_{50}\text{Co}_x$ における Co 添加量と所定温度まで加熱した試料の密着曲げの可否をまとめた。いずれの試料も結晶化温度直前まで延性はあるが結晶化すると急激に脆化することが分かった。

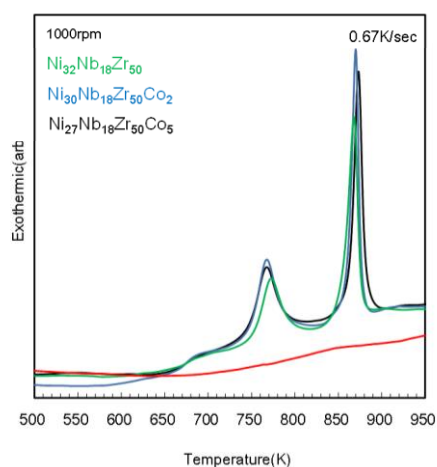


図 2-1-3 $\text{Ni}_{32-x}\text{Nb}_{18}\text{Zr}_{50}\text{Co}_x$ リボン材の DSC 曲線

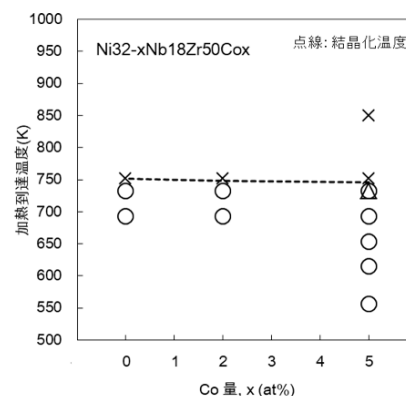


図 2-1-4 $\text{Ni}_{32-x}\text{Nb}_{18}\text{Zr}_{50}\text{Co}_x$ リボン材の熱脆化（○は密着曲げ可、×は密着曲げ不可）

【公開版】

続いて、 $\text{Ni}_{27}\text{Nb}_{18}\text{Zr}_{50}\text{Co}_5$ を基本組成として、Nb および Co 濃度を固定して Ni:Zr 比を変化させて、結晶化温度と熱脆化への影響を検討した。図 2-1-5 に、 $\text{Ni}_{27+y}\text{Nb}_{18}\text{Zr}_{50-y}\text{Co}_5$ リボンの Zr 濃度と所定温度まで加熱した試料の密着曲げの可否を結晶化開始温度と共に示す。Zr 濃度の低下に伴い結晶化温度が上昇し、それに伴い脆化する温度も上昇し、熱脆化の観点から Zr 濃度が低い方が望ましい結果が得られた。

上述の検討の結果、熱脆化が優れた組成として $\text{Ni}_{47}\text{Nb}_{18}\text{Zr}_{30}\text{Co}_5$ が得られたことから、その組成を基本に再度 Co 濃度の検討を行なった。図 2-1-6 に $\text{Ni}_{52-x}\text{Nb}_{18}\text{Zr}_{30}\text{Co}_x$ リボン材の Co 量と熱脆化の関係を示す。 $\text{Ni}_{32-x}\text{Nb}_{18}\text{Zr}_{50}\text{Co}_x$ の熱的性質および熱的脆化の検討の結果と同様に、 $\text{Ni}_{52-x}\text{Nb}_{18}\text{Zr}_{30}\text{Co}_x$ についても熱的脆化に対しては Co 添加量の影響は少なかった。

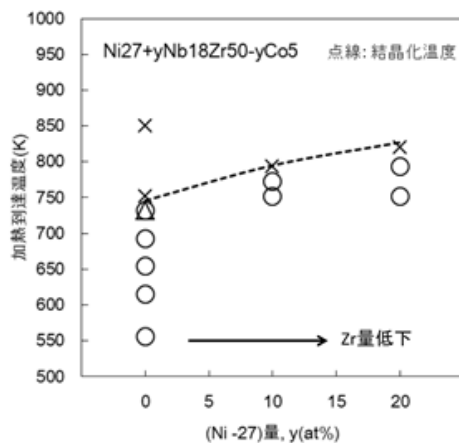


図 2-1-5 $\text{Ni}_{27+y}\text{Nb}_{18}\text{Zr}_{50-y}\text{Co}_5$ リボン材の結晶化開始温度と加熱到達温度まで昇温した試料の密着曲げの可否

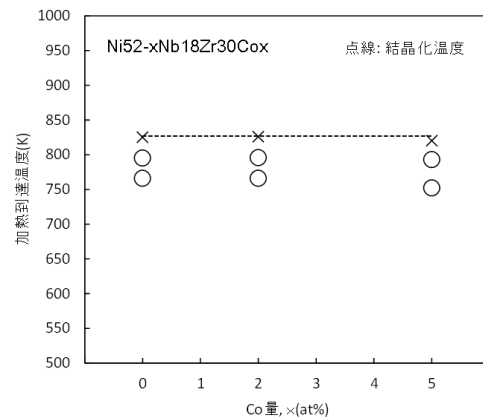


図 2-1-6 $\text{Ni}_{52-x}\text{Nb}_{18}\text{Zr}_{30}\text{Co}_x$ リボン材の結晶化開始温度と加熱到達温度まで昇温した試料の密着曲げの可否

Zr 濃度の低下により耐熱脆化が良好になる結果を得たことから、基本的な観点から Ni-Nb-Zr 系の3元系について、結晶化温度と熱脆化を評価した。図 2-1-7 に $(\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4})_{100-x}\text{Zr}_x$ リボン材の熱脆化の影響を Zr 濃度で整理した。これらの組成は、Zr 濃度の増加に伴い結晶化温度が低下するばかりでなく、結晶化温度より 100 K 程度低い温度から脆化が進行している。

以上の結果から、耐熱脆化に優れる組成として、 $\text{Ni}_{52-x}\text{Nb}_{18}\text{Zr}_{30}\text{Co}_x$ を得たが、Co を含有していない $\text{Ni}_{52}\text{Nb}_{18}\text{Zr}_{30}$ は、Ni-Nb-Zr 系 3 元合金の3元共晶点に近い組成であり、融点が3元系合金で最も低い組成周辺である。前述の状態図と脆化現象の関係性を述べたよう

【公開版】

に、 $\text{Ni}_{52}\text{Nb}_{18}\text{Zr}_{30}$ 付近の組成も多数の共晶線が存在し、3 元共晶点も存在することから、数パーセントの違いで脆化現象が大きく変化する可能性がある。そこで、 $\text{Ni}_{52}\text{Nb}_{18}\text{Zr}_{30}$ の周辺の全ての組成についてリボンを作製し、熱的性質および脆化現象を検討した。図 2-1-8 に各組成のリボンの結晶化温度と所定の温度まで加熱した際の密着曲げの可否をまとめた。結晶化温度に違いがあるものの、密着曲げが不可となる脆化開始温度は組成によらず一定の値を示し、800 K であった。

以上の熱脆化に関する検討を纏めると、熱脆化の観点からは $\text{Ni}_{52}\text{Nb}_{18}\text{Zr}_{30}$ 近傍の組成が耐熱脆化に良好な組成といえる。

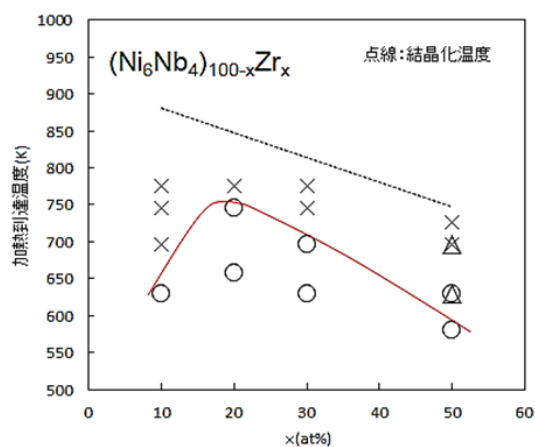


図 2-1-7 $(\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4})_{100-x}\text{Zr}_x$ リボン材の結晶化開始温度と DSC 曲線の加熱到達温度まで昇温した試料の密着曲げの可否

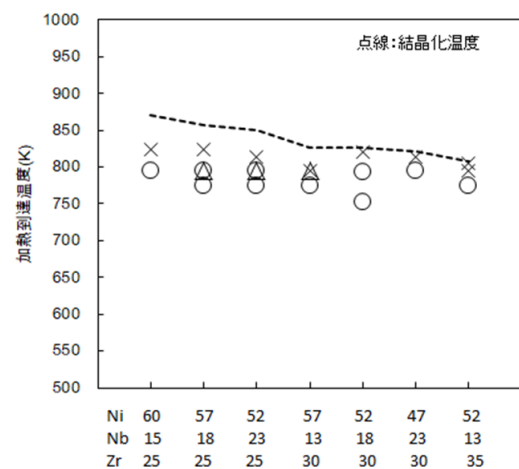


図 2-1-8 $\text{Ni}_{52}\text{Nb}_{18}\text{Zr}_{30}$ 近傍組成のリボン材の結晶化開始温度と加熱到達温度まで昇温した試料の密着曲げの可否

これまで、熱脆化を DSC により判断してきたが、その妥当性と操業時間での熱脆化時間との関係を検証する。図 2-1-9 に、DSC により等温処理を行い、種々の温度での結晶化時間の測定結果と、想定される操業温度と結晶化の関係を示す。基本組成とした $\text{Ni}_{27}\text{Nb}_{18}\text{Zr}_{50}\text{Co}_5$ では、 400°C では 1 日未満で結晶化してしまい、 300°C であっても、161 日後には結晶化し脆化することが明らかである。一方、耐熱脆化に優れた前述の $\text{Ni}_{52}\text{Nb}_{18}\text{Zr}_{30}$ においては、 400°C で 1 年以上、 350°C で 200 年まで結晶化しないことが分かる。この妥当性を証明するため、 $\text{Ni}_{52}\text{Nb}_{18}\text{Zr}_{30}$ について 450°C の熱処理を行い、熱処理後の試料の曲げ試験を行った。その試料の外観を図 2-1-10 に示す。4 日間までは密着曲げが可能であったものが、7 日間となると脆化しており、結晶化ラインを超えたと同時に

【公開版】

脆化が始まっており、この結晶化ラインが脆化を示していることは明白であり、前述の外挿した脆化予想が妥当であることを証明している。

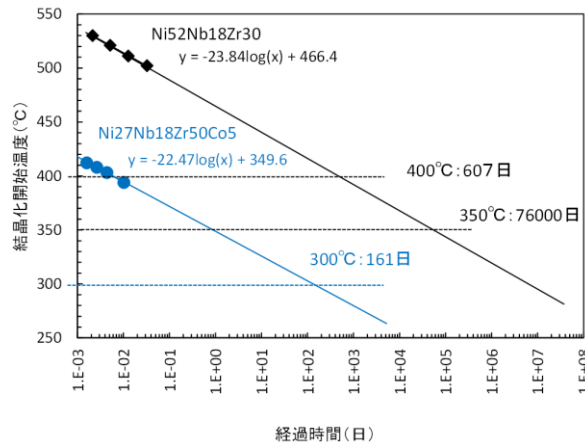


図 2-1-9 等温処理による結晶化時間の測定結果と種々の温度まで外挿した際の予想結晶化日数

密着曲げ後 (96時間後)



密着曲げ後 (168時間後)



図 2-1-10 $\text{Ni}_{52}\text{Nb}_{18}\text{Zr}_{30}$ リボンを長時間熱処理した試料の曲げ試験後の外観

上記の結果、熱脆化の観点からは Ni-Nb-Zr 3元合金が良好の結果が得られ、その中でも 3元共晶点付近の組成が耐熱脆化の特性が得られると判明したことから、その 3元共晶付近の広い組成範囲で、DSC による密着曲げ可能温度を評価した。その結果を図 2-1-11 に示す。3元共晶付近の組成で密着曲げ温度が 800K を超えており、それより高 Ni 側組成で脆化温度の向上が認められ、また高 Zr 側の組成で熱脆化温度が低下している傾向があった。

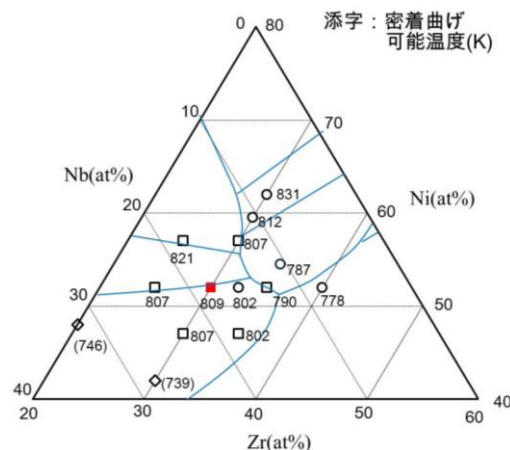


図 2-1-11 Ni-Nb-Zr 3元合金の密着曲げ可能温度

・耐水素脆化に関する検討

水素透過膜での水素脆化特性を評価するためには、本来であれば高圧水素化雰囲気下における加熱により脆化が生じるか検討することが望ましいが、その場合、熱的な脆化によるものか水素による影響かを分離することが困難である。そこで、鉄鋼等の水素脆化の評価に用いられる手法をもとに、室温の水溶液中で水素チャージを行ない水素脆化が生じるか判断することとした。3mass%-NaCl 水溶液に触媒としてチオシアン酸アンモニウムを3 g/L 添加し、1.9~2.0 mA/cm² の電流密度で4日間の水素チャージを実施し、その後密着曲げの可否により脆化が生じているかの確認により脆化現象を評価した。チャージ時間については、鉄鋼等の試験により1日のチャージにより材料内部の水素増加が飽和するという報告に加えて、数種の Ni-Nb-Zr-Co リボン材のチャージにより評価が分かれる時間であること、さらには一週間の間で試験日程が組みやすい日数という観点から、チャージ日数を選択した。表 2-1-1 に、各組成のリボン材について、上記の評価を行なった結果を示す。Co 添加量が少ない組成および3元共晶に近い組成において密着曲げが可能であり、組成依存性があることが判明した。そこで、Ni-Nb-Zr 3元合金の広い組成範囲について、水素脆化の影響を検討した。図 2-1-12 に、Ni-Nb-Zr 3元合金の3元共晶付近の組成について、水素チャージ後の数点の試料を曲げ試験した際の曲げ半径の平均値を示す。耐熱脆化の場合と同様に水素脆化においても、3元共晶付近の組成が曲げ半径が小さく耐水素脆化に優れる組成であることが分かる。

表 2-1-1 水素チャージした各種リボン材の密着曲げの可否

組成	密着曲げ可否
Ni ₂₇ Nb ₁₈ Zr ₅₀ Co ₅	×
Ni ₃₀ Nb ₁₈ Zr ₅₀ Co ₂	○
Ni ₄₇ Nb ₁₈ Zr ₃₀ Co ₅	×
Ni ₅₀ Nb ₁₈ Zr ₃₀ Co ₂	×
Ni ₅₂ Nb ₁₈ Zr ₃₀	○
Ni ₃₀ Nb ₂₀ Zr ₅₀	×
Ni ₃₂ Nb ₁₈ Zr ₅₀	×
Ni ₄₂ Nb ₂₈ Zr ₃₀	×
Ni ₄₂ Nb ₃₂ Zr ₂₀	×

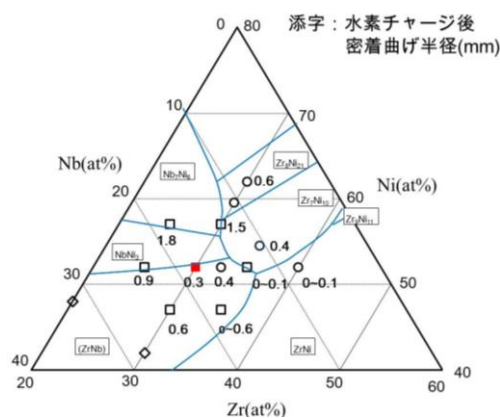


図 2-1-12 水素チャージ後の Ni-Nb-Zr 系アモルファスリボン材の曲げ試験結果

・新アモルファス合金の開発に関するまとめ

合金作製のプロセスについては、Ni と Nb を最初に溶解した後に Zr を添加する合金手順が必要であり、溶解重量を増やすと溶解回数（溶解時間）を増加させなければ均一な合金にならないことが分かった。また、合金組成については、熱脆化および水素脆化の検討から、耐熱脆化および耐水素脆化に優れる組成として、3元共晶付近の組成である $\text{Ni}_{52}\text{Nb}_{18}\text{Zr}_{30}$ を見出した。また、この組成から耐熱性の向上のためには高 Ni 側組成が良好であるが、若干水素脆化が進行する傾向にあった。また耐水素脆化を向上させるには高 Zr 側組成が良好であるが耐熱性が低下することが判明した。今後は、今回見出した $\text{Ni}_{52}\text{Nb}_{18}\text{Zr}_{30}$ を基本として、溶射法による成膜の容易さや溶射膜での水素透過特性を評価することにより、若干の組成変更を行いながら、溶射膜として良好な特性が得られる組成の検討が必須であり、今後とも検討を継続する。

2-2 急冷溶射装置を用いた新アモルファス合金皮膜の開発

急冷アモルファス溶射にて緻密な皮膜を形成するためには材料粉末の小粒径化が有効と思われるが、通常の粉末供給装置では粒径の小さい粉末（以下、微粉末）の搬送が困難である。そこで微粉末でも搬送できる粉末供給方法を開発し、またそれを用いて最適な溶射条件の開発を行った。

2-2-1 微粉末供給装置の開発

粉末は粒径が小さくなると流動性が悪くなるため、従来の粉末供給装置では粉末容器から供給ホースへ移動する際や、ホース内での搬送中に詰まりやすく、供給が困難であった。そこで ①容器内での粉末の攪拌、②ホース内での搬送速度の向上を行い、供給の安定化を図った。図 2-2-1 に概要図を示す。粉末を溶媒中で攪拌させながら容器内へガスで圧力をかけることで粒径の小さい粉末でも流動性よくホースへ搬送される。またホースの内径断面積を小さくすることで搬送速度を高め、堆積による詰まりを抑制した。図 2-2-2 に微粉末供給装置を用いて溶射を行った様子を示す。上記の対策により、微粉末でも安定して溶射機に粉末を供給できるようになった。

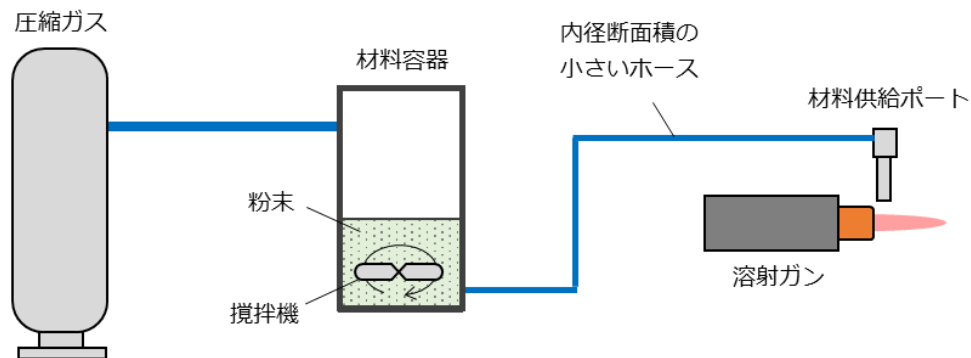


図 2-2-1 微粉末供給装置の概略図

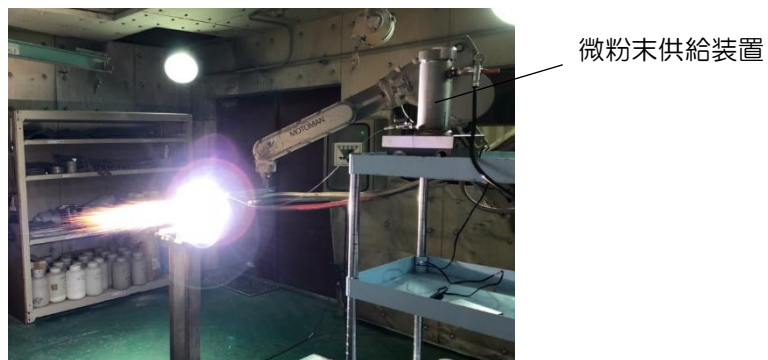


図 2-2-2 微粉末供給装置を用いて溶射を行った様子

2-2-2 最適な溶射条件の開発

上記の微粉末供給装置を用いて皮膜を緻密化するため、最適な溶射条件の開発を行った。

・粉末粒径の検討

開発した微粉末供給装置を用いて粒径の違う材料粉末を溶射し、最適な粒径を検討した。形成した溶射皮膜の断面を観察することで評価した。一般的な溶射で使用する粒径の粉末A、および粒径が小さい微粉末B・Cを用いた。微粉末CはBより粒径が小さい。形成した溶射皮膜の断面を図2-2-3に示す。一般的な粒径の粉末Aで溶射皮膜を形成すると皮膜内にできる気孔の一つひとつが大きく、貫通気孔ができやすい。一方、微粉末にすると気孔の一つひとつは小さくなるが、微粉末Cでは気孔の数が多くなった。

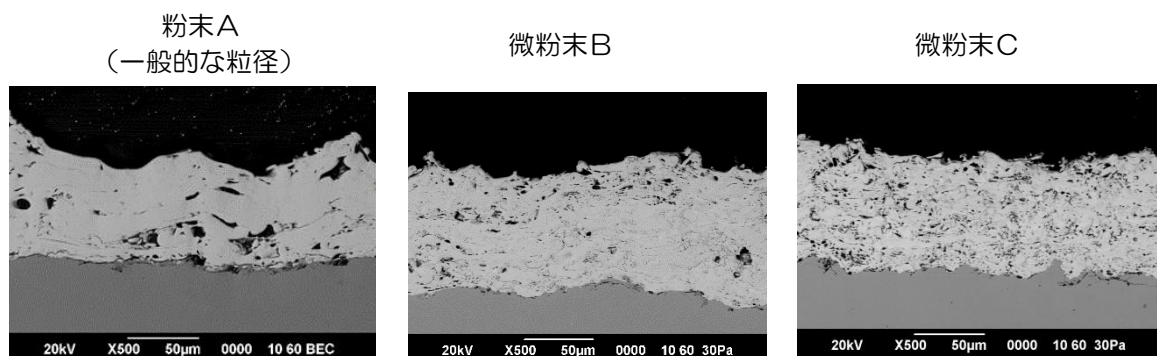
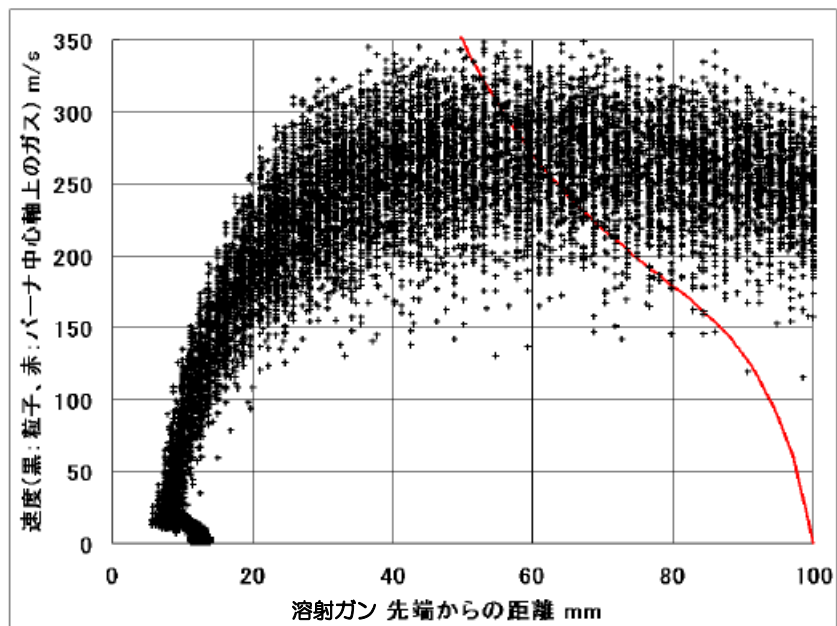


図 2-2-3 粒径を変化させた溶射皮膜の断面（粉末粒径：A>B>C）

また、微粉末をプラズマに投入した場合の飛行速度についてシミュレーションを行った。溶射ガン先端から 100mm の位置に基材を配置し、粒径の違う2つの微粉末（微粉末1 > 微粉末2）についてシミュレーションした。結果を図2-2-4に示す。両者の速度を比較すると、粒径が小さい微粉末2はプラズマジェットにより加速されやすいが、基材近傍で速度の低下が著しい。これは基材によるガスの跳ね返りによって粒径の小さい粉末は減速しやすいためである。この場合、基材への衝突速度は低下し、形成される皮膜は気孔が多くなる。このように粒径が小さくなり過ぎると緻密化には不利となる。前述した微粉末Cは同様の現象が起きたため気孔が増加したものであると思われる。以上の結果から、粉末は微粉末Bを使用することとした。

微粒末 1



微粉末 2

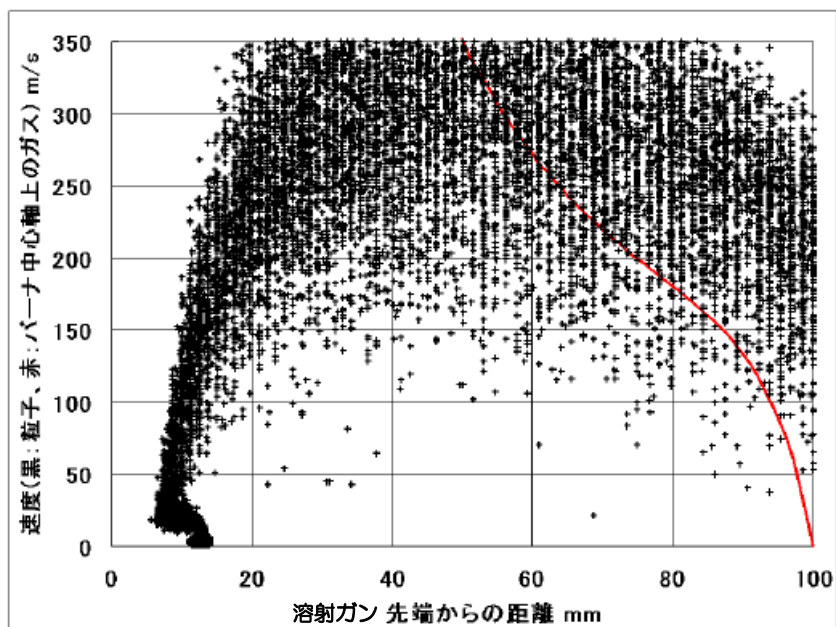


図 2-2-4 微粉末における速度シミュレーションの結果（粉末粒径：微粉末 1 > 微粉末 2）

・材料供給量およびプラズマ出力の検討

引き続き、材料供給量および熱源として使用するプラズマの出力について検討した。材料供給量は大および小の 2 パターン、溶射出力は 28kW、45kW、100kW の 3 パターンを検討した。表 2-2-1 に各条件を示す。材料供給量を大にて溶射する際は、飛行する粒子をスプレーウォッチにて計測し平均温度を確認した。また全ての条件において溶射皮膜を形成し断面を観察した。

表 2-2-1 検討した溶射条件

	材料供給量	プラズマ出力
条件 1	大	28kW
条件 2	大	45kW
条件 3	小	45kW
条件 4	小	100kW



図 2-2-5 スプレーウォッチにて溶射粒子を計測する様子

条件 1 および条件 2 について、図 2-2-6 にスプレーウォッチ計測結果を示す。また図 2-2-7 に溶射皮膜の断面を示す。飛行粒子の平均温度は出力を大きくすることで上昇している。条件 1（出力 28kW）の場合は溶射粒子の付着が非常に悪く、溶射を重ねても膜厚が $50\mu\text{m}$ 以上にはならなかった。一方、条件 2（出力 45kW）では溶射粒子の付着効率が向上し、皮膜中の気孔も条件 1 と比べて少なくなった。飛行粒子の温度が上昇することで付着効率と皮膜の緻密さが改善されたものと思われる。

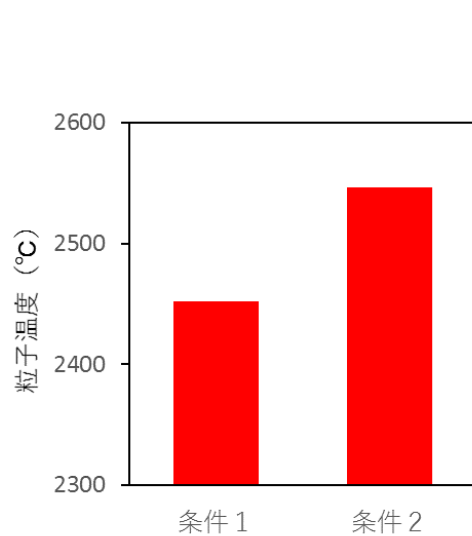


図 2-2-6 スプレーウォッチによる計測結果

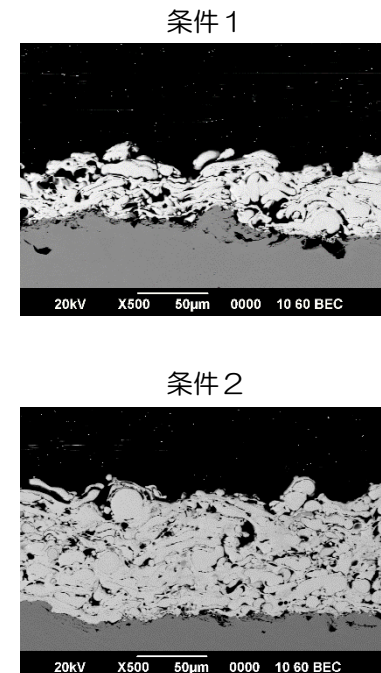


図 2-2-7 溶射皮膜の断面（条件 1、2）

一方、材料供給量を少なくした条件 3 と条件 4 ではより皮膜中の気孔が減少した。断面の観察結果を図 2-2-8 に示す。供給量が少なくなったことで、粉末の加熱が促進されていると思われる。特に条件 4（出力 100kW）では表面近傍を除く基材側の領域に緻密な層が形成されていることがわかる。条件 4 は表面近傍の $50\sim 80\mu\text{m}$ 以外は常に緻密な皮膜が形成されていたことから、基材に付着した溶射皮膜の上に高速の溶射粒子が衝突することで、皮膜が押しつぶされ、緻密な膜が形成されていると考えられる。以上の結果から、材料供給量は小、プラズマ出力は 100kW を採用した。

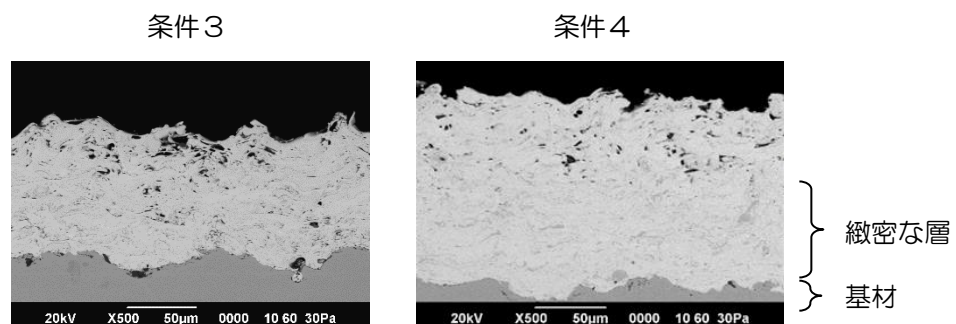


図 2-2-8 溶射皮膜の断面（条件 3、4）

• 溶射距離の検討

上記にて緻密な皮膜が形成できるようになったが、皮膜中にはある程度の酸化物が混入している状態であった。そこで酸化の抑制を狙い、溶射ガンから基材までの距離（以下、溶射距離）を変化させて溶射を行い、形成した皮膜の断面を確認した。結果を図 2-2-9 に示す。皮膜中の気孔に大きな変化はないが、溶射距離が短くなるほど酸化物が減少していることがわかる。図 2-2-10 に X 線回折装置（XRD）による測定結果を示す。溶射距離が短くなるほど酸化物の回折ピークが小さくなっている。溶射距離が短くなることで飛行粒子が大気中に滞在する時間が短くなり、酸化が抑制されたと考えられる。以上の結果から、溶射距離は 100mm を採用した。

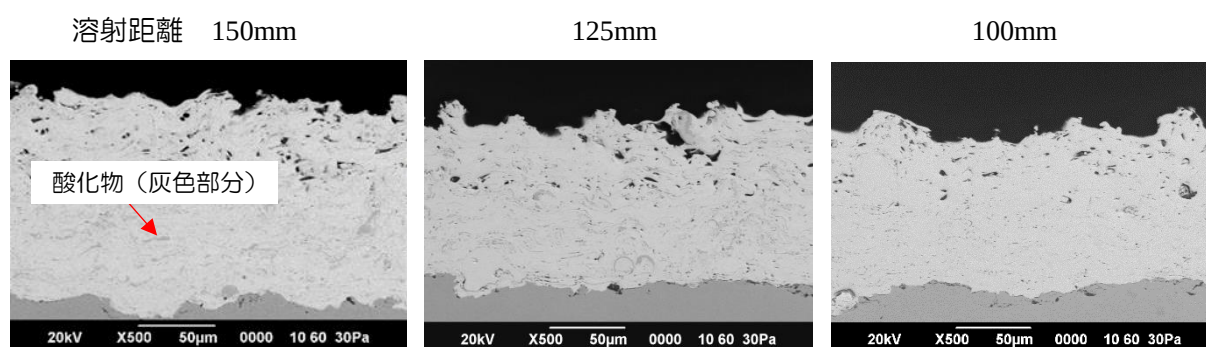


図 2-2-9 溶射距離を変化させた溶射皮膜の断面

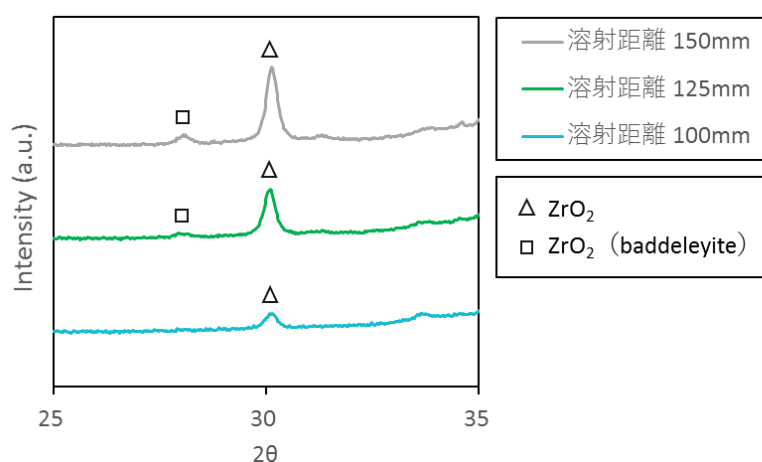


図 2-2-10 溶射距離を変化させた溶射皮膜の XRD 測定結果

これら溶射条件の最適化を行った溶射皮膜について、断面の SEM 像の 2 次元画像解析により気孔率を算出した結果、気孔率は 0.3%以下（表面近傍を除く）であった。以上の検討により、緻密かつ酸化を抑制した溶射皮膜の形成条件を見出すことができた。

2-3 新アモルファス合金溶射皮膜の水素透過性評価

前項にて開発した溶射皮膜の水素透過性能を評価するため、円筒状の水素透過ユニットを製作した。水素透過膜を支持する基材として、円筒状のステンレス多孔質体（図 2-3-1）を用い、その上に溶射皮膜を形成した。ガスのリークを完全に防止するため、高温でも使用できる無機系の封孔剤を溶射皮膜に浸透させた。溶射皮膜の両面には触媒としてめっき法で Pd をごく薄く形成し、水素透過ユニットとした（図 2-3-2）。水素透過ユニットの膜構成を図 2-3-3 に示す。

試作した水素透過ユニットについて、透過係数が計測できる測定装置（図 2-3-4）にて不純ガス（ヘリウムを使用）のリーク性、および水素の透過性能を評価した。



図 2-3-1 円筒状ステンレス多孔質体
（溶射前）



図 2-3-2 試作した円筒状水素透過ユニット
（溶射皮膜および Pd 形成後）

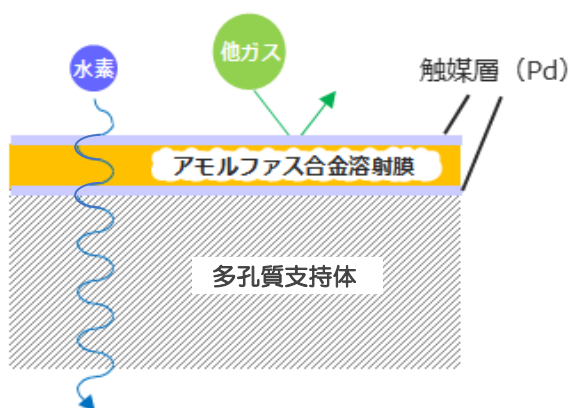


図 2-3-3 水素透過膜の構成



図 2-3-4 水素透過装置で測定する様子

・リーク性の評価

リーク性の評価では常温にて円筒の外側（上流側）と円筒の内側（下流側）をともに真空状態とした後、上流側にヘリウムを導入し、下流側の圧力の上昇を監視した。その結果、監視を行った 1 時間の間、下流側の圧力は上昇せず、開発した水素透過膜で不純ガスを遮断できることがわかった。

・水素透過能力の評価

300℃の温度で上流側に水素を導入し、下流側に流れる水素の流量を計測し、透過係数を算出した。その結果、透過係数は $4.55 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2}$ を示し、開発した溶射皮膜にて水素の透過が可能であることが確認できた。溶射皮膜の更なる薄膜化や皮膜中の閉気孔・酸化物の低減により、水素透過量をさらに向上させることが可能と思われる。

最終章

全体総括

複数年の研究開発成果

Ni-Nb-Zr 系合金において、Ni と Nb を最初に溶解した後に Zr を添加する溶解手順により多量に均一な合金が得られることが判明した。また、熱脆化および水素脆化の観点から Ni-Nb-Zr 3 元合金を中心に検討を行ったところ、水素透過膜として適した組成として、耐熱脆化と耐水素脆化を兼ね備えた $\text{Ni}_{52}\text{Nb}_{18}\text{Zr}_{30}$ アモルファス合金を見出した。

粉末供給方法の開発、および最適な溶射条件の検討にて溶射皮膜中の気孔を大幅に低減し、気孔率は 0.3% 以下となった。

溶射皮膜と封孔剤とを組み合わせることで不純ガスがリークしない水素透過膜が実現し、実機を想定した円筒形状の水素透過ユニットの試作に成功した。開発した水素透過膜は $4.55 \times 10^{-11} \text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2}$ の透過係数を有し、溶射皮膜にて水素の透過が可能であることを確認した。ただし現状の水素透過膜開発品は水素透過係数の目標値 ($2.4 \times 10^{-8} \text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2}$) を達成できていない。

研究開発後の課題

本研究で試作した溶射皮膜の水素透過能力は既存の Pd 合金膜より低く、水素透過係数および水素透過量の向上は実用化のために残された課題である。水素透過係数は溶射皮膜中の気孔および酸化物をより低減させることで向上させる。水素透過量は溶射皮膜の厚みをより薄くすることで向上させる。現状は溶射皮膜の厚みが $200 \mu\text{m}$ 程度であるが、 $20 \sim 50 \mu\text{m}$ に低減することを目標とする。今後は、材料の投入位置や角度、急冷ガスの流量など溶射条件の最適化に加え、溶射後の後加工の工夫により上記の改善に取り組む。

事業化展開

実機を想定した円筒形状の水素透過ユニットの試作を通じて基礎的な技術の見通しがついたので、今後、更に水素透過能力の向上ほか開発を進めて実機部材化に向けたプロトタイプを試作し、川下企業（岩谷産業株式会社ほか）で評価を受け、ニーズに対応した水素分離膜を製品化する。水素の分離と高純度化は下記の場面でニーズがある。

①水素ステーション

水素ステーションは 2030 年までに国内で 900 箇所の建設が目標となっている。現

状の PSA から本研究で開発した水素分離膜に代替することで装置の小型化が実現でき、初期コストの低減が期待できる。

②半導体製造用高純度水素

半導体の製造ではその工程で高純度の水素（9N）を使用する。現状は Pd の分離膜が使用されているが、Pd は貴金属であり非常に高価格（300 万円/kg）である。本研究で開発した水素分離膜に代替することで大幅なコスト削減が期待できる。

上記の①および②における実際の装置製作の段階では、岩谷産業株式会社様に川下企業との窓口となっていただき、プロトタイプを試作、実機への適用を進める。

③エネファーム

エネファームは都市ガスや LP ガスから取り出した水素を空気中の酸素と化学反応させて電気を作る。装置内の燃料改質と水素の分離に本研究で開発した水素分離膜の使用が期待できる。