

大型水素分離合金膜の形状最適化および成形技術の開発

名古屋大学大学院 材料デザイン工学専攻
准教授 湯川 伸樹

(2020年度 重点研究開発助成 課題研究 AF-2020003-A3)

キーワード：水素分離合金膜，水素膨張，極薄板深絞り加工

1. 研究の目的と背景

水素は利用時のCO₂排出がないことから，化石燃料の代替やエネルギー貯蔵の手段としての利用が期待されている．自動車や家庭用に用いられる燃料電池には高純度の水素が用いられており，水素貯蔵密度の高いアンモニアや有機ハイドライドなどのエネルギーキャリアから高い効率で高純度水素を取り出すことが可能な水素分離合金膜が注目されている¹⁾．水素分離合金膜は図1に示すように水素分圧の高い一次側表面で水素分子が乖離し，水素原子となって金属合金膜中に溶解していく．水素原子は合金膜中を拡散し，水素分圧の低い二次側表面で水素原子同士が再度結合して水素分子となり放出される．このような溶解・拡散機構から，二次側に透過するガスは99.9999999% (9N)の超高純度が得られる．

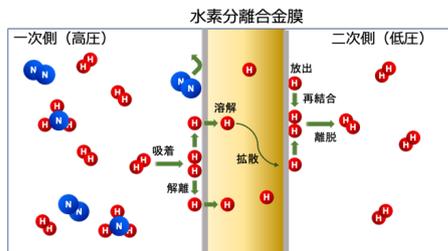


図1 合金膜を用いた水素分離の原理

これまでに代表的な水素透過金属であるPd系合金については広く研究されているが²⁾，Pdは資源量が少なく高コストであることが問題となっている．その代替として，資源量が豊富で安価で水素拡散速度が極めて速く，かつ水素脆化が起きにくいV系の水素透過合金膜が開発されており，小サイズの試験片(図2(a))においては十分な水素透過能と耐久性があることが実証されている³⁾．しかしながら実用的な水素流量を得るためには，合金膜

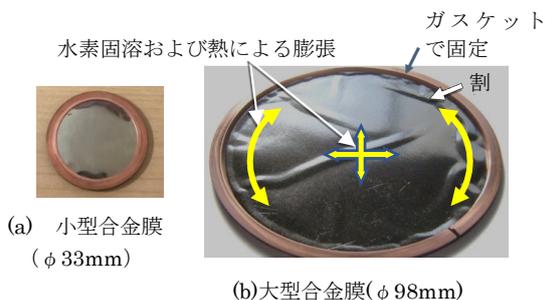


図2 水素透過試験後の合金膜

のさらなる大面積化が必要であるが，合金膜を大径化すると水素透過操作後の膜に図3(b)に示すように合金膜にしわが発生してしまうことが分かっている．

このようなしわが発生すると，水素透過-休止を繰り返すうちにそのしわを起点に割れが発生し，水素分離膜としての機能を喪失してしまうため，大型水素透過合金膜を実用化する上で克服しなくてはならない大きな課題である．

このしわは，水素透過時における①ガスの一次圧と二次圧の差による膜の二次側への変形，②加熱による合金膜の熱膨張，③水素原子が合金膜中に固溶することによる合金膜の膨張という原因が複合して生じるものであると考えられる．特に③は水素分離合金膜に特有の現象であり，しかも水素固溶量に対する体積膨張率が熱による体積膨張と比べて極めて大きいことが特徴である．高温での水素透過中に合金膜には円周方向および半径方向の大きな伸びが生じ，それが周辺部のガスケットにより拘束されるために圧縮応力とその近辺に集中してしわが発生するものと考えられる．

このような応力集中を回避する方法として，ガスケット形状や合金膜の3次元的な初期形状を工夫することが考えられる．例えば合金膜を皿型にすること，あるいはガスケットに傾斜またはRをつけることにより，素材の体積膨張分を吸収し，応力の集中をある程度緩和することが可能であると考えられる．しかしながら，合金膜の水素透過時の変形は上記①～③が複合したもので複雑である．本研究では，まずこのような応力集中を回避可能な合金膜の最適な初期形状やガスケット等の支持構造と，素材の機械的特性，厚さや大きさなどとの関係を有限要素解析を用いて明らかにし，しわ・割れが発生しないような最適形状に関する指針を得ることを目的とした．

また水素分離金属膜をそのような形状に成形する際，直径に対する厚さが非常に薄いために成形時にしわや割れが生じてしまうおそれがある．そこで大径薄板の成形法を検討し開発することを本研究の2つ目の目的とした．

2. 有限要素解析による最適形状の検討

固溶水素による格子膨張を模擬したFEM解析により，平膜型の水素分離合金膜の性能を評価するため，2D軸対称モデルを用いて，平膜型の水素分離合金膜について水素透過時の変形挙動や応力・ひずみ分布を算出し，膜の損傷を抑制するための方法を検討した．

2・1 固溶水素による格子膨張の模擬方法

水素分離合金膜の水素透過時の変形挙動を解析上で表現するためには、水素分子の結合・解離の設定や膜内部での拡散等の条件設定が必要となり、結果の算出までにより多くの時間を要する複雑な解析となる。そこで、本研究では固溶水素による格子膨張を仮想的な熱膨張に置き換え、以下に示すようにして模擬を行った。

- 1) 膜への固溶水素濃度 C を仮定する。
- 2) Alefeld ら⁴⁾ によって提唱された、BCC 構造下の V 族金属における水素固溶による体積膨張量と固溶水素濃度の関係から導かれた式(1)を用いて、仮定した固溶水素濃度に対応する体積膨張量 ΔV を算出する。

$$\Delta V = \frac{a_{MH}^3 - a_M^3}{2} = 2.571 \times C \quad (1)$$

- 3) 式(2)より体積膨張率 β を算出して対応する相当温度増分 $\Delta\theta$ を求め、水素透過時の温度からさらに上記の温度増分を加える。

$$\beta = \frac{\Delta V}{V} = \frac{2\Delta V}{a_M^3} = (1 + \alpha\Delta\theta)^3 \quad (2)$$

ここで、 ΔV ：一原子あたりの体積膨張量、 a_{MH} ：水素固溶時の格子定数、 a_M ：V 族原子単体の格子定数、 C ：固溶水素濃度、 β ：体積膨張率、 α ：線膨張係数、 $\Delta\theta$ ：相当温度増分である。

2・2 解析条件

解析に用いた各条件を表 1 に示す。解析には COMSOL Multiphysics Ver.5.6 を用い、2 次元軸対称モデルを使用した。膜材料は吉永らによる実験³⁾と同様に V-10at%Fe とし、水素透過時の温度は 623K とした。松本らによる純 V の SP 試験の結果⁵⁾より、膜中の水素固溶濃度がおよそ 0.2 (H/M) 以上になると脆性遷移することが報告されていることから、水素固溶濃度が 0.18 (H/M) となる圧力を PCT 曲線⁶⁾より求め、1 次側圧力を 0.4 MPa とした。

解析サイクルは、①膜を室温から水素透過時の温度まで昇温、②ガス圧、固溶水素濃度に対応した相当温度増分を膜の 1 次側、2 次側表面にそれぞれ与え、保持（以下、水素透過中）、③ガス圧と温度を初期状態まで同時に下げる（以下、透過後）とし、水素分離合金膜の変形挙動や応力・ひずみ分布を求めた。

表 1 解析条件

解析ソフト	COMSOL Multiphysics ver 5.6
解析モデル	2次元軸対称
膜材料	V-10at%Fe
ヤング率 E	149 GPa
ポアソン比 ν	0.31
変形抵抗 $\bar{\sigma}$	$610 \times \varepsilon^{0.382}$ MPa
摩擦係数 μ	0.1
線膨張係数 α	8.4×10^{-6} /K
ガス圧	1次側：0.4 MPa 2次側：0.1 MPa
水素透過時の温度 T	623.15 K
固溶水素濃度 (相当温度増分($\Delta\theta$))	1次側：0.18(H/M) ($\Delta\theta = 1306$ K) 2次側：0.09(H/M) ($\Delta\theta = 656$ K)

2・3 平膜形状の場合の水素透過サイクルにおける変形挙動

最初に吉永らの行った水素透過試験⁷⁾において、しわが発生した平膜モデルについて、FEM 解析を行った。図 3 に示す解析モデルについて (a)水素透過時の温度まで昇温時、(b)1 次側にガス圧 0.2MPa、水素濃度 0.09 H/M まで付与した時、(c)水素透過中、(d)透過後、(e) 2 サイクル目における水素透過中、(f) 2 サイクル目における透過後の、膜の変形挙動を図 4 に示す。昇温に伴う熱膨張で 1 次側に変形した膜 (a)が、ガス圧の上昇とともに 2 次側に変形し、下部の支持体（サポート）に接触してさらに固溶水素濃度の増加に伴う膨張でガスケット近傍の膜が 1 次側にまで膨らんでいる事がわかる(b)。ガス圧と温度を戻し稼働とシャットダウンが 1 サイクル終了した時点(c)においても膜は元の平膜形状に戻らず、塑性ひずみが生じていることがわかる。2 サイクル目(d),(e)においても膜の座屈モードは若干異なるが、同様な繰り返し変形を受けている。

1 サイクル目の水素透過中における膜に生じる円周方

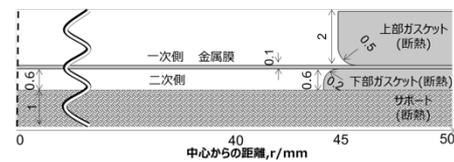


図 3 しわ発生モデル

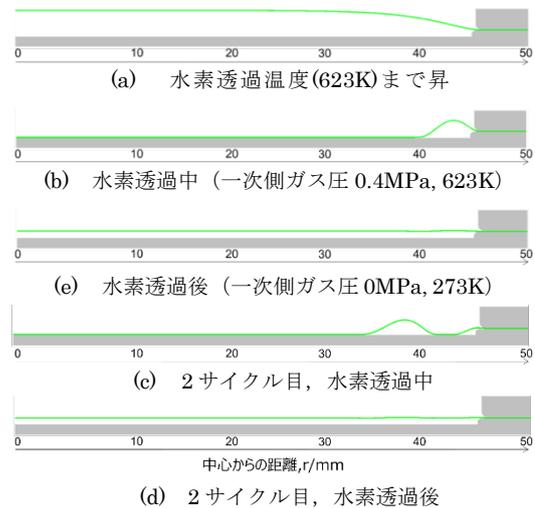


図 4 しわ発生モデルにおける水素透過中および透過後の変形挙動

向応力分布および相当ひずみ分布を図 5 に示す。膜の 1 次側表面はほぼ全面圧縮となっているが、ガスケット近辺において面外変形による曲げにより円周応力が変動していることがわかる。また膜がガスケットによって拘束される直近においては大きな圧縮応力となっている。本解析は軸対称 2 次元解析のため円周方向の座屈が解析上生じないが、実際の板においてはこの部

分の圧縮応力により円周方向のしわが生じると予想される。また図5(b)より、ガスケット近傍およびサポートとの接触境界付近において、膜にひずみが集中している事がわかる。

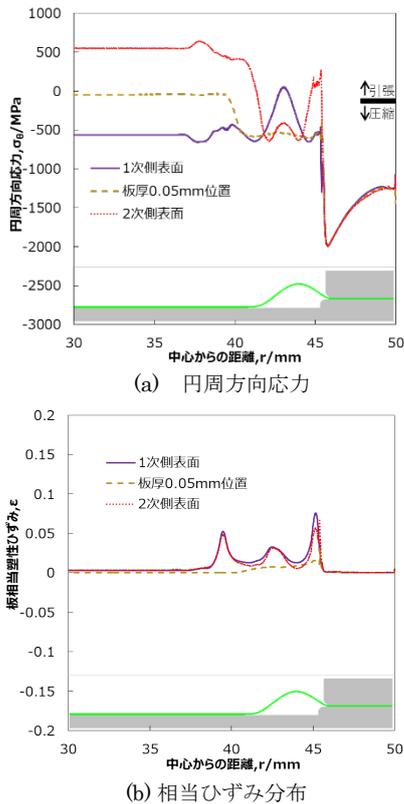


図5 しわ発生モデルにおける水素透過中の応力、ひずみ分布

2.4 下部ガスケット形状の影響

水素透過試験で破損した膜では、半径や円周方向での局所的な圧縮応力の発生や、相当塑性ひずみの集中が見られた。そこで本研究では膜やガスケット、サポートの条件を変えることで応力やひずみの低減を図った。図6は下部ガスケットの肩半径を増加させ、2次側へ膜が変形する際の支持条件を変更したモデルである。このモデルを用いて水素透過中および水素透過後の膜形状の解析を行った結果を図7に示す。しわ発生モデルと同様、大きな水素膨張により、膜がガスケット近傍で1次側へ変形する様子が見られた。またしわ発生モデルと比べ半径方向応力、円周方向応力、相当ひずみの分布に大きな変化は見られなかった。

2.5 膜初期形状の影響

次に膜の初期形状が膜の変形挙動、応力、ひずみ分布に与える影響について検討を行った。図8は膜をあらかじめ2次側方向への深さを有する形状（皿型膜）とすることで、図4(a)に見られたような昇温時の膜の1次側への変形を抑制することを狙ったものである。また同時に膜の曲線部分が下方に移動しながら半径方向に膨らむこ

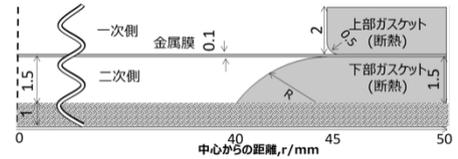


図6 下部ガスケット肩半径を変更したモデル

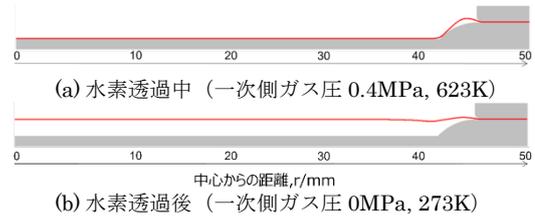


図7 下部ガスケット形状変更モデルにおける水素透過中および透過後の変形挙動

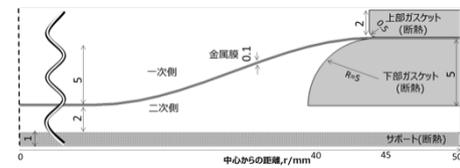


図8 皿型形状モデル

とによって半径方向・円周方向ともに伸びる余地ができることにより、それぞれの方向の応力を低減する効果が期待できる。

図9に皿型膜モデルを用いた水素透過プロセス中の膜形状の変化を示す。皿型膜では昇温の際(a)も2次側に変形している。水素透過中(b)ではサポート、ガスケット肩部が膜を支持し、かつその中間の位置において膜が外側に膨らむことができる空間が残っていることがわかる。

図10に皿型膜モデルにおける1サイクル目、水素透過中の(a)円周方向応力、(b)相当ひずみの分布を示す。膜の中心部分における円周方向応力が小さくなっていることがわかる。また中心から45mm付近の圧縮応力が大きい部分においては、ガスケット肩部が膜を支持するため、平膜モデルの場合に比べ座屈が起きにくく、しわ発生を抑制できると考えられる。相当ひずみも大幅に小さくなっており、割れ発生の抑制に寄与すると考えられる。

3. 水素透過合金膜のしわなし成形法の開発

本研究で対象とする水素分離合金膜は直径に対して厚さが極めて薄い箔 ($D/t \geq 1000$) であり、例えば皿型膜に成形する深絞りにおいて通常の方法ではしわが極めて容易に発生してしまう。特にダイ肩からパンチ肩にかけての壁部は金型に接触しない領域であり、箔の成形ではしわが生じやすく、従来の方法では回避することが難しい。

金属箔の成形に関してはこれまで、いくつかの手法が

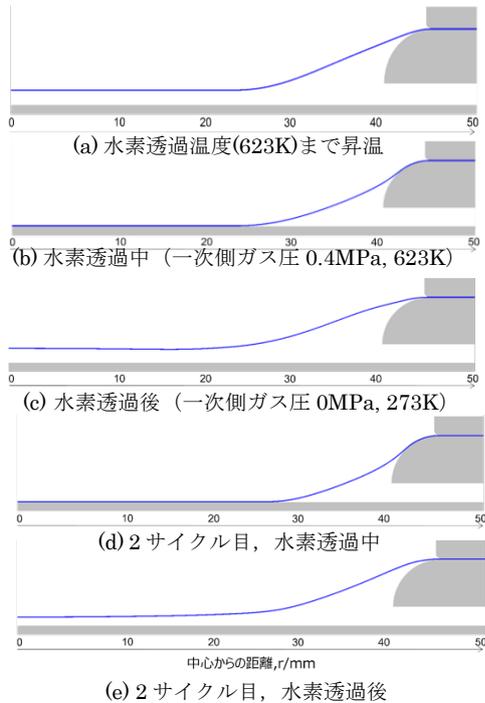


図9 皿型膜モデルにおける水素透過中および透過後の変形挙動

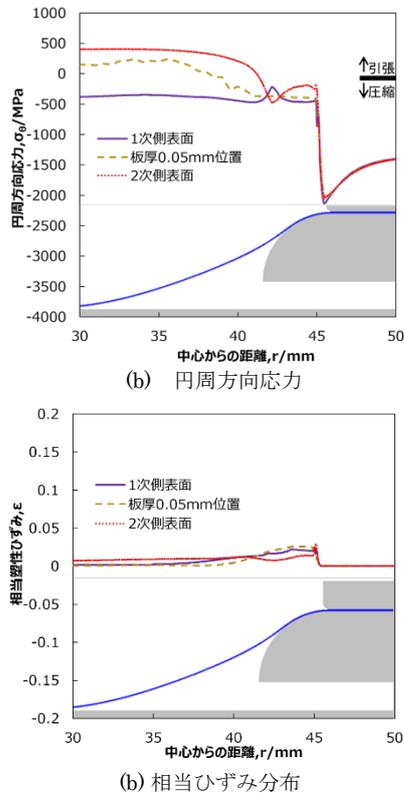


図10 皿型膜モデルにおける水素透過中の応力、ひずみ分布

提案されている^{7~9)}。しかしながらこれらはいずれも小型もしくは微細部品の加工を主としたもので、直径が100mmにも及ぶ大型筒部品の製造を対象とした研究は少なかった。そこで本研究では大型の金属筒を水素分離合

金膜として最適形状に成形するための手法の開発を行った。具体的には当研究室で開発したサーボ制御プレスを用い、さらに丸茂らが提案した重ね板を用いた成形法⁹⁾を参考に合金膜に背圧を与えながら加工する方法を用いて、大型合金膜の成形へ適用した。

3・1 実験方法

第2章で検討した皿型膜の形状を考慮し、その形状に成形するような金型を、図11に示すように設計した。試験に用いた被加工材の金属筒および押え板の材料および寸法を表2に示す。ここでは被加工材として水素分離合金膜と比較的機械的性質が類似しているSUS304ステンレス筒を用いて実験を行い、押え板の強度、厚さとしわ抑制の効果との関係を検討した。

試験条件は、しわ抑え荷重10kN、パンチストローク5mmとし、ダイス部、パンチ部ともにVG100を塗布して潤滑を行った。

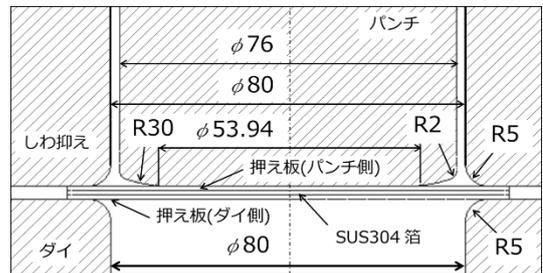


図11 金型寸法

表2 被加工材および押え板の材料と寸法

	材料	板厚[mm]	直径[mm]
被加工材	SUS304	0.1	100
押え板	A1050	1.0	
	SPCC	0.5, 1.0	
	SUS304	0.5, 1.0	

3・2 実験結果

パンチ側、ダイ側それぞれに材料、厚さの異なる押え板を用いた深絞り試験を行った結果、図12に示すように大きく分けて、(a)フランジ部、壁部と飲みしわが発生、(b)フランジ部のみにシワが発生、(c)壁部のみにしわ発生、(d)フランジ部、壁部ともにしわなし、の4パターンの結果が得られた。

押え板の組み合わせを変えた25通りの試験結果を、図13に(a)フランジ部、(b)壁部に関してそれぞれまとめた。しわなく整形できたものを”○”、間隔が広く高さが低いしわが発生したものを”△”、間隔が狭く高さが高いしわが発生したものを”×”と表記してある。また曲げを考慮して押え板の降伏強度に板厚の2乗をかけたものを押え板の強度として、その順番に並べてある。

パンチ側:1t SPCC
ダイ側: 0.5t SPCC



(a) フランジ部, 壁部ともにしわ

パンチ側:1t SUS304
ダイ側: 1t A1050



(b) フランジ部のみしわ

パンチ側:0.5t SPCC
ダイ側: 0.5t SPCC



(c) 壁部のみしわ

パンチ側:0.5t SPCC
ダイ側: 1t SPCC



(a) しわなし

図 1 2 両側に押え板を用いた深絞り

図 1 4 (a)より, フランジ部分に関しては同じしわ抑え力 (10kN) に対しては, パンチ側の押え板強度が低くダイ側の押え板強度が高い組み合わせの場合がしわがより抑制されていることがわかる. 図 1 4はダイ側の押え板を 1t SPCC で固定し, パンチ側押え板を変えた場合の, フランジ部の金属箔に作用する平均面圧の有限要素解析結果を, パンチストロークに対する変化として示したものである. パンチ側押え板の強度が高くなるほど平均面圧が低下しているが, これは高強度の押え板をパンチ側に使用すると, しわ抑え力を押え板で支えてしまうため, フランジ部ダイ側に隙間が生じ, しわ抑え力が十分に金属箔に伝わらなくなるためである.

		押え板強度 →				
		低				高
パンチ側押え板	ダイ側押え板	SPCC	A1050	SUS304	SPCC	SUS304
ダイ側押え板	厚さ(mm)	0.5	1.0	0.5	1.0	1.0
SPCC	0.5	△	△	×	×	×
A1050	1.0	○	○	△	△	×
SUS304	0.5	×	×	×	×	×
SPCC	1.0	○	○	○	△	×
SUS304	1.0	○	○	×	×	×

(a) フランジ部まとめ

		押え板強度 →				
		低				高
パンチ側押え板	ダイ側押え板	SPCC	A1050	SUS304	SPCC	SUS304
ダイ側押え板	厚さ(mm)	0.5	1.0	0.5	1.0	1.0
SPCC	0.5	×	×	×	△	×
A1050	1.0	○	○	○	○	○
SUS304	0.5	×	×	×	△	×
SPCC	1.0	○	○	○	○	○
SUS304	1.0	○	○	○	○	○

(b) 壁部まとめ

図 1 3 両側に押え板を用いた深絞り試験結果

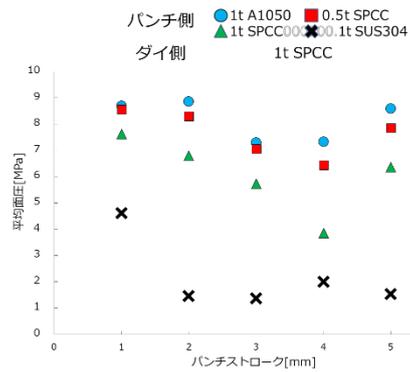


図 1 4 フランジ部平均面圧の変化

壁部については, 図 1 3 (b)よりダイ側の押え板の強度が高いほうがしわが発生しにくく, またパンチ側の押え板は壁部しわ発生に対しての影響は小さいことがわかる. 図 1 5に, パンチ側押え板を 1t SPCC に固定しダイ側の押え板を変化させた場合の, パンチストローク 3mmにおける面圧分布を示す. ダイ側押え板がしわが生じた 0.5t SPCC の場合に比べ, しわが生じなかった 1t SPCC の場合の方が, 膜中心からの距離が約 43mm 以上の場所において高い面圧が作用していることがわかる. しかし実際にしわが観察された 35mm から 43mm の範囲ではいずれも面圧は低いことがわかる.

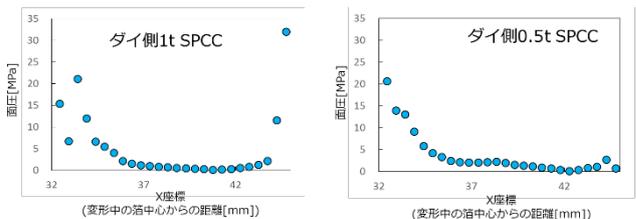


図 1 5 パンチストローク 3mm において壁部に作用する面圧分布 (パンチ側押え板: 1t SPCC)

図16にその時に金属箔に生じている(a)子午線方向応力、(b)円周方向応力の分布を示したが、ダイス側押え板が1t SPCCのほうが0.5t SPCCより子午線方向の引張り応力が高く、また円周方向の圧縮応力が低くなっていることがわかる。ダイ肩部とパンチ肩部で面圧が加わることで、壁部には子午線方向に引張応力が作用し、相対的に周方向の圧縮応力が低減されたため、しわ発生が抑えられたと考えられる。

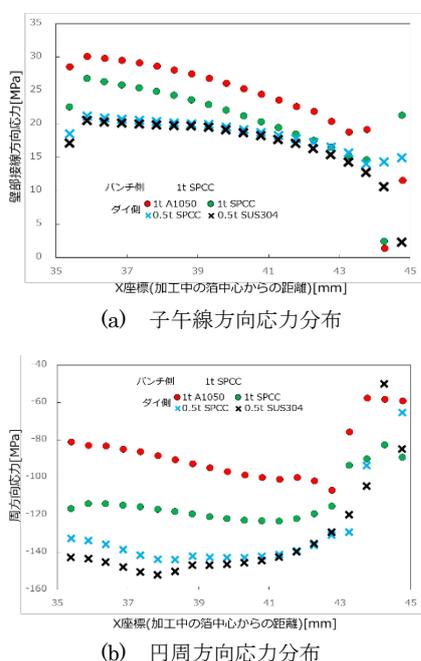


図16 パンチストローク 3mmにおける応力分布 (パンチ側押え板：1t SPCC)

4. 繰り返し水素透過試験

最後に成形された合金膜を用いて繰り返し水素透過試験を行い、耐久性の検証を行った。SUS304箔の実験においてはフランジ部にわずかにしわが生じるが壁部の形状が最も良かった。パンチ側、ダイ側ともに1t SPCCの条件で直径100mm、厚さ0.1mmのV-10at%Feの合金膜を成形し、それを水素透過試験デバイスに組み込んだ。その後、昇温(623K)、水素導入(0.4MPa)、水素停止・減圧、冷却、割れ確認のサイクルを繰り返した。

図17(a)に成形後、水素透過前の水素分離膜を示す。しわなく、目的の形状に成形されている事がわかる。図18は透過試験前後の合金膜壁部のプロファイル測定結果を示したものである。1回目の透過試験においては膜形状の変化が大きい、2回目以降は形状の変化はほとんど見られず、安定している事がわかる。10サイクルの試験終了後の合金膜の外観を図17(b)に示す。

この繰り返し試験を継続した結果、50回目まで耐えることがわかり、大幅な耐久性の向上を達成できた。



(a) 透過試験前 (b) 10サイクル透過試験

図17 水素透過試験前後の膜の状態

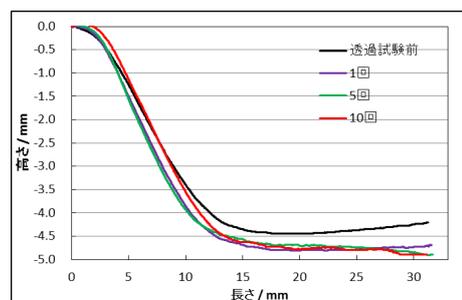


図18 水素透過前後の合金膜形状の変

5. 結言

固溶水素による格子膨張を模擬したFEM解析により、平膜型水素分離合金膜の水素透過時のしわ発生抑制に向けた方案の検討を行った。また得られた形状に合金膜をしわなし成形する方法を開発した。

1. 下部ガスケットにRを付与することによって、膜の円周方向への変形や急激な曲げ変形を緩和することができる。
2. 膜の初期形状を2次側方向に深さをもった皿型形状にすることにより、水素透過中の過度な変形を抑制することができる。
3. 両側に押え板を用いる深絞り成形を行うことで、しわのない成型法の開発に成功した。
4. 皿型形状に成形した水素分離合金膜を用いて水素透過試験を行い、大幅な耐久性の向上を確認した。

謝辞

本研究の実施にあたり公益財団法人天田財団より重点研究開発助成 課題研究(AF-2020003-A3)を賜りました。ここに深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 小島由継：表面科学, **36**-11(2015), 583-588.
- 2) K. Hashi ほか：J. Alloys Compd, **368**(2004), 215-220.
- 3) 吉永ほか：まてりあ, **57**-1(2018), 23-25.
- 4) G. Alefeld：Hydrogen in Metals I, Springer, Berlin, (1978), 64-74.
- 5) Y. Matsumoto：Metall. J., (2010), LXIII, 74-78.

- 6) 湯川宏 ほか : Mater. Trans. , **57**-10(2016), 1823-1831.
- 7) 春日幸生 : 精密機械学会誌, **62**-12(1996), 1737-1741.
- 8) 横井誠 ほか : 材料, **44**-500 (1995), 602-607.
- 9) 丸茂康夫 ほか : 日本機械学会講演会論文集, **18**-2 (2001), 37-38.