

氏名	おくむら まさひこ 奥村真彦
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成27年3月25日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程)化学工学専攻
学位論文題目	水素吸蔵合金充填層における応力発現現象の解明
指導教員	東北大学教授 青木 秀之
論文審査委員	主査 東北大学教授 青木 秀之 東北大学教授 猪股 宏 教授 塚田 隆夫

論文内容要旨

第1章 緒論

水素吸蔵合金は可逆的に水素を吸蔵・放出する物質であり、高体積密度に水素を貯蔵可能な優れた水素貯蔵媒体として期待されている。一般に、合金を水素の貯蔵に用いる場合、粉碎した合金を容器に充填し、水素を吸蔵・放出させる。しかしながら、合金は水素の吸蔵時に10-30%程度の体積膨張を伴うため、充填容器は合金の膨張による力を受ける。さらに、合金は水素を吸放出する際、体積膨張・収縮にくわえて微粉化により粒径が低下する。そのため、合金粒子が充填層内で偏析し、容器に対し不均一な力を生じることで、合金容器に応力が発現し変形・破損する例が報告されており、その対策は安全性に関する課題となっている。

合金容器の破損を防ぐには、充填層内における応力発現挙動を詳細に理解する必要がある。既往の研究から、偏析が応力の発現に対して影響を及ぼすことは明らかであり、偏析が進行する過程を検討するとともに、偏析を定量的に評価し、偏析が発現する応力に及ぼす影響を明らかにする必要がある。しかしながら、充填層内における合金粒子の偏析が容器に発現する応力に及ぼす影響を検討した例は僅少であり、さらに偏析を定量的に評価した例は皆無である。そこで本研究では、水素の吸放出に伴い容器に発現する応力を検討するとともに、充填層内の偏析過程と偏析過程が発現する応力に及ぼす影響を検討した。まず、局所充填率を用いて合金容器に発現する応力に対し充填層内における合金粒子の偏析が及ぼす影響を定量評価するとともに、X線CTおよび画像処理を用いて、合金充填層の三次元充填構造を過渡的に評価する手法を開発した。さらに、合金充填層の力学的挙動の測定から偏析状態における機械的性質を見積もるとともに、数値解析により充填層内に発現する応力を定量化することで応力発現挙動を明らかにした。

第2章 合金充填層の偏析が応力に及ぼす影響および in-situ X線CT観察による偏析過程の解明

合金充填層内において、水素の吸放出を繰り返す際に容器壁面に発現する応力の変化および水素吸放出後の局

所充填率分布を測定し、壁面に発現する応力に対し偏析が及ぼす影響について検討した。また、X線CTを用いて合金充填層の三次元構造を取得することで、合金充填層における充填構造の過渡的な変化について検討した。

合金を充填した容器の壁面に発現する応力に対する合金粒子の偏析の影響を検討するため、まず容器壁面に発現する応力を測定した。外径 10.5 mm、肉厚 2.4 mm の円筒容器に初期の層高さが 35 mm となるように合金試料を充填し、容器を鉛直に固定して水素を 25 回吸放出させた。その際、周方向に発現する応力の軸方向に対する分布を求めるため、容器壁面に発現する周方向のひずみを複数の点で測定した。その結果、充填層の下部に近いほど大きな応力が発現し、充填層の上部では応力がほとんど発現しなかった。また、吸放出回数の増加に伴い下部に発現する応力は増加し、吸放出回数が 20 回を超えると発現する応力は吸放出回数によらず一定の値を示した。

次に、局所充填率の分布を測定するため、上記と同様に合金試料を容器に充填し、所定の回数水素を吸放出させた。その後、軸方向に 5 mm 間隔で容器ごと充填層を切断し、分割した各領域の容器容積および試料の質量から局所充填率を算出した。その結果、同じ測定位置であっても、吸放出回数が多いほど下部の局所充填率はより大きな値を示し、上部の局所充填率はより小さな値を示した。この結果から、吸放出を繰り返すことで、充填層の上部から下部にむけて試料が移動し集中することがわかる。また、充填層の下部付近において、局所充填率は吸放出回数の増加に伴い 0.7 に漸近する挙動がみられ、15 回吸放出後と 25 回吸放出後の充填層ではほぼ等しい局所充填率を示した。これは吸放出を繰り返すことで充填構造が最密に近づき、内部の状態が変化しなくなったためであり、上記の応力測定において 20 回目以降に発現する応力が一定となったのもこのためと考えられる。

さらに、合金充填層内部の過渡的な変化をより詳細に捉えるため、合金試料を外径 3 mm、肉厚 1 mm のアルミ製容器に充填し水素を吸放出させ水素吸蔵前および 5 回目の水素吸蔵後に充填層下部および上部の三次元画像を撮像し、そこから Fig. 1 に示すような断面像を取得した。水素吸蔵前と比較して、水素吸蔵後は初期の粒子よりも小さな粒子が充填層内にみられ、一部の合金粒子が微粉化したことがわかる。吸放出後の充填層において、上部と比較して下部は細かい粒子が隙間をより密に埋めており、充填層内で微粉化した粒子の下部への移動によって、下部は上部と比較してより密な充填構造を取ることがわかる。以上より、水素を繰り返し吸放出させると合金粒子が充填層下部に集中し、下部の局所充填率が増加することがわかった。また、局所充填率の増加に伴い発現する応力が増加することを示した。

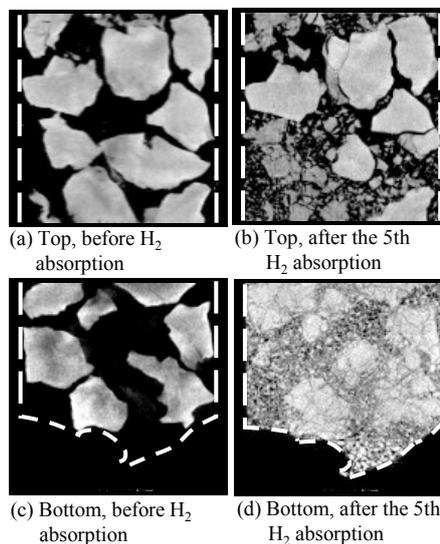


Fig. 1 Cross-sectional X-ray CT images

第3章 充填構造3次元像の定量評価手法の検討

第2章で得た充填構造の過渡的な変化を定量的に評価するため、三次元画像から粒径分布を取得するための手法を確立した。X線CTを用いて取得した三次元像に対し、本章で開発した画像処理手法を適用することで粒径分布を取得した。Fig. 2に本手法の画像処理の概略を示す。三次元画像内に含まれる各粒子の中心部をシードとして抽出し、その結果を画像分割手法であるシード付き watershed 法と組み合わせることで、各粒子が三次元画像中に占める範囲を判別する。判別した各粒子の範囲から体積を求め、球相当径を計算し、粒径分布を取得した。処理結果の一例として、前述したX線CTによって得た合金充填層底部三次元像から、本章の手法で取得した粒径分布をFig. 3に示す。

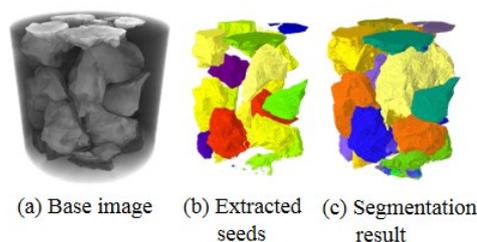


Fig. 2 Schematic of the image processing

水素吸放出前における粒径分布にはふたつのピークがみられ、いずれも粒径 $100\ \mu\text{m}$ 以上の範囲に存在する。一方、5回目の水素吸蔵後では $100\ \mu\text{m}$ 付近と $20\ \mu\text{m}$ 付近の2か所にピークが確認できる。5回目の水素吸蔵後に現れたピークはそれぞれ Fig. 2(d)中の大きな粒子とそれを囲む細かい粒子に相当すると考えられる。このように、得られた粒径分布は三次元画像から定性的に確認できる傾向を裏づけており、本手法によって過渡的な粒径分布の変化を定量的に評価できた。

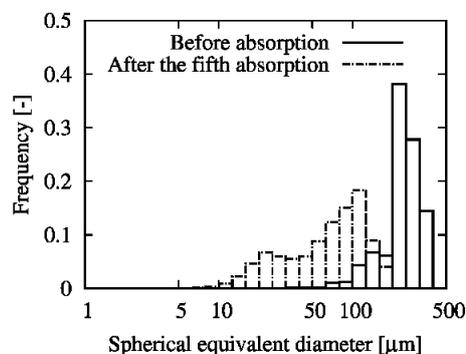


Fig. 3 Particle size distribution

第4章 充填構造を考慮した応力発現挙動の解析

第2章、第3章で検討してきた充填層の偏析状態を考慮して発現する応力を計算するため、充填層の力学的な挙動について実験的に検討するとともに、有限要素法に基づく応力解析によって充填層に発現する応力を定量評価した。粉砕した合金試料に対し水素を0回（未処理）、1回および5回吸放出させた試料を、内径 $6\ \text{mm}$ の円筒容器に層高さ $12\ \text{mm}$ まで充填し、その充填層を圧縮する過程における圧力と充填層内の充填率の関係を測定した。

Fig. 4にその結果を示す。充填層の圧縮にかかる圧力は、充填率がある閾値に達するまではほぼゼロであり、充填率がその閾値を超えた後は充填率の増加に伴い増加した。また、充填率の増加に伴い、圧力の増加割合も増加し、吸放出回数が多い試料ほどその傾向は顕著であった。吸放出を繰り返すと微粉化が進行して粒径が減少し、充填率が等しい場合でも充填層内に含まれる粒子の表面積の総和が大きくなる。そのため吸放出回数が多いほど粒子間の摩擦力が強く作用し、充填率を増加させるう

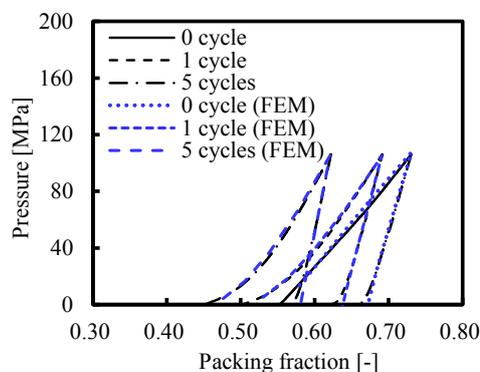


Fig. 4 The experimental and calculation results of bed compression

えでより高い圧力が必要になったと考えられる。

上記の実験結果から、充填率の増加に伴い、充填層を連続な物体と仮定した場合の、みかけのヤング率は増大すると考えられる。そこで、有限要素法を用いて上記の圧縮試験を模擬した応力解析を実施し、充填層のひずみに対する上面の圧力の変化を算出した。Fig. 5に解析対象と境界条件を示す。対称性を考慮し、円筒形充填層の1/4領域を対象とした。実験結果より、圧縮過程における充填層のヤング率 E は式(1)に従うと仮定した。式(1)中の A 、 n はフィッティングパラメータであり、 ϕ_{init} は初期充填率、 ϵ_v は体積ひずみである。 ϕ_{border} は充填率の増加に伴い圧力が増加しはじめる充填率を示す。また、除荷過程におけるヤング率 $E=E_{relax}$ は一定と仮定した。充填層の圧縮による変形は主に充填層内の空隙が失われることで起こり、圧縮方向に垂直な方向への体積変化は小さいと考え、ポアソン比は0であると仮定した。強制変位は所定のステップに分割して与え、直前のステップの充填率から得られるヤング率を用いて各ステップの全体の変位、ひずみおよび圧力の増分を求め、それを積算した結果から充填層全体における充填率の変化および上面にかかる圧力を求めた。応力解析によって得られた挙動を実験値と合わせてFig. 4に示す。また、設定したパラメータをTable 1に示す。提案したヤング率の取り扱いによって得られた解析結果は実験結果と良好に一致しており、式(1)のように適切なヤング率を設定することで、充填層の力学的挙動を精度よく表現することができた。

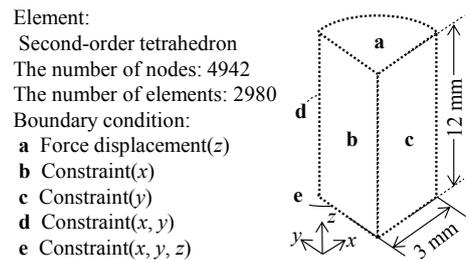


Fig. 5 Schematic of computational domain

$$\begin{aligned}
 E &= 1.0 \times 10^4 && (\phi < \phi_{border}) \\
 E &= A (\phi - \phi_{border})^n && (\phi > \phi_{border}) \\
 &&& (\phi = \phi_{init} / (1 - \epsilon_v))
 \end{aligned} \tag{1}$$

Table 1 Fitting parameters for calculation

	0 cycle	1 cycle	5 cycles
A	0.77×10^9	2.9×10^9	4.0×10^9
n	0.1	0.8	0.9
ϕ_{border}	0.55	0.5	0.45
E_{relax}	1.7×10^9	1.8×10^9	2.2×10^9

第5章 結論

本研究では、水素吸蔵合金充填層における過渡的な偏析の挙動を定量的に評価する手法を開発し、合金容器壁面に発現する応力を定量化することで、応力発現挙動を明らかにした。

論文審査結果の要旨

水素はクリーンなエネルギー媒体として注目されているものの、広い条件下で気体であり体積当たりのエネルギー密度が小さいため、より高密度に水素を貯蔵可能な技術が求められている。水素吸蔵合金は可逆的に水素を吸蔵・放出する物質であり、高体積密度に水素を貯蔵可能な優れた水素貯蔵媒体として期待されている。しかしながら、合金は水素を吸蔵する際 10-30%程度の体積膨張を伴うため、充填容器は合金の膨張による力を受ける。さらに、合金は水素を吸放出する際、体積膨張・収縮にくわえて微粉化により粒径が減少する。そのため、合金粒子が充填層内で偏析し、容器に対し不均一な力を生じることで、合金容器に応力が発現し変形・破損する例が報告されており、その対策は安全性に関する課題となっている。本論文は安全性の高い水素吸蔵合金容器の設計において有用な知見を獲得することを目的として、充填層内で合金粒子が偏析する過程および偏析が発現する応力に及ぼす影響を評価することで合金容器における応力発現現象を検討し、その成果をまとめたものである。

論文は全6章で構成されている。

第1章は総論であり、本研究の背景および目的を述べている。

第2章では、水素の繰り返し吸放出操作に伴い生じる水素吸蔵合金充填層の合金粒子の偏析を局所の充填率および粒径分布によって定量評価し、偏析が合金容器に発現する応力に及ぼす影響を評価するとともに、合金充填層の三次元構造の可視化観察結果によって偏析の進行過程について検討している。その結果、局所充填率の増加に伴い合金容器の壁面に発現する応力が増加することを定量的に示している。また、水素の繰り返し吸放出によって微粉化した合金粒子が下部に移動・集中し、充填層下部における局所充填率が増加するため、合金容器下部に応力が集中して発現することを明らかにしている。さらに、水素の繰り返し吸放出に伴い合金充填層内の合金粒子の微粉化が進行する過程を明らかにしている。

第3章では、第2章で得られた水素吸蔵合金充填層の充填構造の可視化結果を定量的に評価するため、密な状態にある粉体充填層の三次元画像から粒径分布を抽出するための画像解析手法を提案している。第2章で得られた三次元画像から提案した手法によって合金粒子の粒径分布を抽出し、第2章で得られた観察結果を定量的に裏付けている。

第4章では、水素吸蔵合金充填層の力学的挙動を実験的に測定し、測定結果を合金充填層の充填率および水素の繰り返し吸放出の回数で整理している。応力解析において、局所充填率の分布およびその変化を考慮した機械的物性値の推算式を定式化し、有限要素法に基づいて応力解析を実施し、合金容器に発現する応力を定量化している。その結果、合金充填層内における充填率の増加および減少によるヤング率の変化を定式化し、ヤング率の変化を考慮して有限要素法に基づく解析を行うことで、応力の発現挙動を比較的良好に再現している。

第5章は総括であり、各章の成果をまとめている。

以上、要するに本論文は、水素吸蔵合金容器における応力発現現象を実験的に解明するとともに、合金容器に発現する応力を精度よく推算するための解析手法を提案したものであり、化学工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。