

氏名	あさくま ゆうすけ 朝熊 裕介		
授与学位	博士(工学)		
学位授与年月日	平成15年3月24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	マルチスケール解析による不均一物質の評価法と 応用に関する研究		
指導教官	東北大学教授 三浦 隆利		
論文審査委員	主査 東北大学教授	三浦 隆利	東北大学教授 宝沢 光紀
	東北大学教授	米本 年邦	

論文内容要旨

第1章 結論

工学上あるいは自然現象の解明には、化学工学から材料工学の異分野間にわたる解析や異なるスケール間の相互評価が必要であり、マルチスケール解析の導入が有効であると考えた。そこで、このマルチスケール解析を展開するにあたり、その応用と評価法に関する研究を水素吸蔵合金とコークスに関して行う。

本論文では、マルチスケール解析である均質化法や重合メッシュ法の有効性を示すために、水素吸蔵合金及びコークスを対象とし、その応用と評価法に関する検討を行った。まず、水素吸蔵合金では、均質化法を用いて合金の粒子レベルから詳細な検討をし、微視構造の変化に対応した充填層内の熱伝導解析を行う。さらに、合金の吸放出反応や劣化反応に対して、均質化拡散係数を算出することによって、律速段階の遷移機構の解明や劣化機構の予測を行う。コークスに関しては、重合メッシュ法から気孔やイナート(不活性物質)等の微視構造を評価し、この微視構造が亀裂進展に及ぼす影響を詳細に評価する。さらに、気孔構造や微視亀裂の位置関係が強度に与える影響を把握するため、均質化法を用いて、微視領域における応力集中、緩和現象や機械強度の推算を行い、コークス微視構造と強度に関する考察から、強度発現機構の解明を行う。

第2章 均質化法による水素吸蔵合金層内熱伝導解析

水素吸蔵合金の熱伝導解析に関して、新しいマルチスケール解析モデルである均質化法を導入した。水素吸蔵合金に特徴的な吸放出過程の微粉化や接触率の変化などの複雑な現象を考慮して解析を行い、幅広い圧力における各因子の影響の検討やそのパラメータの値が予測可能となった。

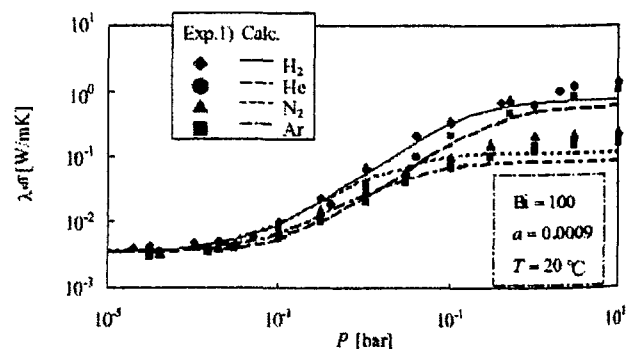


Fig.1 Effect of the pressure on the thermal conductivity

さらに、Fig.1 に示すように、幅広い圧力やガス種に対して、3領域（連続、Smoluchowski、自由分子）を表現し、実験値との比較から、本解析による合金充填層内熱伝導解析の有効性を示した。また、実際の操作条件(高温、高圧下)では水素組成の変化により膨張挙動を考慮する必要はないことを明らかにした。

第3章 均質化法による水素吸蔵合金の吸放出及び劣化機構の解明

均質化法から得られた拡散係数から水素吸蔵合金の吸放出メカニズムを検討した。吸収反応において、粒子表面におけるβ相の層形成が律速段階に大きな影響を与えることを示した。つまり、β相の核生成数が多いほど層形成が速く進行し、α-β界面の水素移動が少ない場合、吸収反応が阻害されることを示した。従って、核生成数を抑制することが、反応促進のために重要である。

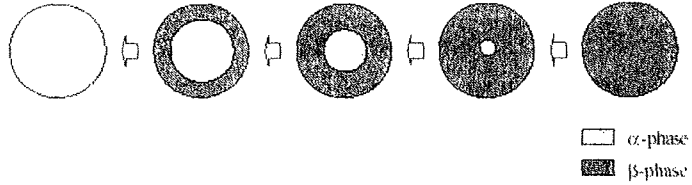


Fig.2 Schematic diagram of dehydrogenation reaction process

放出反応に関して、Fig.2 のような放出モデルを仮定し、Fig.3 で示すように実験値との比較からα-β界面の水素移動が少ないことを示した。さらに、α相の核生成数の比較から、粒子表面にα相が析出しやすいほど拡散係数に有利であることを示した。ここで、実験値との比較から、Fig.4 に示すように、放出の最終段階までα相が析出しない放出メカニズムであると予測した。

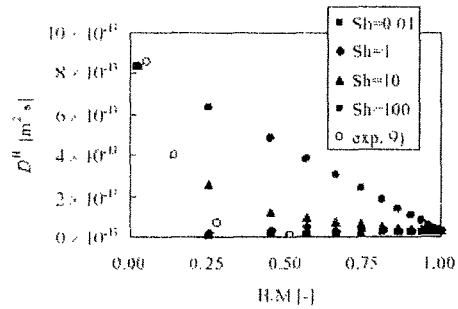


Fig.3 Effect of Sh number on the homogenized diffusion coefficients in dehydrogenation process

劣化反応に関して、酸化被膜が均質化拡散係数に及ぼす影響について検討し、酸化膜の厚みよりも粒子表面に対する被覆面積に強く影響することを示した。偏析反応に対しても、同様の解析が可能であり、表面の偏析面積の影響が大きいと予測されるが、測定データの不足から詳細な検討には至っていない。

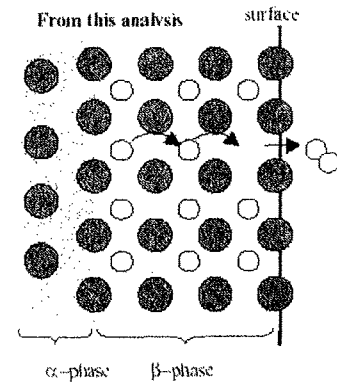


Fig.4 Predicted dehydrogenation process

第4章 重合メッシュ法によるコークス破壊機構の解明

重合メッシュ法を用いて、気孔、イナート、デポジットカーボン等の微視構造が亀裂に及ぼす影響を応力拡大係数から評価した。

気孔に関して、気孔率、気孔形状が応力拡大係数 K_I^* に及ぼす影響を検討し、気孔率 ϵ と応力拡大係数 K_I^* の関係は Fig.5 のようになり、次式で表され、得られた C は気孔形状によって決定され、品質評価の指標となる可能性を示した。

$$K_I^* = B(1 + C\epsilon) \quad (1)$$

この時、気孔の数密度は、応力拡大係数に影響しないことを示

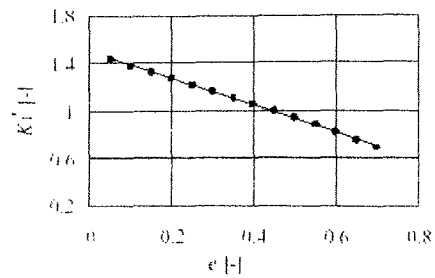


Fig.5 Effect of porosity on K_I^*

した。さらに、気孔壁からの破壊を検討し、閉気孔であれば、気孔壁からの破壊が起こりにくいことを示した。

イナートに関して、イナート面積率、イナート形状が応力拡大係数に及ぼす影響を検討した。面積率との関係は式(4-20)で表され、基質とイナートとのヤング率比やイナート形状に依存する C_i が得られる。しかし、実際のヤング率が 1.1 程度であることから、イナートが亀裂先端での応力集中に及ぼす影響は少ないことを明らかにした。また、イナートの数密度が応力拡大係数に及ぼす影響は少ないことを示した。さらに、イナートと基質の剥離現象についても検討し、その接着の度合いを損傷パラメータによって表現し、その剥離現象が亀裂の応力集中に及ぼす影響を検討することができた。

気孔及びイナートが混在した場合において応力拡大係数を評価する時、式(4-19)、(4-20)を考慮した式(4-21)を用いることが有効である。さらに、デポジットカーボンが応力拡大係数に及ぼす影響を検討し、デポジットカーボンの付着により、亀裂での応力集中を促進することを示した。

第5章 均質化法によるコークス強度発現機構の解明

コークスの微視構造を評価し、破壊メカニズムを解明する目的として、均質化法が提案された。まず、モデルケースとして、応力の集中効果及び緩和効果を引き起こす条件を検討し、微視破壊に関して、気孔及び亀裂の両方の位置関係が重要な因子であることを示した。さらに、詳細に亀裂同士的位置関係に注目し、亀裂の長さ、水平及び垂直方向の位置関係と応力集中、緩和効果の関係を明らかにした。

次に、コークスの複雑な微視構造を、デジタルイメージを用いて正確に評価し、カーボンデポジットコークスが高強度になるメカニズムを、微視応力分布及び均質化弾性係数の両方から明らかにした。ここで、Table1に示すような均質化弾性係数が得られた。オリジナルコークスでは小さな気孔に応力が分散される。しかし、弾性係数の減少による全歪みの増大により、小さな気孔の周囲で微視破壊に至る応力が発生する。一方、カーボンデポジットコークスでは、大きな気孔の間に応力が集中するものの、弾性係数の増加のために全体の歪みが小さくなり、応力は引張強度より小さく微視破壊に至らないことを示した。よって、コークスのような複雑な材料の解析には、弾性係数及び微視応力分布の両方で解析できる均質化法が大変有効である。

第6章 結論

本研究では、マルチスケール解析である均質化法や重合メッシュ方を水素吸蔵合金の充填層やコークスの微視構造に適用し、評価を行った。さらに、実験値との比較により、本数値解析手法である均質化法や重合メッシュ法の不均一物質に対する有効性が示された。

Table1 Homogenized elastic modulus

	Porosity (%)	E_{11}^H (GPa)	E_{22}^H (GPa)	E_{12}^H (GPa)
(a) Original coke	22	5.84	2.91	0.777
(b) Carbon deposited coke	15	9.27	6.16	1.45

論文審査結果の要旨

現在、数値シミュレーションは、流体力学や材料力学の分野に関して自然現象の解明に、精度・時間・経済性の面から大変威力を発揮している。最近では、異種分野間の情報交換が可能な媒体として、さらに、微視から巨視レベルにおける連成現象の解明に対して、マルチスケール解析の役割が重要となってきた。著者らは、マルチスケール解析として均質化法や重合メッシュ法を用い、これらを水素吸蔵合金の充填層やコークスの強度に対して適用し、その評価法と応用に関する研究を行った。本論文は、この研究成果についてまとめたもので、全文6章よりなる。

第1章は緒論であり、研究の背景、目的及びマルチスケール解析の意義を示し、本研究に関係する既往の研究について述べている。

第2章では、水素吸蔵合金の熱伝導解析に関して、新しいマルチスケール解析モデルである均質化法の導入を行っている。水素吸蔵合金に特徴的な吸放出過程の微粉化や接触率の変化などの複雑な現象を考慮して解析を行い、幅広い圧力における各因子の影響の検討やそのパラメータの値が予測可能となることを示している。また、実際の操作条件(高温、高圧下)では水素組成の変化により膨張挙動を考慮する必要はないことを明らかにしている。

第3章では、均質化法から得られた拡散係数から水素吸蔵合金の吸放出メカニズムの検討を行っている。吸収反応において、粒子表面における β 相の層形成が律速段階に大きな影響を与えることを示している。また、放出反応に関して、実験値との比較から α - β 界面の水素移動が少ないことを示し、さらに、実験値との比較から、放出の最終段階まで α 相が析出しない放出メカニズムであると予測している。

第4章では、重合メッシュ法を用いて、微視構造が亀裂に及ぼす影響を応力拡大係数から評価している。気孔に関して、気孔率、気孔形状が応力拡大係数に及ぼす影響を検討し、気孔率と応力拡大係数の関係は線形で表され、気孔形状によって決定される傾きが、品質評価の指標となる可能性を示している。また、気孔の数密度は、応力拡大係数に影響しないことを示している。

第5章では、コークスの微視構造を評価し、破壊メカニズムを解明する目的として、均質化法が提案され、詳細に亀裂同士の位置関係に注目し、亀裂の長さ、水平及び垂直方向の位置関係と応力集中、緩和効果の関係を明らかにしている。次に、コークスの複雑な微視構造を、デジタルイメージを用いて正確に評価し、カーボンデポジットコークスが高強度になるメカニズムを、微視応力分布及び均質化弾性係数の両方から明らかにしている。

第6章は結論である。

以上を要する本論文は、水素吸蔵合金の充填層やコークスの微視構造に対して、マルチスケール解析を導入したものであり、微視構造の評価が困難である複雑現象や異分野間にわたる現象の把握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。