

博士論文

カプセル型水素貯蔵合金アクチュエータの  
開発とその変形挙動解析

Development and deformation analysis of  
capsule-type hydrogen-storage-alloy actuator

横浜国立大学大学院

工学府

後藤健太

Kenta Goto

2017年3月

## 目次

<b>第1章 序論</b>	<b>1</b>
1.1. 背景	2
1.2. 材料自体の体積変化を利用したアクチュエータ	3
1.2.1. 圧電アクチュエータ	3
1.2.2. 形状記憶合金アクチュエータ	5
1.3. 水素貯蔵合金アクチュエータの先行研究	6
1.3.1. 水素貯蔵合金	6
1.3.2. La-Ni 合金薄膜を用いたユニモルフ型アクチュエータ	8
1.3.3. V-Ti 合金箔を用いたユニモルフ型アクチュエータ	9
1.3.4. Pd-Ni 合金箔を用いたユニモルフ型アクチュエータ	10
1.3.5. 水素貯蔵合金粒子複合材を用いたユニモルフ型アクチュエータ	11
1.4. 現状の課題と本研究の目的	11
1.5. 本論文の構成	12
参考文献	14
<b>第2章 カプセル型水素貯蔵合金アクチュエータの作製と変形挙動調査</b>	<b>19</b>
2.1. 緒言	20
2.2. カプセル型水素貯蔵合金アクチュエータの動作原理及び寸法依存性調査	20
2.2.1. カプセル型水素貯蔵合金アクチュエータの構造及び動作原理	20
2.2.2. カプセル型アクチュエータの寸法依存性調査	21
2.2.2.1. 解析方法	21
2.2.2.2. 内圧の影響	24
2.2.2.3. 外部荷重の影響	25
2.2.2.4. 変形量	25
2.2.2.5. デザインマップの作成	28
2.3. 実験方法	29
2.3.1. 試料	30
2.3.2. 実験手順	31
2.4. 実験結果	32
2.5. 均一格子膨張条件下での静解析による変形量の検討	34
2.6. 結言	35
参考文献	38

---

<b>第3章 水素貯蔵合金の水素吸収放出によるアクチュエータ特性の評価</b>	<b>39</b>
3.1. 緒言	40
3.2. パラジウムの水素吸収特性	40
3.3. 測定容器及び測定方法	42
3.4. 実験結果	44
3.4.1. 変形量の圧力依存性	44
3.4.2. 水素圧力変化時の応答速度	45
3.5. 変形の律速過程に関する速度論的考察	45
3.5.1. 水素貯蔵合金の速度論	45
3.5.2. 変形の律速過程の解明	48
3.6. 水素貯蔵合金アクチュエータに向けた材料選定指針	49
3.7. 結言	51
参考文献	52
<b>第4章 応力下における水素貯蔵合金中の水素拡散モデルの構築</b>	<b>55</b>
4.1. 緒言	56
4.2. 応力を加味した拡散方程式の有限要素式化	57
4.3. 水素貯蔵合金円筒内の平衡時における濃度と応力分布	59
4.4. 解析方法	61
4.5. 解析結果	63
4.6. 応力及び拡散係数の濃度依存性が水素拡散に及ぼす影響の考察	64
4.7. 結言	68
参考文献	69
<b>第5章 カプセル型水素貯蔵合金アクチュエータの変形挙動の動的解析</b>	<b>73</b>
5.1. 緒言	74
5.2. 高水素濃度のための拡散係数の修正	74
5.3. 解析方法	75
5.4. 解析結果	78
5.5. 実験との比較による妥当性の検証	80
5.6. 結言	81
参考文献	82
<b>第6章 総括</b>	<b>83</b>
<b>補足</b>	<b>87</b>

A. パラジウム箔の水素吸収放出に伴う変形挙動	88
B. $\text{LaNi}_5$ の水素吸収放出に伴うアクチュエータ特性の評価	88
C. 想定される用途	96
C.1. 水素制御ユニット	96
C.2. 多関節マニピュレータを有するスペースデブリキャプチャ	97
C.3. デブリ捕獲オペレーションへの応用に向けた検討	99
参考文献	103
<b>謝辞</b>	<b>107</b>

# 第1章

## 序論

スマート材料を用いたアクチュエータ及び水素貯蔵合金アクチュエータの研究動向について述べ、解決すべき課題と研究目的について述べた。初めに、スマート材料を用いたアクチュエータの中でも、高い剛性を有する圧電アクチュエータ及び形状記憶合金アクチュエータの動作原理と特徴を確認した。次に、水素貯蔵合金を用いたアクチュエータの既往の研究を示した。それらを踏まえ、水素貯蔵合金アクチュエータの実用化に向けた課題を明らかにし、本研究の目的と方針について述べた。最後に、本論文の構成を示した。

## 1.1. 背景

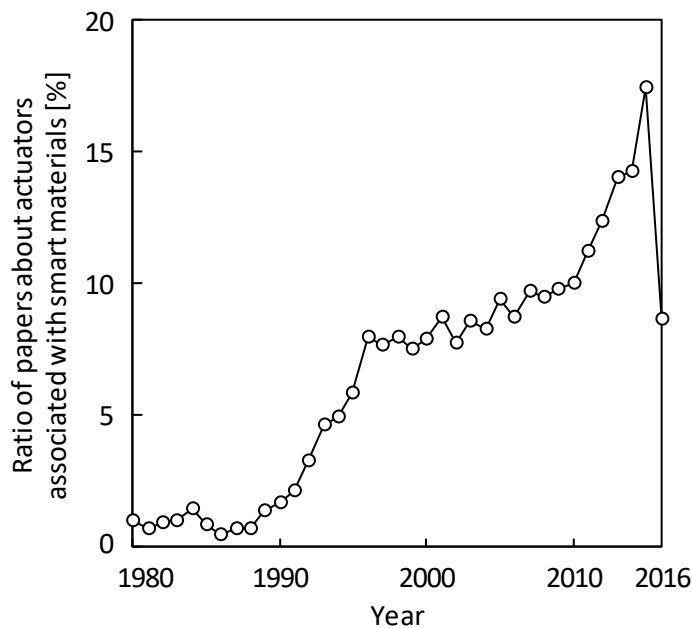
「ものを動かす」技術は、近代以降の産業を支える上で重要な役割を果たしてきた。産業革命以前の動力は、ヒトや家畜などの動物や自然エネルギーを利用した風車や水車に頼っていた。これらの動力源は天候や日ごとの調子に依存し、安定した連続供給が困難であった。16世紀に蒸気機関が発明されたことにより、人類は制御可能な運動エネルギーを生み出す術を得た。その結果、連続的な生産性の確保が可能となり、産業革命を迎えた。さらに、不確実な風力エネルギーに頼っていたそれまでの帆船から人為的に運動エネルギーを生み出す蒸気船に置き換わったことで、天候に左右されることなく航海を行うことができるようになった。1821年に Faraday によって発明されたモータ[1]は、次第に動力源を蒸気エネルギーから電気エネルギーに変え、装置の小型化を可能にした。このように、産業革命以降、私たちの生活は動力源の発展に支えられている。

アクチュエータは、電気や熱等のエネルギーを制御可能な運動エネルギーに変換する装置である。今日の複雑な機械装置には不可欠な要素であり、アクチュエータがその運動特性を決定するといっても過言ではない。

その用途は工作機械や医療分野、航空宇宙分野と多岐に渡る。用途の多様化とともに要求されるアクチュエータの特性も変化している。例えば、高精細なプリントを実現するインクジェットプリンタのノズルヘッドには pL オーダーの液滴を高速かつ精度よく吐出する性能が求められる[2]。そのため、ノズルヘッドに搭載されるアクチュエータには微細制御が可能であり、かつ、小型、高耐久性であることが求められる。また、近年急速に発展した MEMS (Micro Electro Mechanical System) 分野は、mm よりも小さいスケールでの運動機構を特徴とした技術であり[3, 4]、従来の機構で駆動するアクチュエータでは運動の制御どころか搭載すらも不可能である。

アクチュエータが用いられる環境によっても要求されるアクチュエータ特性は変化する。宇宙で使用するアクチュエータは、真空環境や激しい温度変化、宇宙放射線に対する耐環境性に加えて、省エネルギー性、高信頼性を有していなければならない。また、近年では二次エネルギーとして水素を利用した技術が商業化されつつある[5]。分子量が小さい上に材料の水素脆化を引き起こす水素気体を安全に制御するためのアクチュエータは、水素社会の実現に向けた課題の一つである。さらに、高速の繰り返し運動だけでなく、1-way 駆動や往復で異なる応答速度を持つ運動など、様々なアクチュエータの駆動方式がある。このように、機械装置が小型化、高性能化、多機能化するに伴って、アクチュエータの要求特性も多様化しており、従来のアクチュエータでは対応できなくなっている。

これらの要求を満たすべく、様々な機構を有するアクチュエータが開発されてきた。日本における次世代アクチュエータの大規模かつ包括的な研究プロジェクトとしては、科学研究費補助金特定領域研究「ブレイクスルーを生み出す次世代アクチュエータ研究」(2004-2008) [6]が挙げられる。本プロジェクトの中で微細スケールのもから高出力を発揮するものまで幅広い特性を有するアクチュエータが開発された。また、個別でも多くの開発プロジェクトが行われている。図 1.1 に示すように、アクチュエータの論文数は 21 世紀に入って急激に増加している。特に、



**Figure 1.1** Percentage of papers associated smart materials in papers about actuators; The ratio was obtained by dividing the number of hits for “Smartmaterial, Actuator” by the number for “Actuator,” which increased in the past 5 years.

アクチュエータの論文の中でも材料自体が形状変化するスマート材料を用いたアクチュエータに関する論文が占める割合はここ数年で増加しており、新機構を有するアクチュエータへの注目が高まっている。

## 1.2. 材料自体の体積変化を利用したアクチュエータ

外部エネルギーによって材料自体が形状変化するスマート材料を利用したアクチュエータが開発されている。図 1.2 に種々のマルチフィジックス現象を利用したスマート材料を示す。例えば、電気エネルギーを力学的エネルギーに変換する材料として、圧電セラミックス[7-9]や EAP (Electroactive polymer) [10, 11]が挙げられる。磁歪材料[12, 13]は磁気エネルギー、形状記憶合金[14-17]は熱エネルギーによって、その形状が変化する。その他、ゲルの膨潤を用いたアクチュエータ[18, 19]など、駆動原理は材料によって異なり、その材料特性がアクチュエータ特性に大きく反映される。本節では、比較的高い剛性を有し、構造物への応用が期待される圧電アクチュエータと形状記憶合金アクチュエータについて述べる。

### 1.2.1. 圧電アクチュエータ

圧電アクチュエータは、電圧を印加すると変位が生じる逆圧電効果を利用したアクチュエータである。1880年にキュリーら[20]によって石英など誘電体の圧電効果が発見された後、多くの

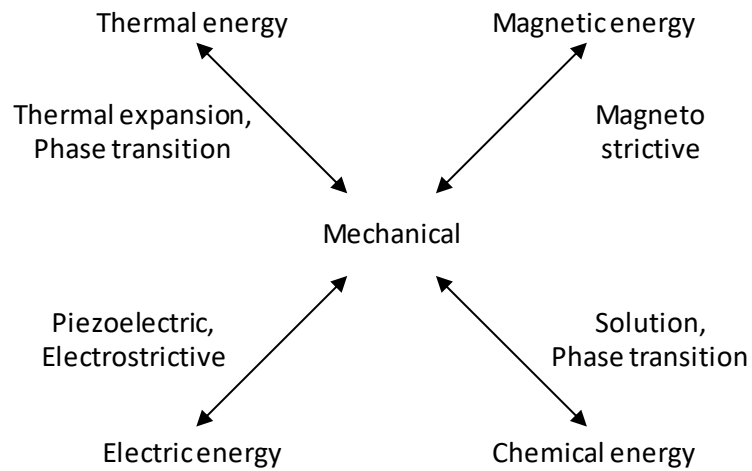


Figure 1.2 Multiphysics between mechanical energy and other types of energy.

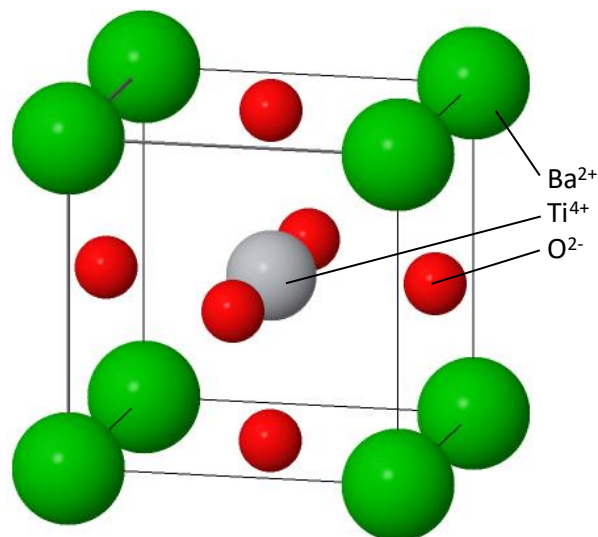


Figure 1.3 Crystal structure of BaTiO<sub>3</sub>; The anions displace opposite to the cations, which causes electrical charge on both sides of materials.

圧電体が見いだされた。現在最も良好な性質を示す圧電体は、白根らによって発見されたチタン酸ジルコン酸鉛 (PZT) である[21]。一例として、チタン酸バリウムの結晶構造を図 1.3 に示す。これらペロブスカイト構造は、格子中央の陽イオン位置が偏差することにより、結晶内に分極が生じる。外部から強制的に分極させる分極処理を施すことにより、自発分極の向きが揃い、圧電素子としての利用が可能となる。この圧電素子両端に電圧を加えることにより、ひずみが生じるため、機械的エネルギーとして取り出すことができる。

圧電アクチュエータは、(1) 微小変位に優れており、(2) 発生力が大きく、かつ、(3) 応答速度が速い特徴を有する。これらの特性を活かし、カメラのピント調節[22]やプリンタのインクヘッド



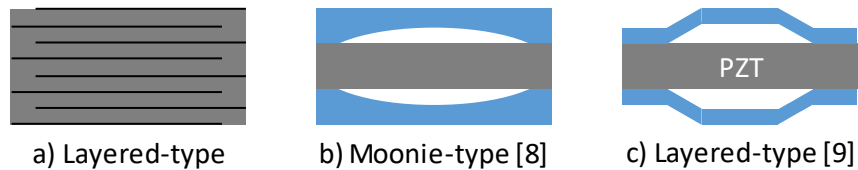


Figure 1.4 Various types of piezoactuators.

ド[23]に実用化されている。また、発生変位が小さい（数十 $\mu\text{m}$ ）ため、積層構造[7]や変位拡大機構[8, 9]を設けることで変形量を増幅させることも多い（図 1.4）。しかしながら、セラミックスの性質として破壊靱性値が低く壊れやすいため、高度な信頼性が求められる用途への適用は難しい。

### 1.2.2. 形状記憶合金アクチュエータ

形状記憶合金アクチュエータは、温度変化によって生じるオーステナイト-マルテンサイト相変態（図 1.5）を利用する。形状記憶合金は、低温でランダムな方位をもつマルテンサイト相を生じる。この状態に外力を加えると材料内でせん断変形が生じ、結晶方位が一定方向に揃う。変態点以上の温度では面心立方格子であるオーステナイト相に相変態し、超弾性を示す。外力を加えると、部分的にマルテンサイト化してひずみを生じるが、除荷することで元の形状に復元する。このように、加熱と冷却によって相変態させ、変形と復元を繰り返すことができる。

代表的な形状記憶合金は、1963年に Buehler ら[24]が初めて発見した Ti-Ni 系合金である。化学両論組成付近で形状記憶効果を示し、65°C 付近に変態点を有する。大塚らは、173-243 K の Ti-50.6at%Ni を 373 K に加熱することにより 7%の塑性ひずみが回復することを確認した[25]。さらに、Ti-50.5at%Ni の単結晶では 10%以上の塑性ひずみの回復に成功している[26]。変態点や回復ひずみ量が組成によって変化するため、要求特性に応じた材料選定が行われている。

加熱・冷却による相変態を利用した形状記憶合金アクチュエータが数多く作製されている[14-17]。形状記憶合金は加熱時に形状が復元するが、冷却後の変形に外力を加える必要がある。そのため、バネや重力、磁力によって復元力を発生させる他、2種類の形状記憶合金を組み合わせることによって、サイクル運動を実現する。一例を図 1.6 に示す[14]。本アクチュエータは、形状記憶合金ワイヤを正六角形状に巻き、中央に予荷重バネを設置した構造を有する。冷却時には予荷重バネによって軸方向に伸びている。8.0 A、50 ms の通電加熱によって、2.5 %の変位が得られる。

形状記憶合金アクチュエータは、高出力密度や静寂性、低電圧駆動で優れている。これらの特徴を活かして、自動車分野、航空宇宙分野、ロボット工学分野及び医療分野などへの応用が期待されている[27]。本アクチュエータは、合金体積が大きいほど熱容量が大きくなり、律速過程である熱拡散に時間がかかる。その結果、エネルギー変換効率と応答性が低下するため、合金の寸法を小さく設計することが多い。



と表される。合金中の水素濃度に対する平衡水素圧力の依存性を表す PCT 線図を図 1.7 に示す。水素分圧が低い時、水素は合金内に固溶する ( $\alpha$ 相)。水素分圧が相変態圧 (プラトー圧) に達すると、水素化物 ( $\beta$ 相) への相変態が生じ、水素吸収量が急増する。プラトー圧  $P_{plateau}$  の温度依存性は、

$$\ln P_{plateau} = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \dots (1.2)$$

と表され、ここで  $\Delta H$  と  $\Delta S$  はそれぞれ水素化物生成または分解の反応エンタルピーと反応エントロピーである。パラジウムの  $\Delta H$  は他の純金属に比べて高い (表 1.1)。

侵入した水素原子により、合金体積は増加する。水素吸収反応は可逆反応であり、水素分圧が低下すると取り込まれた水素は放出され、体積は減少する。

**Table 1.1** Reaction enthalpies and entropies of metal hydrides.

Metal hydride	$\Delta H$ [kJ/mol K]	$\Delta S$ [J/mol K]	Reference
LiH	-157.3		[29]
NaH	-113.0		[29]
KH	-115.5		[29]
MgH <sub>2</sub>	-74.5	-135.1	[29]
CaH <sub>2</sub>	-174.5	-127.2	[29]
SrH <sub>2</sub>	-177.0		[29]
BaH <sub>2</sub>	-169.5		[29]
LaH <sub>2</sub>	-209.2		[29]
UH <sub>3</sub>	-127.2		[29]
ThH <sub>2</sub>	-146.4		[29]
TiH <sub>1.97</sub>	-125.1	-125.5	[29]
ZrH <sub>2</sub>	-162.8		[29]
VH <sub>2</sub>	-40.2	-142.2	[29]
PdH <sub>0.56</sub>	-43.1		[29]
PdH	-39.0	-92.5	[31]
PdH	-38.6	-93.2	[32]

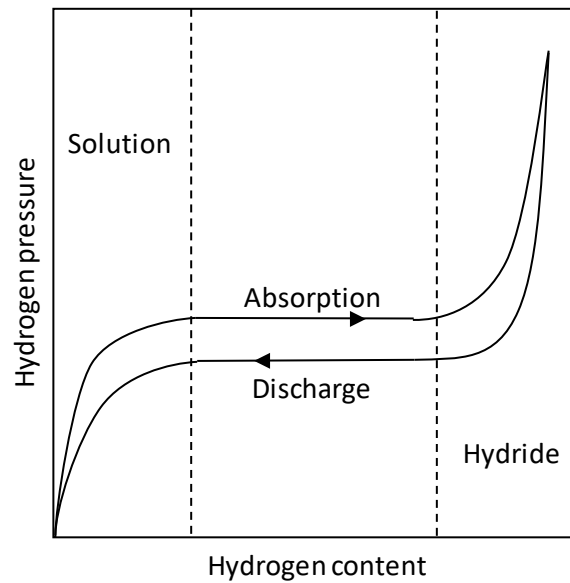


Figure 1.7 Schematic of hydrogen absorption characteristics of hydrogen storage alloy.

### 1.3.2. La-Ni 合金薄膜を用いたユニモルフ型アクチュエータ

これまでに、医療分野への応用を目指したユニモルフ型水素貯蔵合金アクチュエータ (図 1.8) が開発されてきた (表 1.2)。これは、水素貯蔵合金と基板から成る 2 層構造である。

Table 1.2 Materials used in previous researches of HSA actuators.

HSA film	Substrate	Reference
LaNi <sub>5</sub>	Polyimide	[33-36]
LaNi <sub>5</sub>	Copper	[37, 38]
LaNi <sub>5</sub>	CFRP	[39]
V-5, 15 mol%Ti	Copper	[40, 41]
Pd-11, 13 mol%Ni	Copper	[41-44]
LaNi <sub>5</sub> particle dispersed polymer	Silicone	[45]
LaNi <sub>5</sub> particle dispersed polymer	Copper & polyimide	[46]
LaNi <sub>5</sub> particle dispersed polymer	Polyurethane	[47]
LaNi <sub>5</sub> particle dispersed polymer	Copper	[48]

西らのグループは、ポリイミド膜に約 1  $\mu\text{m}$  の LaNi<sub>x</sub> ( $x = 3.2, 4.9, 6.5$ ) をフラッシュ蒸着したユニモルフ型アクチュエータを作製した[33]。本アクチュエータを設置した圧力容器内に水素を導

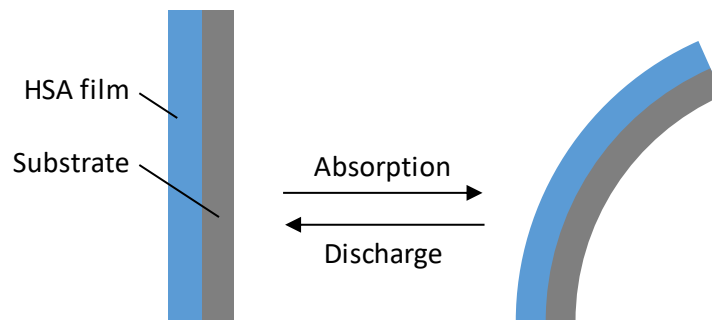


Figure 1.8 Schematic of unimorph HSA actuator.

入すると曲げ変形が生じ、減圧すると復元した。x=4.9の時、最大の変形量を示し、0.3 MPaの水素中で118 ppmのひずみを示した。これらの実験から、変形量の組成依存性はLa-Ni合金粉末の水素吸収量から生じていることが確認された。表面での反応を向上させるために、LaNi<sub>5</sub>上に白金[34]またはパラジウム[35]を蒸着させることにより、初期応答速度が大きく向上した。

基板をポリイミドから10 μmの銅板に変更したところ、0.12 MPaの水素導入後1000秒で880 ppmの変形量を得た。その後1000秒間の排気で630 ppmまでひずみが減少した[37]。3回の水素導入と排気を繰り返すことで、繰り返し応答することが確認され、サイクルとともに水素導入時の応答速度が向上した。16.0 MPaの荷重を加えると、460 ppmの変位が得られ、640 MPaの荷重下では変位が1/5に減少した[38]。

及川ら[39]は、CFRP上にスパッタリングによって1.10 μmのLaNi<sub>5</sub>薄膜を作製し、さらに白金及びパラジウム被覆を行ったサンプルを作製している。白金被覆サンプルでは1000秒で40 ppmの変化だったのに対し、パラジウムを被覆すると同時間で250 ppmの変形が得られた。この結果より、触媒としてパラジウムを用いることで応答速度を向上させることに成功している。

さらに、他のスマート材料との複合素子も試作されている。及川ら[36]は、ポリイミド基板の上にLaNi<sub>5</sub>薄膜、さらにSm-Fe合金薄膜を形成させた3層複合運動素子を作製した。Sm-Fe合金は磁界の変化によって変位が生じる磁歪材料である。この結果、水素化前後でSm-Fe圧縮磁歪合金薄膜の印加磁場±400 kA/mの低磁場における圧縮磁歪が-750 ppmから-1150 ppmに増大し、水素化に伴い運動歪が約50%増大することを確認した。

### 1.3.3. V-Ti合金箔を用いたユニモルフ型アクチュエータ

香川ら[40, 41]はアーク溶解により作製したV-15at%Ti合金箔を幅1.2-5 mm、長さ40 mm、厚さ80 μmに加工し、片面に50 μmの銅めっきを形成した後800°C、2時間で保持して拡散接合させたユニモルフ型アクチュエータを作製した。これらを3 atmの水素下に置いたところ、幅5 mmのサンプルでは、箔垂直方向に17 mmの曲げ変形が得られたが、合金表面にき裂や銅めっきの剥離が確認された。一方、幅1.25、2.5 mmの場合の変形量は幅5 mmよりも低下したものの界面での剥離はみられなかった。サンプルの変形速度は、V-15at%Ti合金試料の水素吸収・放出曲

線から予想される 0.6-0.7 mm/s とほぼ一致した。一方で、測定装置内を  $10^{-5}$  Torr まで排気しても水素導入前の形状には復元せず、これは V-15at%Ti 合金のプラトー圧が低すぎたために水素が完全に放出されなかったためであると結論付けている。

そこで、より高いプラトー圧を持つ V-5at%Ti 合金でサンプルを作製したところ、変形速度は 0.3 mm/s 程度と半分になり、パラジウムをスパッタリングによりコーティングしても顕著な改善はみられなかった。この原因としてバナジウム合金の表面不活性化が挙げられた。バナジウムは非常に活性な金属であり、酸化や不純物の影響を受けやすい。さらに、バナジウム合金は吸収・放出時のプラトー圧のヒステリシスが大きく[49]、放出時の形状回復が難しいことが明らかになった。

#### 1.3.4. Pd-Ni 合金箔を用いたユニモルフ型アクチュエータ

水素反応性が高い Pd-11at%Ni 合金を厚さ 40  $\mu\text{m}$  まで圧延した箔に銅めっきしたユニモルフ型アクチュエータは、良好なサイクル運動が得られた (図 1.9) [41,42]。水素導入時には 6 分で 7.5 mm 変位した一方で、排気時には復元に 45 分を要した。また、箔の厚さを 20  $\mu\text{m}$  に減少させたサンプルでは、応答速度の向上がみられた。平板構造ではなく、L 字状の箔に銅めっきの部分的に施すことによって、90° のねじり運動を生み出すことにも成功している[43]。

さらに、Pd-13at%Ni 合金を用いたユニモルフ型アクチュエータ特性の寸法依存性についても検討している[44]。銅めっき基板が厚くなるほど、応答速度は減少した。寸法は異なっても、長さ対厚さのアスペクト比が等しければ変形率の時間変化が等しく、アクチュエータ特性を決定する上で形状の相似性が重要であることが確かめられた。

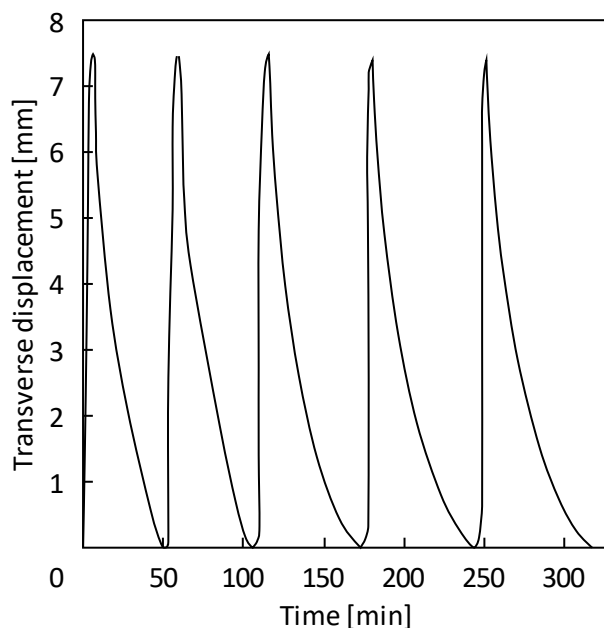


Figure 1.9 Time change of displacement of unimorph Pd-11 at%Ni actuator [42].

### 1.3.5. 水素貯蔵合金粒子複合材を用いたユニモルフ型アクチュエータ

水素貯蔵合金粒子を分散した樹脂を膜状に成形し、基板と接着することによってユニモルフ型アクチュエータを作製する試みが行われている[45-48]。樹脂にはシリコーンゴム、ABS樹脂及びポリウレタン樹脂を用い、 $\text{LaNi}_5$ の粒子を樹脂中に分散させた後、基板と接着させた。その結果、ポリウレタン樹脂中に35vol%の $\text{LaNi}_5$ と $\text{Pd-Al}_2\text{O}_3$ 触媒を分散させたサンプルは1520 ppmの大きなひずみ量が得られた。

## 1.4. 現状の課題と本研究の目的

上記で述べたユニモルフ型水素貯蔵合金アクチュエータの研究によって、水素貯蔵合金の水素吸収・放出に伴う体積変化がアクチュエータの変形力として利用可能であることが確かめられてきた。しかしながら、ユニモルフ型水素貯蔵合金アクチュエータを構造物に搭載することは、以下に挙げる2点から困難である。

- (1) 水素貯蔵合金が表面に露出しており水素気体を保持できない。
- (2) 剛性が低い。

水素貯蔵合金アクチュエータは周囲の水素圧力を変化させることで駆動するため、変位を維持するために水素気体がアクチュエータ周辺に保持される機構を有することが必要となる。医療用途に向けた水素保持方法としてユニモルフ型アクチュエータをポリマーのチューブで覆うことが提案されている。しかしながら、構造物用アクチュエータは高い負荷を受けるため、高い剛性を有することが求められる。箔構造では座屈強度が小さく、大きな出力は期待できない。

さらに、実用化に向けた課題として、水素貯蔵合金の水素吸収放出特性が与えると水素貯蔵合金アクチュエータの特性への影響を解明することが重要である。これまでのユニモルフ型アクチュエータ研究ではサンプルを作製し、その運動特性を測定しているのみであり、化学反応に着目した研究は行われていない。しかしながら、水素貯蔵合金アクチュエータは水素貯蔵合金中での化学反応、つまり、水素固溶反応とそれに続く相変態反応に基づいた体積変化を利用して駆動するため、その運動特性は水素貯蔵合金の水素吸収特性と密接に関連していることが期待される。水素貯蔵合金の水素吸収に関連する物性と水素貯蔵合金の特性を表1.3にまとめる。例えば、アクチュエータの変形量は水素貯蔵合金の膨張率によって決定されるため、固溶した水素原子による格子膨張係数と平衡圧力 (PCT 曲線)、弾性率が影響する。また、変形速度に関しては合金中の水素拡散係数や合金表面における水素吸収特性の影響を大きく受ける。一方で、アクチュエータに導入される水素圧力や要求される応答時間は使用環境によって変化する。合金中の水素吸収放出反応との関連性を明らかにすることにより、各々の使用条件に合わせたアクチュエータ材料の選定、設計が可能となる。

以上の課題を踏まえ、本研究では、新規構造物用水素貯蔵合金アクチュエータを提案するとともに、本アクチュエータの駆動メカニズムを解明する。まず、構造物用途に適し、単独で機械要素として機能する水素貯蔵合金アクチュエータとして、カプセル型水素貯蔵合金アクチュエータを提案し、その運動特性を調査する。さらに、水素貯蔵合金単体の水素吸収放出反応とそれにより

生じる変形を調査し、アクチュエータ特性を支配する反応を明らかにする。これにより、カプセル型水素貯蔵合金アクチュエータの運動モデルを構築する。

**Table 1.3** Characteristics of actuator and relating material properties of hydrogen storage alloy.

Characteristics of actuator	Material properties of HSA
Deformation amount	Phase transformation pressure
Generative force	Diffusivity
Response time, rate	Chemical stability
Initial activation	Expansion ratio
Durability	Elastic modulus
	Strength

### 1.5. 本論文の構成

本論文は、本章を含めた6章から構成される。

第1章では、本研究の背景、先行研究として、スマート材料を用いたアクチュエータ及び水素貯蔵合金アクチュエータについて述べた。それらを踏まえ、現状の課題及び本研究の目的を明らかにした。

第2章では、カプセル型水素貯蔵合金アクチュエータを提案し、その水素中での変形挙動を調査する。本アクチュエータは、水素気体タンクとしても機能するカプセルの内壁に水素貯蔵合金箔を部分的に配置した構造を有し、水素貯蔵合金の水素吸収・放出に伴う体積変化をカプセルの弾性変形を通してアクチュエータ変位に変換する。構造及び動作原理を詳述し、有限要素解析を用いて本アクチュエータの機械的強度及び変形量に及ぼす寸法の影響を調査する。その後、水素貯蔵合金箔にパラジウム、カプセルにエポキシ樹脂を用いたサンプルを作製し、水素中での変形挙動を調査する。

第3章では、水素貯蔵合金粉末を用いてアクチュエータ特性を調査する。カプセル型水素貯蔵合金アクチュエータは、カプセルと水素貯蔵合金箔から成る複合部材であるため、合金単体としての評価が困難である。そこで、パラジウム粉末の水素導入・排気に伴う変形量及び応答速度を調査し、水素貯蔵合金の水素吸収放出特性とアクチュエータ特性の関係性を明らかにする。その結果から水素貯蔵合金アクチュエータのための水素貯蔵合金選定指針について論じる。

第4章では、水素貯蔵合金中の水素拡散について述べる。水素貯蔵合金アクチュエータの変形を律速する水素貯蔵合金中の水素拡散挙動は、水素吸収時の格子膨張によって生じる応力の影



響を受ける。さらに、水素吸収量の増加に伴って拡散係数が変化することがわかっている。そこで、応力と拡散係数の濃度依存性を考慮した水素拡散モデルを提案し、拡散解析と構造解析を連成した有限要素解析を行う。これにより、応力下での水素貯蔵合金中の水素拡散挙動を明らかにする。

第5章では、カプセル型水素貯蔵合金アクチュエータの運動モデルを提案する。アクチュエータの応答時間は作動効率や性能を決定するパラメータであり、実用化に向けて駆動特性を表現するモデルが求められる。そこで、拡散-構造連成解析を行い、水素貯蔵合金の水素吸収とそれに伴うカプセル型アクチュエータの変形を模擬する。これらの結果を実験結果と比較し、アクチュエータ変形時の水素拡散挙動を明らかにする。

第6章では、各章から得られた成果を要約し、本研究の総括を行う。

## 参考文献

- [1] D. Gooding, "Mapping experiment as a learning process: How the first electromagnetic motor was invented," *Science, Technology, & Human Values*, **15** [2], pp. 165-201 (1990).
- [2] 下里正志, 田沼千秋, "無鉛圧電セラミックスを用いたインクジェットヘッド," *東芝レビュー*, **67** [9], pp. 45-47 (2012).
- [3] S.T. Patton and J.S. Zabinski, "Failure mechanisms of a MEMS actuator in very high vacuum," *Tribology International*, **35** [6], pp. 373-379 (2002).
- [4] I. Mori, E. Lebrasseur and Y. Mita, "Discharging-phototransistor-integrated high-voltage Si photovoltaic cells for fast driving demonstration of an electrostatic MEMS actuator by wavelength modulation," *Japanese Journal of Applied Physics*, **55** [4S], p. 04EF12 (2016).
- [5] T. Moriya, "Honda fuel cell vehicle development and toward the hydrogen society," *Journal of the Japan Institute of Energy*, **95** [1], pp. 28-33 (2016).
- [6] T. Higuchi, "Next generation actuators leading breakthroughs," *Journal of Mechanical Science and Technology*, **24** [1], pp. 13-18 (2010).
- [7] 内野研二, 演習圧電アクチュエータ—基礎から超音波モータまで—, 森北出版 (1991).
- [8] K. Onitsuka, A. Dogan, J.F. Tressler, Q. Xu, S. Yoshikawa and R.E. Newnham, "Metal-ceramic composite transducer, the 'Moonie'," *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, **6** [4], pp. 447-455 (1995).
- [9] A. Dogan, K. Uchino and R.E. Newnham, "Composite piezoelectric transducer with truncated conical endcaps 'Cymbal'," *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, **44** [3], pp. 597-605 (1997).
- [10] K. Yuse, D. Guyomar, M. Kanda, L. Seveyrat and B. Guiffard, "Development of large-strain and low-powered electro-active polymers (EAPs) using conductive fillers," *Sensors and Actuators A*, **165** [2], pp. 147-154 (2011).
- [11] M. Watanabe, H. Shirai and T. Hirai, "Wrinkled polypyrrole electrode for electroactive polymer actuators," *Journal of Applied Physics*, **92** [8], pp. 4631-4637 (2002).
- [12] T. Ueno, E. Summers and T. Higuchi, "Machining of iron-gallium alloy for microactuator," *Sensors and Actuators A*, **137** [1], pp. 134-140 (2007).
- [13] A. Grunwald and A.G. Olabi, "Design of a magnetostrictive (MS) actuator," *Sensors and Actuators A*, **144** [1], pp. 161-175 (2008).
- [14] D. Grant and V. Hayward, "Design of shape memory alloy actuator with high strain and variable structure control," *Proceedings of IEEE International Conference on Robotics and Automation*, **3**, pp. 2305-2312 (1995).

- [15] P. Krulevitch, A.P. Lee, P.B. Ramsey, J.C. Trevino, J. Hamilton and M.A. Northrup, "Thin film shape memory alloy microactuators," *Journal of Microelectromechanical Systems*, **5** [4], pp. 270-282 (1996).
- [16] K. Ikuta, "Micro/miniature shape memory alloy actuator," *Proceedings of IEEE International Conference on Robotics and Automation*, pp. 2156-2161 (1990).
- [17] B. Kim, M.G. Lee, Y.P. Lee, Y. Kim and G. Lee, "An earthworm-like micro robot using shape memory alloy actuator," *Sensors and Actuators A*, **125** [2], pp. 429-437 (2006).
- [18] A. Suzuki, X.R. Wu, M. Kuroda, E. Ishiyama and D. Kanama, "Swelling properties of thin-plate hydrogels under mechanical constraint," *Japanese Journal of Applied Physics*, **42** [1], pp. 564-569 (2003).
- [19] D. Brock, W. Lee, D. Segalman and W. Witkowski, "A dynamic model of a linear actuator based on polymer hydrogel," *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, **5** [6], pp. 764-771 (1994).
- [20] S. Katzir, "The discovery of the piezoelectric effect," *Archive for History of Exact Sciences*, **57** [1], pp. 61-91 (2003).
- [21] E. Sawaguchi, "A memorial to Dr. Gen Shirane," *Ferroelectrics*, **321** [1], pp. 5-6 (2005).
- [22] H.P. Ko, H. Jeong and B. Koc, "Piezoelectric actuator for mobile auto focus camera applications," *Journal of Electroceramics*, **23** [2-4], pp. 530-535 (2009).
- [23] H.P. Le, "Progress and trends in ink-jet printing technology," *Journal of Imaging Science and Technology*, **42** [1], pp. 49-62 (1998).
- [24] W.J. Buehler, J.V. Gilfrich and R.C. Wiley, "Effect of low-temperature phase changes on the mechanical properties of alloys near composition TiNi," *Journal of Applied Physics*, **34** [5], pp. 1475-1477 (1963).
- [25] S. Miyazaki, K. Otsuka and Y. Suzuki, "Transformation pseudoelasticity and deformation behavior in a Ti-50.6at%Ni alloy," *Scripta Metallurgica*, **15** [3], pp. 287-292 (1981).
- [26] S. Miyazaki, S. Kimura, K. Otsuka and Y. Suzuki, "The habit plane and transformation strains associated with the martensitic transformation in Ti-Ni single crystals," *Scripta Metallurgica*, **18** [9], pp. 883-888 (1984).
- [27] J.M. Jani, M. Leary, A. Subic and M.A. Gibson, "A review of shape memory alloy research, applications and opportunities," *Materials and Design*, **56**, pp. 1078-1113 (2014).
- [28] 深井有, 田中一英, 内田裕久, 水素と金属 次世代への材料学, 内田老鶴圃 (1998).
- [29] 大角泰章, 新版水素吸蔵合金ーその物性と応用ー, アグネ技術センター (2008).
- [30] H. Frieske and E. Wicke, "Magnetic susceptibility and equilibrium diagram of PdH<sub>n</sub>," *Berichte der*

- Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie*, **77** [1], pp. 48-52 (1973).
- [31] R. Lässer and K.H. Klatt, "Solubility of hydrogen isotopes in palladium," *Physical Review B*, **28** [2], pp. 748-758 (1983).
- [32] T.B. Flanagan, W. Luo and J.D. Clewley, "Calorimetric enthalpies of absorption and desorption of protium and deuterium by palladium," *Journal of the Less-Common Metals*, **172-174**, pp. 42-55 (1991).
- [33] 本城貴充, 矢部洋正, 礫石真吾, 内田晴久, 西義武, "LaNi<sub>x</sub> 水素吸蔵合金薄膜のアクチュエータ特性に対する組成依存性," 日本金属学会誌, **67** [4], pp. 145-148 (2003).
- [34] Y. Nishi, H. Uchida and T. Honjo, "Improved response time of a thin film hydrogen storage alloy unimorph structure after platinum surface treatment," *Materials Transactions*, **45** [9], pp. 2902-2905 (2004).
- [35] Y. Nishi, H. Uchida and T. Honjo, "High responsiveness induced by palladium deposition on thin film actuator of LaNi<sub>5</sub> hydrogen storage alloy," *Materials Transactions*, **46** [1], pp. 126-129 (2005).
- [36] 及川奨, 増田進吾, 松村義人, 西義武, "La-Ni 水素吸蔵合金と Sm-Fe 磁歪合金をポリイミド薄板に両面蒸着した三層構造複合素子の運動歪," 日本金属学会誌, **70** [8], pp. 646-679 (2006).
- [37] 沼崎謙一, 内田晴久, 西義武, "水素吸蔵合金薄膜機能素子の繰り返し運動," 日本金属学会誌, **69** [8], pp. 751-754 (2005).
- [38] Y. Nishi, H. Uchida and K. Numazaki, "Hydrogenation induced bending motion of composite device of La-Ni alloy film deposited on copper foil," *Materials Transactions*, **48** [11], pp. 2964-2968 (2007).
- [39] 及川奨, 内田晴久, 西義武, "LaNi<sub>x</sub> 水素吸蔵合金を蒸着した高強度 CFRP 基板の水素化誘起曲げ運動と Pd 触媒の効果," 日本金属学会誌, **71** [9], pp. 747-750 (2007).
- [40] 香川明男, 大貝猛, 水本将之, 水素吸蔵合金アクチュエータ, 特許第 4734638 号, 2011-05-13.
- [41] M. Mizumoto, T. Ohgai and A. Kagawa, Development of actuator utilizing hydrogen storage alloys, *In Next-Generation Actuators Leading Breakthroughs*, T. Higuchi, K. Suzumori, S. Tadokoro (Eds.), Springer-Verlag (2010).
- [42] M. Mizumoto, T. Ohgai and A. Kagawa, "Bending behavior of Cu-plated Pd-Ni alloys ribbon driven by hydrogenation," *Journal of Alloys and Compounds*, **482** [1-2], pp. 416-419 (2009).
- [43] A. Nakai, M. Mizumoto and A. Kagawa, "Bending and rotation movement control of a novel actuator utilizing hydrogen storage alloys," *Advanced Materials Research*, **156-157**, pp. 1170-1175 (2011).

- 
- [44] A. Kagawa, K. Taniguchi and M. Yamamoto, “Designs for miniaturization of bending actuator utilizing hydrogen storage alloy,” *Journal of Alloys and Compounds*, **563**, pp. 203-206 (2013).
- [45] 小笠原崇, 赤澤薫, 内田晴久, 西義武, “水素吸蔵合金粉末分散ポリマー運動素子の触媒処理による応答速度の向上,” *日本金属学会誌*, **70** [3], pp. 238-242 (2006).
- [46] 大川準也, 神田昌枝, 湯瀬かおり, 内田晴久, D. Guyomar, 西義武, “水素吸蔵合金粉末分散ポリウレタン複合運動機能材料の電力制御による可逆運動,” *日本機械学会第18回機械材料・材料加工技術講演会論文集*, p. 337 (2010).
- [47] Y. Nishi, J. Okawa, M. Kanda, A. Shimazu, R. Suenaga, Y. Ebihara, D. Kubo, H. Uchida, K. Yuse and D. Guyomar, “Giant bending strain of reversible motion of uni-morph soft mover composites driven by hydrogen storage alloy powders dispersed in polyurethane sheet,” *Materials Transactions*, **50** [10], pp. 2460-2465 (2009).
- [48] J. Okawa, M. Kanda, K. Yuse, H. Uchida, D. Guyomar and Y. Nishi, “Reversible bending motion of unimorph composites driven by combining LaNi<sub>5</sub> alloy powders dispersed polyurethane and thin supporting copper sheet under partial hydrogen gas pressure,” *Materials Transactions*, **51** [5], pp. 994-1001 (2010).
- [49] A. Kagawa, “Absorption of hydrogen by vanadium-titanium alloys,” *Reports of the Faculty of Engineering, Nagasaki University*, **25** [45], pp. 233-239 (1995).



## 第2章

# カプセル型水素貯蔵合金

## アクチュエータの

# 作製と変形挙動調査

カプセル型水素貯蔵合金アクチュエータを作製し、その変形を確認する。本アクチュエータは、水素気体タンクとしても機能するカプセルの内壁に水素貯蔵合金箔を部分的に配置した構造を有し、水素貯蔵合金の水素吸収・放出に伴う体積変化をカプセルの弾性変形を通してアクチュエータ変位に変換する。構造及び動作原理を詳述した後、有限要素解析を用いて本アクチュエータの機械的強度及び変形量に及ぼす寸法の影響を調査した。その後、水素貯蔵合金箔にパラジウム、カプセルにエポキシ樹脂を用いたサンプルを作製し、水素中での変形挙動を調査した。その結果、水素加圧時に収縮し減圧時に伸長することを確認した。

## 2.1. 緒言

水素貯蔵合金は水素吸収・放出に伴って体積が変化する。この体積変化を利用したユニモルフ型水素貯蔵合金アクチュエータが西ら[1]、香川ら[2]によって開発されてきた。これらは水素貯蔵合金箔と非水素貯蔵合金箔を接合した 2 層構造を有し、水素吸収時の水素貯蔵合金の膨張によって曲げまたはねじり変形を生じる。しかしながら、水素貯蔵合金が表面に露出しているために、駆動源となる水素気体を保持することができない。香川ら[3]は水素を保持する方法としてユニモルフ型アクチュエータをポリマー素材で覆うことを提案しているが、水素分子はポリマー中を容易に透過するため、長時間の使用には耐えられない。さらに、ユニモルフ構造では剛性が低く、出力も小さくなる。

構造用の水素貯蔵合金アクチュエータに求められる制約として以下の 3 点が挙げられる。

- (1) 水素貯蔵合金が露出しており、表面で水素気体（または水素イオン）と反応できる。
- (2) 水素吸収時の体積変化により微粉化が生じない。
- (3) 駆動待機時または駆動終了後でも水素気体を保持し、アクチュエータの変位を維持できる。

上記の要件を満たすアクチュエータとしてカプセル型水素貯蔵合金アクチュエータを提案する。アクチュエータのフレームがカプセル構造になっており、アクチュエータ自体が水素気体タンクの役割を果たすために、水素気体を保持できる。カプセル内部に配置する水素貯蔵合金には、ユニモルフ型アクチュエータでも用いられた箔形状を採用する。箔形状にすることで水素吸収時の膨張をアクチュエータの駆動力としてカプセルに伝達しつつ水素との反応面積を確保する。

本章では、カプセル型水素貯蔵合金アクチュエータを作製し、その変形を確認することを目的とする。初めにカプセル型アクチュエータを提案し、その駆動メカニズムを述べる。カプセル形状のアクチュエータは過去に知見が無く、形状がアクチュエータ特性に及ぼす影響は未知である。そこで、カプセル型アクチュエータの機械的強度及び変形量に及ぼす寸法の影響を調査した。その後、水素貯蔵合金箔にパラジウム、カプセルにエポキシ樹脂を用いたサンプルを作製し、水素中での変形挙動を調査した。

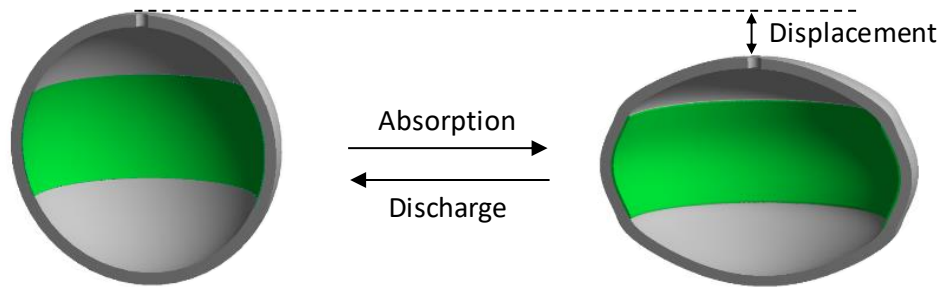
## 2.2. カプセル型水素貯蔵合金アクチュエータの動作原理及び寸法依存性調査

### 2.2.1. カプセル型水素貯蔵合金アクチュエータの構造及び動作原理

本研究で提案するカプセル型水素貯蔵合金アクチュエータは、水素排出弁を有する中空カプセルの内面赤道上に水素貯蔵合金箔を配置した構造を有する（図 2.1）。これにより、カプセル内部に水素気体を保持することが可能である。カプセルの材質には水素を透過しにくく、水素脆化を防ぐことが求められる。アルミニウム合金は常温常圧では水素化物を形成せず[4]水素脆化も生じにくい[5]ことから、カプセルの素材として適している。

カプセル内に水素気体を導入すると、水素貯蔵合金箔が水素を吸収し、膨張する。水素貯蔵合金の膨張によって、カプセル赤道部分が円周方向に押し広げられるため、上下方向に収縮し、全体として扁平化する。逆にカプセル内部の水素圧力が減少すると、水素貯蔵合金箔内に吸収されていた水素が放出される。この際の水素貯蔵合金箔の収縮に伴ってカプセル形状は復元する。水





**Figure 2.1** Schematic of capsule-type HSA actuator; Hydrogen absorption by the HSA foil makes its expansion, which laterally elongates and vertically shrinkages the capsule. The shrinkage is used as displacement of the actuator.

素圧の変化に伴うカプセル上下方向での伸縮をアクチュエータ変位として利用する。

## 2.2.2. カプセル型アクチュエータの寸法依存性調査<sup>1)</sup>

### 2.2.2.1. 解析方法

有限要素解析を用いてカプセル型アクチュエータの機械強度及び変形量の寸法依存性を調査した。機械強度は使用時に受ける2種類の外力について検討した。1つ目に、貯蔵した水素気体によるカプセルフレーム内外での差圧、2つ目は動作対象の物体から受ける反力、つまり外部荷重である。形状寸法パラメータは、水素貯蔵合金箔の配置角度 $\theta$ 、カプセルの内径 $d$ 及び厚さ $h$ である(図2.2)。

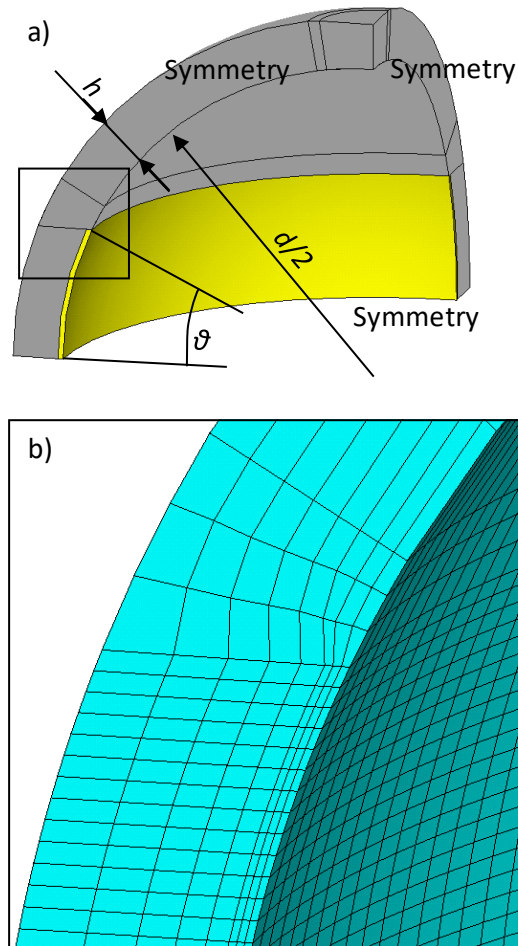
解析には有限要素解析汎用ソフト ANSYS 14.0 を用いた。図2.2に解析に用いた1/8対称モデルを示す。カプセル内面に厚さ $80\ \mu\text{m}$ の水素貯蔵合金箔を配置したモデルである。y方向に軸対称とし、x-y平面、y-z平面、z-x平面でそれぞれ切断した。それぞれの断面には、対称境界条件を付した。 $d=10, 20, 40\ [\text{mm}]$ に設定し、 $h=0.5-2.0\ [\text{mm}]$ の範囲で変化させた。配置角度 $\theta$ は $10-90^\circ$ で変化させた。面荷重を加えるため、y方向の端から $0.1h$ の高さで上面を平坦化した。要素には8節点6面体要素(SOLID185)を用いた。水素貯蔵合金箔は3層に、カプセルは水素貯蔵合金箔と同程度のサイズになるようメッシュした。水素貯蔵合金箔及びカプセルフレームの材料特性には、それぞれバナジウム[6]及びアルミニウム合金 A5052 [7]の物性値を用いた(表2.1)。

図2.3に3種類の解析の境界条件を示す。初めに、カプセル内に封入された水素気体 $1\ \text{atm}$ の内圧の影響を調査した。カプセル内面に $101300\ \text{Pa}$ の面荷重を加えた(図2.3a)。次に、動作対象物体から受ける反力の影響を調査するために、モデル上部の平面に圧縮面荷重 $F_S$ を加えた(図2.3b)。最後に、水素貯蔵合金箔が均一に膨張した場合のカプセル型アクチュエータの変形量を調査した。水素貯蔵合金箔の材料特性に熱膨張率 $0.01\ [-]$ を設定し、 $9^\circ\text{C}$ の温度差を境界条件とし

1) 本節は以下の論文に基づく。

K. Goto et al., "Design of capsule-type micro actuator utilizing hydrogen storage alloys by finite element analysis," Transactions of Materials Research Society of Japan, **39** [2], pp. 145-152 (2014).

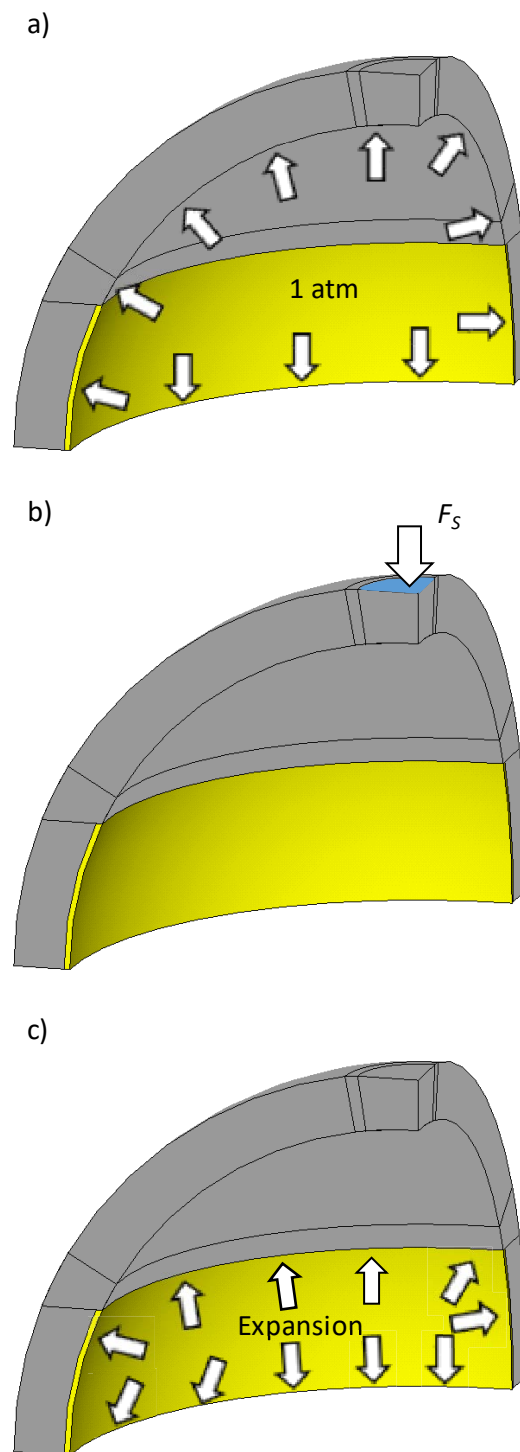
て加えることにより、9%の膨張ひずみを与えた（図 2.3c）。これらの解析は、弾性変形を仮定して線形解析で行った。



**Figure 2.2** a) Schematic of 3D model used in FE analysis and three design parameters and b) magnification of FE model near boundary between HSA foil and capsule.

**Table 2.1** Materials properties used in analysis.

Material		Young modulus [GPa]	Poisson ratio [-]	Thermal expansion Coefficient [-]
HSA foil	Vanadium [6]	128	0.3	0.01
Capsule	Al alloy (A5052) [7]	70	0.33	0



**Figure 2.3** Loading conditions; a) The surface load was applied on the inner surface. b) The compressive surface load  $F_s$  was applied on the top flat area. c) The temperature difference for was applied to the elements of the HSA membrane to simulate the lattice expansion as thermal expansion .

### 2.2.2.2. 内圧の影響

図 2.4 に、 $d = 10$ 、 $h = 0.5$  [mm] のモデルにおける  $y$  方向応力コンター図を示す。赤色部分ほど応力が高いことを表している。破線は変形前のモデルの輪郭であり、内圧により、全体がほぼ等方的に膨張した。 $y$  方向応力は、モデル底部で最大となり、 $0.482$  MPa であった。 $y$  方向の最大応力  $\sigma_p$  を図 2.4 に示す。横軸は厚さ比  $2h/d$  であり、例えば、 $d = 10$ 、 $h = 1.0$  [mm] の場合  $2h/d = 5$  [%] である。厚さ比が増加するにつれて、 $\sigma_p$  は減少した。

直径  $d$ 、厚さ  $h$  の球殻が内圧  $P$  を受ける場合の応力は、以下のように導出できる。半球殻内面に作用する圧力の合力の  $y$  方向成分は次式で計算できる。

$$\int_0^{2\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \left\{ P \cos \theta \times \left( \frac{d}{2} \right)^2 \sin \theta \right\} d\theta d\varphi = \pi P \left( \frac{d}{2} \right)^2 \dots (2.1)$$

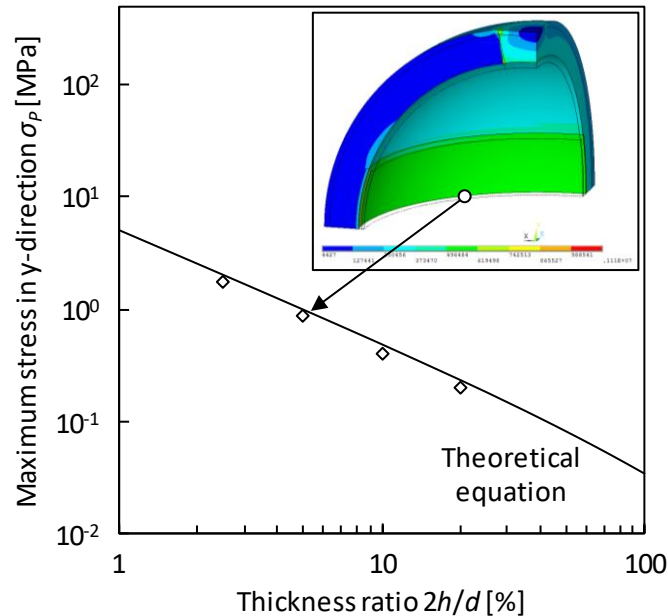
力のつりあいより、

$$\sigma_p \times \pi \left[ \left\{ \left( \frac{d}{2} \right) + h \right\}^2 - \left( \frac{d}{2} \right)^2 \right] = \pi P \left( \frac{d}{2} \right)^2 \dots (2.2)$$

よって、式 2.3 が得られる。

$$\sigma_p = P \left\{ \left( 1 + \frac{2h}{d} \right)^2 - 1 \right\}^{-1} \dots (2.3)$$

式 2.3 より、 $\sigma_p$  は厚さ比  $2h/d$  で表すことができる。図 2.4 に示すように、有限要素解析結果は式 2.3 から得られる曲線と一致しており、有限要素解析の妥当性が確かめられた。両者の誤差は、



**Figure 2.4**  $y$ -direction stress contour at  $d = 10$ ,  $h = 1.0$  [mm] and maximum stress as function of thickness ratio obtained from analysis (point) and theoretical equation (line).

主に水素貯蔵合金箔とカプセルでの機械的特性の違いに起因している。

本解析で最もシビアな条件は、 $d = 40$ 、 $h = 0.5$  [mm]の時であり、 $2h/d = 2.5$  [%]となる。この場合、式 2.3 より  $P = 1$  [atm]で $\sigma_p = 2.0$  [MPa]であり、カプセルの降伏応力 (125 MPa [7]) よりも十分に小さい。したがって、内圧の影響は無視できることがわかった。

### 2.2.2.3. 外部荷重の影響

図 2.5 に  $d = 10$ 、 $h = 0.5$  [mm]のモデルに 33.0 MPa の圧縮面荷重  $F_S$ を加えた場合の Mises 応力コンター図、及び  $d = 10$  [mm]の時の横軸に圧縮荷重  $F$ 、縦軸に Mises 応力の最大値をとったグラフを示す。赤色部分ほど大きな応力が生じていることを示している。最大応力は平坦面の中央で生じており、125 MPa であった。解析モデルは 1/8 モデルであるため、圧縮荷重  $F$  は  $F_S$  に平坦面積に 4 倍を乗じた値となる。したがって、 $d = 10$ 、 $h = 0.5$  [mm]の条件では、 $F = 46.2$  [N]となる。 $F$  に比例して最大応力も増加した。カプセルが厚くなるほど直線の傾きが低下しており、これはカプセルの剛性が向上したためである。

最大の Mises 応力が、カプセルの降伏応力である 125 MPa となる場合の  $F$  を限界圧縮荷重  $F_C$  と定義する。図 2.6 に示すように、 $h$  の増加と  $d$  の減少に伴って  $F_C$  は増加した。

### 2.2.2.4. 変形量

図 2.7 に  $d = 10$ 、 $h = 0.5$  [mm]、 $\theta = 39^\circ$  の場合の  $y$  方向変位のコンター図、及び  $d = 10$  [mm]で

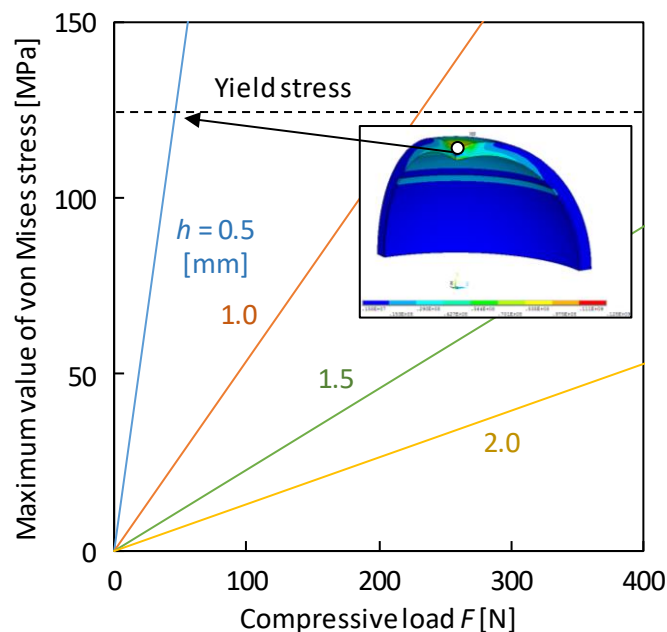


Figure 2.5 Von Mises stress contour under compressive load  $F$  on top flat area at  $d = 10$ ,  $h = 0.5$  [mm] and relationship between maximum stress and compressive load at  $d = 10$  [mm].

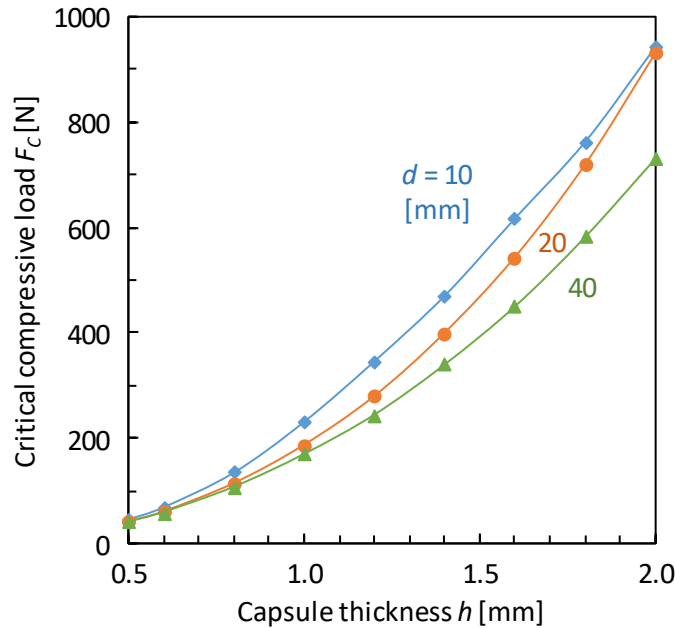
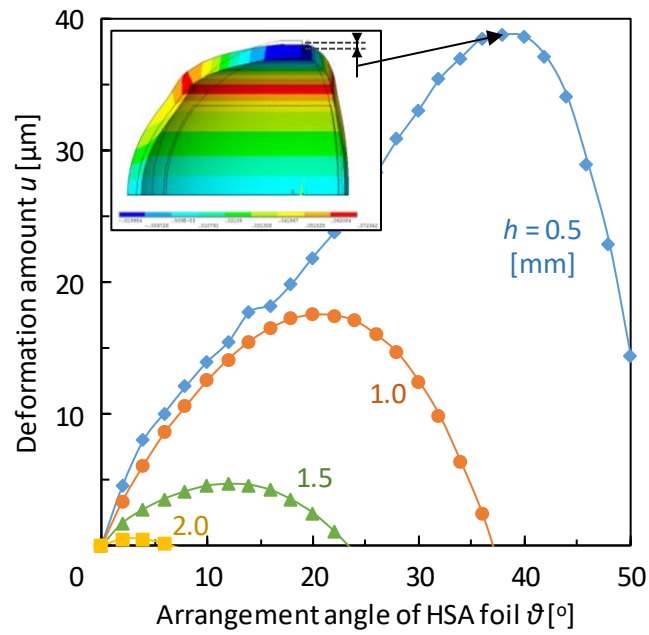


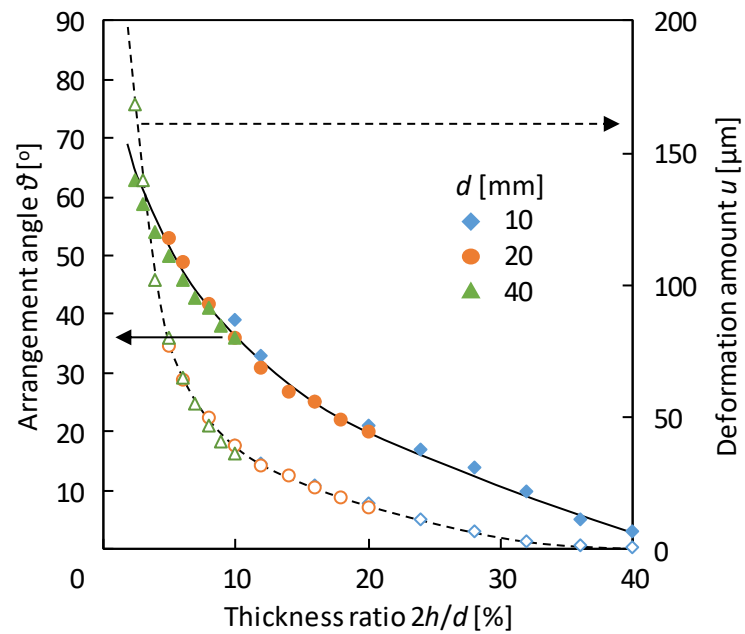
Figure 2.6 Variation of critical compressive load with capsule thickness.

の $\theta$ に対するカプセル上端での  $y$  負方向変位の変化を示す。赤色部分ほど  $y$  軸正方向に大きく変化したことを示しており、破線は変形前の輪郭である。水素貯蔵合金箔が膨張することによって、 $y$  軸方向には収縮し、 $x$  および  $z$  方向には膨張していることが確認できた。この時のカプセル上端での  $y$  負方向変位は、 $19.5 \mu\text{m}$  であった。アクチュエータとしての変形量  $U$  は、解析モデルの変位の 2 倍となるため、 $d=10$ 、 $h=0.5$  [mm]、 $\theta=39^\circ$  の場合、 $U=38.9$  [ $\mu\text{m}$ ]となる。 $U$  は最適な配置角度  $\theta_c$  の時最大となる。 $h=1.0$  [mm] の場合、 $\theta=21^\circ$  の時、 $U=17.6$  [ $\mu\text{m}$ ] で最大となり、その後減少に転じ、 $\theta=36^\circ$  を越えると  $U$  の符号は負になった。これは、水素貯蔵合金箔の幅が増加した状態で等方的に膨張したために、箔による周方向への膨張の寄与以上に  $y$  方向の膨張の寄与が大きくなり、膨張時にアクチュエータが伸長するようになったためである。したがってそれぞれのカプセル寸法 ( $d$  及び  $h$ ) に対して、 $U$  が最大となる配置角度  $\theta_c$  を決定することができる。

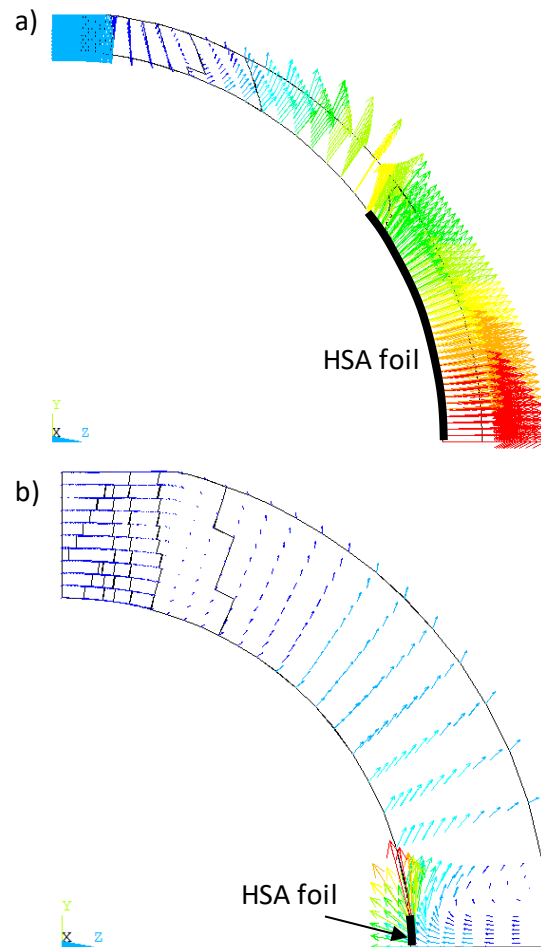
$\theta_c$  と  $U$  の厚さ比依存性を図 2.8 に示す。 $\theta_c$  と  $U$  は、 $d$  が異なっても厚さ比が等しければ同じ値を示した。また、厚さ比の増加に伴って小さくなった。したがって最適な配置角度の決定には、カプセル形状の相似性が大きく寄与している。図 2.9 に、a)  $d=40$ 、 $h=2.0$  [mm] と b)  $d=10$ 、 $h=2.0$  [mm] における  $x$ - $y$  断面図を示す。ベクトルは、各要素の変形量と向きを表している。水素貯蔵合金箔が配置されている部分を黒い太線で示した。図 2.9a では、水素貯蔵合金箔は外側に向かって変形している。一方、図 2.9b では  $\theta$  が小さくカプセルの厚さ比が大きいため内側へと変形したことがわかった。このように、厚さ比が大きくなるとカプセルの剛性が高まり、水素貯蔵合金箔の膨張がカプセルに伝達されづらくなることが確認された。また、厚さが小さくなる



**Figure 2.7** y-direction displacement contour at  $d = 10$ ,  $h = 0.5$  [mm] and  $\theta = 39^\circ$  and relationship between arrangement angle of HSA foil and deformation amount at  $d = 10$  [mm].



**Figure 2.8** Variation of arrangement angle (Solid line) and deformation amount (dashed line) with thickness ratio.



**Figure 2.9** Vectors showing deformation of elements at a)  $d = 40, h = 2.0$  [mm] and b)  $d = 10, h = 2.0$  [mm].

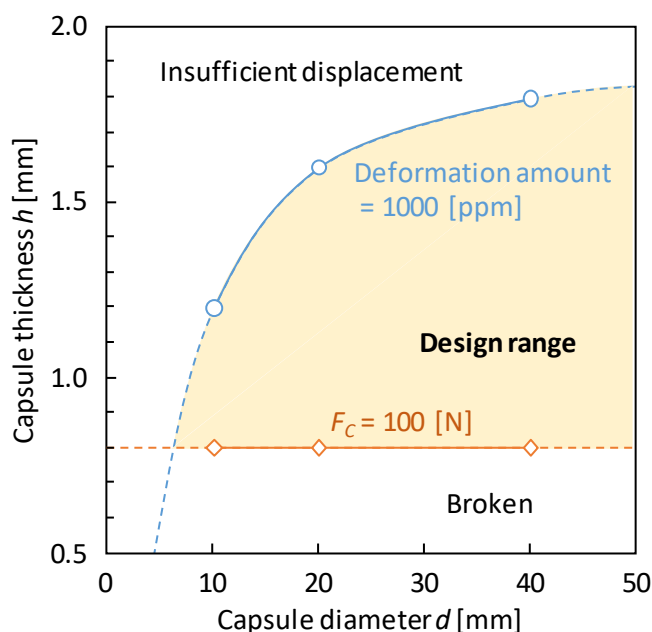
ほどカプセル中の Mises 応力は高くなり、部分的に降伏応力を超えた。特に水素貯蔵合金箔近傍で高く、Mises 応力が降伏応力を超えることにより塑性変形が生じるため、注意が必要である。

#### 2.2.2.5. デザインマップの作成

これまでの有限要素解析結果から、内圧と外部荷重の影響、及び変形量を明らかにし、カプセルが厚くなるほど強度が向上する一方で、変形量は小さくなることがわかった。したがって、十分な強度を有しつつ大きな変形量を得るためには、カプセル内径及び厚さを適切な値で作製する必要がある。

設計パラメータは、カプセル内径  $d$ 、カプセル厚さ  $h$ 、及び水素貯蔵合金箔の配置角度  $\theta$  である。ただし、 $\theta$  の最適値は  $d$  及び  $h$  を与えることで一義的に決定される。横軸に  $d$ 、縦軸に  $h$  をとったカプセル型アクチュエータのデザインマップを、図 2.10 に示す。これは、水素貯蔵合金箔にバナジウム、カプセルにアルミニウム合金 A5052 を用いた場合であり、限界圧縮荷重およ





**Figure 2.10** Design map to satisfy  $F_C > 100$  [N] and  $u > 1000$  [ppm] for capsule-type HSA actuator using vanadium and aluminum alloy as HSA foil and capsule, respectively.

び変形量の目標値をそれぞれ 100 N 及び 1000 ppm と仮定した。曲線は、 $d = 10, 20, 40$  [mm] の設計範囲から外挿した。 $d$  及び  $h$  を色塗り領域から決定することで、目標値を満たすカプセル型アクチュエータが得られる。例えば  $d = 10$  [mm] の場合、限界圧縮荷重に関しては、 $h \geq 0.8$  [mm] において  $F_C \geq 100$  [N] を満たす。アクチュエータ変位に関しては、 $h \leq 1.2$  [mm] の時、 $u \leq 1000$  [ppm] を満たす。したがって、両設計基準を満たすための  $h$  の設計範囲は、 $d = 10$  [mm] において  $0.8 \leq h$  [mm]  $\leq 1.2$  と決定できた。 $h$  の下限界、つまり赤線を下回る場合は圧縮荷重に耐えられず塑性変形を生じる。一方、 $h$  の上限界である青線を上回る場合は十分な変形量を得られない。 $d$  が大きくなるにつれて  $h$  の設計範囲は広がることがわかった。また、両設計基準を同時に満たすことができなくなる  $d$  の下限界が存在することも示唆され、これが設計上のカプセル内径下限界となる。本手法を用いることで、要求性能に応じたカプセル型水素貯蔵合金アクチュエータの設計が可能となる。

### 2.3. 実験方法

本節以降では、カプセル型水素貯蔵合金アクチュエータの作製と、水素中での変位測定結果について述べる。水素貯蔵合金箔には水素反応性が高く微粉化しにくいパラジウムを用いた。カプセルには成形が容易なエポキシ樹脂を用いた。本来は水素を透過しにくいアルミニウム合金を用いるのが望ましいが、本研究ではカプセル型アクチュエータの変形を確かめることを最重要課題としたためである。作製するサンプルの概略図を図 2.11 に示す。前節での解析に用いた形

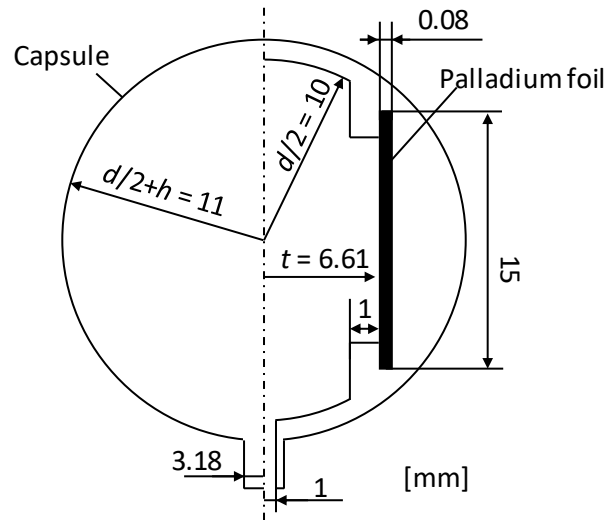


Figure 2.11 Schematic of sample for experiment.

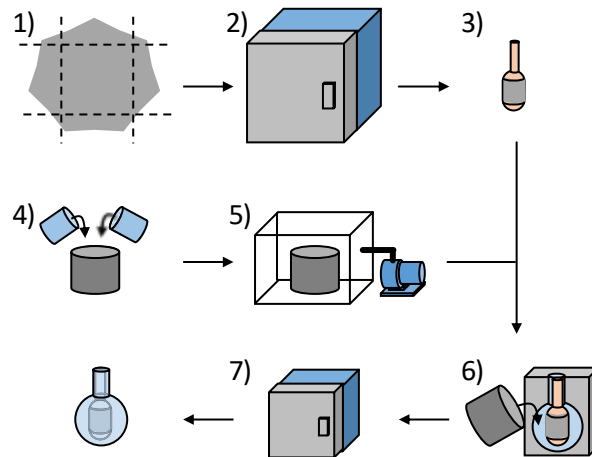
状から改善し、赤道方向の剛性を高めることで変形量の増大を試みた。

### 2.3.1. 試料

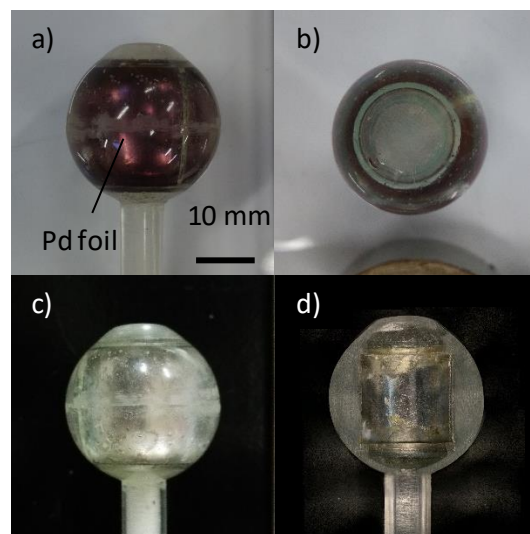
作製方法を図 2.12 に示す。厚さ 80  $\mu\text{m}$  のパラジウム箔（田中貴金属工業）をダイヤモンドワイヤソーによって幅 15 mm、長さ約 41.6 mm に切り出した。その後、400°C、2 時間大気中で加熱し、焼鈍した。

次に、カプセルを中空構造にするためのコアを作製した。80°C で融解したワックス（ダイソー）を円柱状に固化させた後、旋盤加工によってカプセル内部の形状に削り出した。作製したコアに焼鈍したパラジウム箔を巻き、シリコン樹脂で作製したカプセル用モールドとコアの間にエポキシ樹脂を注ぎ込み、固化させた。ここで、エポキシ樹脂は、主剤である Epon828（Polyscience, Inc.）と硬化剤である Diethylenetriamine（Alfa Aesar）を質量比 10:1 で混合し、5 分間真空脱泡したものである。24 時間以上放置して十分に固化させた後、モールドから取り出したサンプルを 80°C 大気中で加熱し、コアを融解させて取り出した。その後イソプロパノール（和光純薬工業）でカプセル内部を洗浄し、乾燥させた。

作製後と実験後のサンプルを図 2.13 に示す。上部に盛り上がりが見られるものの、球形が得られた。赤道面での外径  $d+2h=22.09\pm 0.4$  mm であり、目標寸法（図 2.11）との相対誤差は 0.4% であった。図 2.13c からわかるように、カプセル内部は中空構造となっており、パラジウム箔が露出している。 $d=20.39$ 、 $2t=1.70$  [mm] であった。パラジウム箔表面は焼鈍した後、赤色に変色しており、作製後も同色であった。しかしながら、水素中での変位測定実験後（図 2.13d）ではパラジウム固有の銀色に還元していたことから、変色は表面被膜によるものであり、水素によって還元されたことがわかった。



**Figure 2.12** Fabrication procedure of capsule-type HSA actuator sample: 1) Cutting HSA foil, 2) annealing HSA foil, 3) winding HSA foil around core, 4) mixing Epon 828 and DETA, 5) vacuum degassing, 6) injection epoxy resin into mold with core and 7) discharge of core by melting.



**Figure 2.13** Sample : a) Side and b) top view of outer surface after fabrication, c) outer surface and d) cross section after experiment.

### 2.3.2. 実験手順

作製したサンプルを、図 2.2 での y 軸が地面に対して垂直となるように治具に接着し、測定装置に固定した。測定装置 (図 2.14) は、耐圧容器、ガスボンベ、油回転真空ポンプ、レーザ変位計 (LK-G85、キーエンス)、ダイヤフラム式連成計 (GP-M010、キーエンス) から成る。耐圧容器内にサンプルを固定し、その上にピストンを乗せた。耐圧容器上面のシリカ製覗き窓を介してピストン上部の変位をレーザ変位計で測定した。レーザ変位計の測定精度は  $0.2 \mu\text{m}$  である。

測定前に真空状態から  $5 \text{ atm}$  の水素を導入し、約  $30000$  秒放置した後排気を行うことで、活性

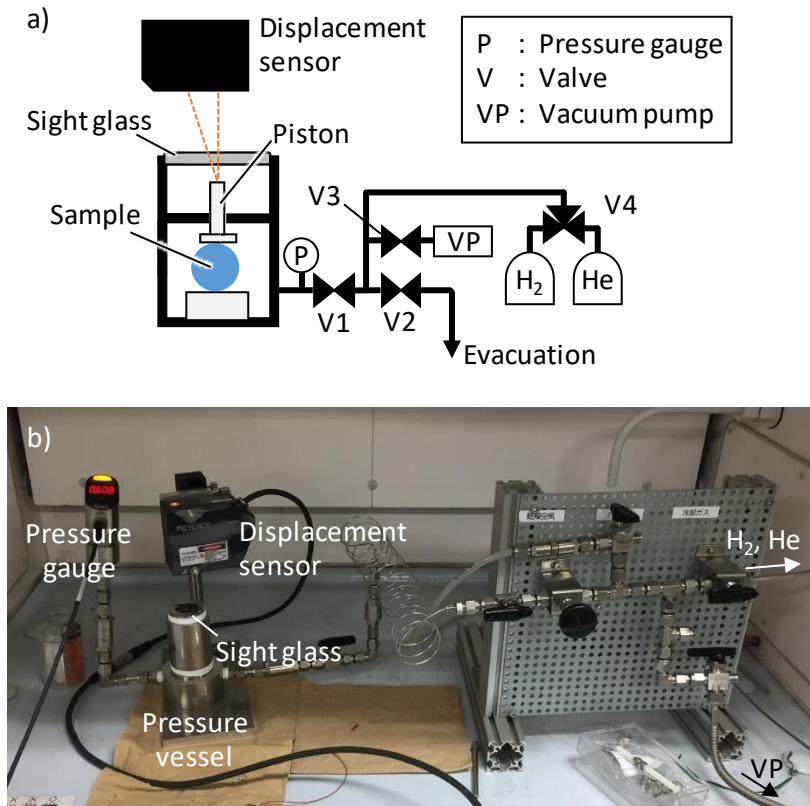


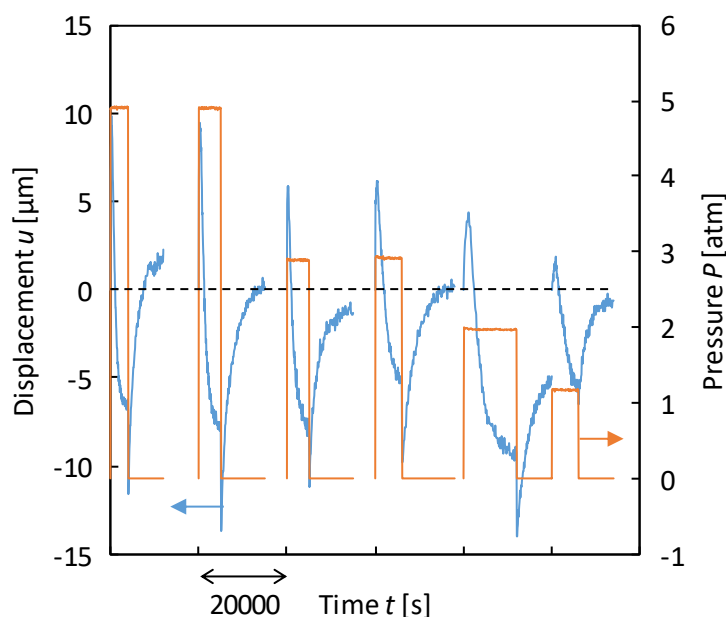
Figure 2.14 a) Schematic and b) image of measurement apparatus.

化処理を行った。用いた水素ガス（大陽日酸）の純度は 99.999%以上である。測定時は、十分に真空引きをした後、V1 と V3 バルブを閉めて V1 バルブより右の配管を所定の圧力にしておく。 $t=0$  [s]で V1 バルブを開放し、急速に加圧した。変位が一定になった後、真空まで排気する際は V1 バルブより右の配管を予め真空にしておき、V1 を  $t=0$  [s]で開放した。

## 2.4. 実験結果

圧力変化に伴う変位の経時変化を図 2.15 に示す。青線が変位、橙線が圧力である。ただし、それぞれの加圧開始時での変位  $u$  を  $u=0$  [ $\mu\text{m}$ ]としている。導入・排気に要した時間は全ての試行において、10 秒以内であった。加圧すると圧力の増加に遅れて変位が減少した。導入する圧力が高いほど、変形量は大きくなった。その後真空まで排気すると変位は増加し、加圧前の変位に戻った。このように、水素加圧時には高さ方向に収縮し、減圧時に復元する繰り返運動が確認された。

図 2.16 に 4.9 atm 導入・排気時の変位の経時変化を取り出した。水素を導入すると、圧力の増加と同時に変位が 7.5  $\mu\text{m}$  増加した（図 2.16a）。その後、緩やかに変位が増加を続け、245 秒後に 10.0  $\mu\text{m}$  で最大となった。これは、水素吸収による水素貯蔵合金の発熱反応によるものである。

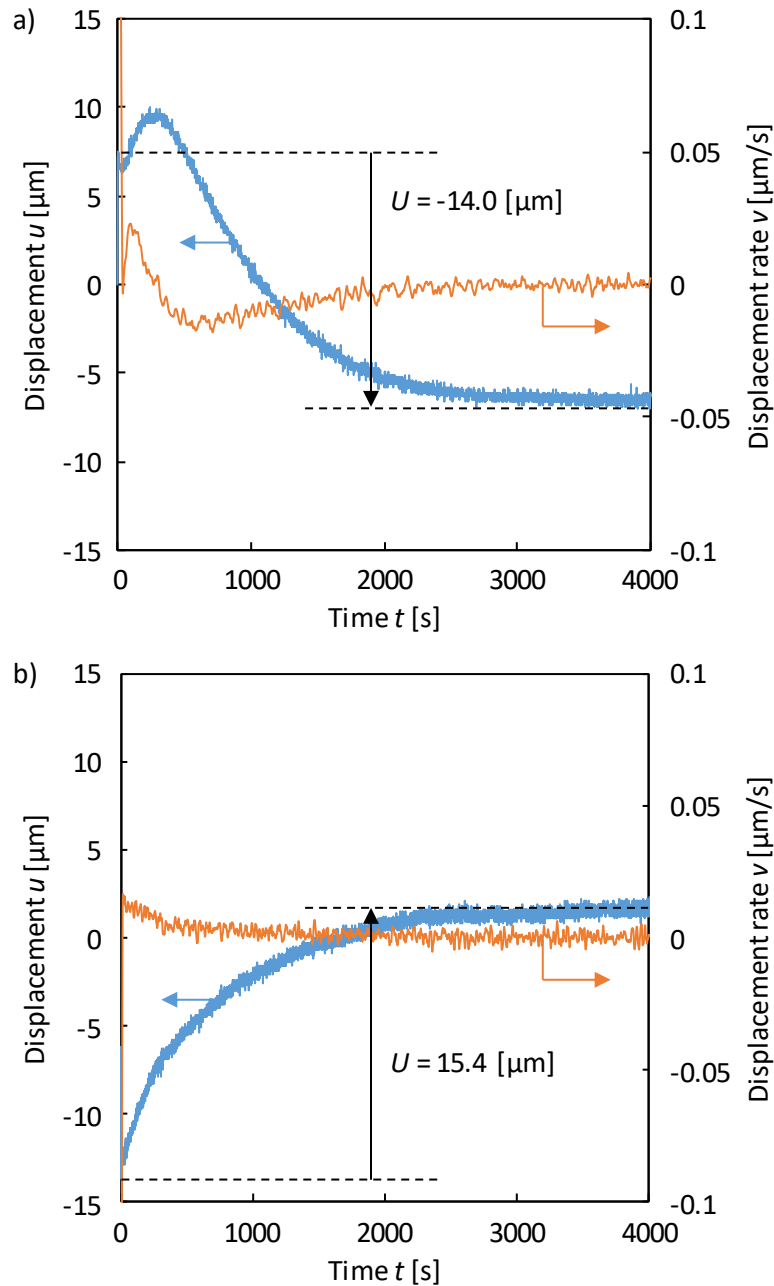


**Figure 2.15** Time change of displacement and pressure; The displacement at 0 s of each introduction was set to 0  $\mu\text{m}$ . Displacement decreased at  $\text{H}_2$  introduction and increased at evacuation.

その後は変位が減少していき、 $-6.5 \pm 0.4 \mu\text{m}$  で一定となった。50 秒間での変位の傾きから求めた変形速度  $v$  を、図 2.16 に橙線で示す。変形速度は水素導入後 91 秒で最大値  $2.3 \times 10^{-2} \mu\text{m/s}$  を、707 秒で最小値  $-1.8 \times 10^{-2} \mu\text{m/s}$  をとった。変形速度が 0 となる変形完了時間  $t_{100}$  は 2456 秒であった。排気直後には、 $7.5 \mu\text{m}$  の変位の減少が生じた (図 2.16b)。この値は導入直後の変位増加分と一致する。その後、変位は単調に増加し、最終的に  $1.7 \pm 0.6 \mu\text{m}$  で一定となった。変形速度は導入直後の 34 秒で最大となり、この時  $v = 1.7 \times 10^{-2} [\mu\text{m/s}]$  であった。また、 $t_{100} = 4670$  秒であった。他の圧力導入・排気時においても同様の傾向がみられた。加圧直後の急激な変位増加は導入圧力に比例しており、排気時には導入時と同量の変位減少がみられたことから、圧力による測定誤差である。そこで、この測定誤差の影響を除くため、圧力変化完了後の変位との差をアクチュエータの変形量として定義する。したがって、図 2.16 のおける水素導入時と排気時の変形量  $U$  は、それぞれ  $-14.0$ 、 $15.4 \mu\text{m}$  であった。

変形量には圧力依存性がみられ、導入時、排気時ともに同様の傾向を示した。図 2.17 は縦軸に変形量、横軸に導入水素圧力を示したグラフである。導入時と排気時の変形量をそれぞれ青色、橙色で示す。導入時と排気時には最大で  $2.9 \mu\text{m}$  の差がみられたものの変形量は一致しており、導入時の変形が排気時に復元したことがわかる。導入圧力とともに変形量も増加するが、その増傾向は圧力が高いほど緩やかになった。

図 2.18 は最終的な変形量を 100%とした場合に 80%の変形が得られるのに要した時間の圧力依存性を示したグラフである。導入時は導入圧力が高いほど変形に要する時間が短くなった。一

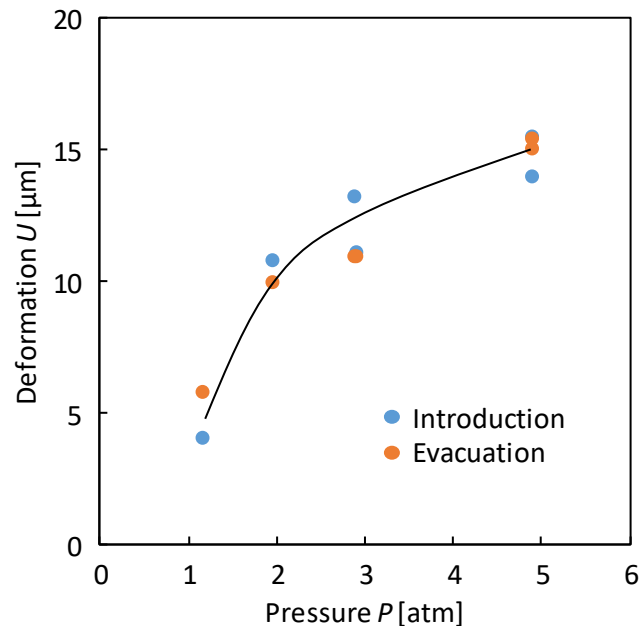


**Figure 2.16** Time change of displacement and its rate a) at  $\text{H}_2$  introduction of 4.9 atm and b) at following evacuation; The displacement at 0 s of  $\text{H}_2$  introduction was set to 0.

方、排気時は導入圧力に依存せず、一定の時間で変形した。

## 2.5. 均一格子膨張条件下での静解析による変形量の検討

図 2.11 のモデルを用いて、2.2 節で行った変形量予測の有限要素解析を行った。ただし、パラジウム箔を固定するためのエポキシ樹脂突起部分は省略し、水素貯蔵合金とエポキシ樹脂とは



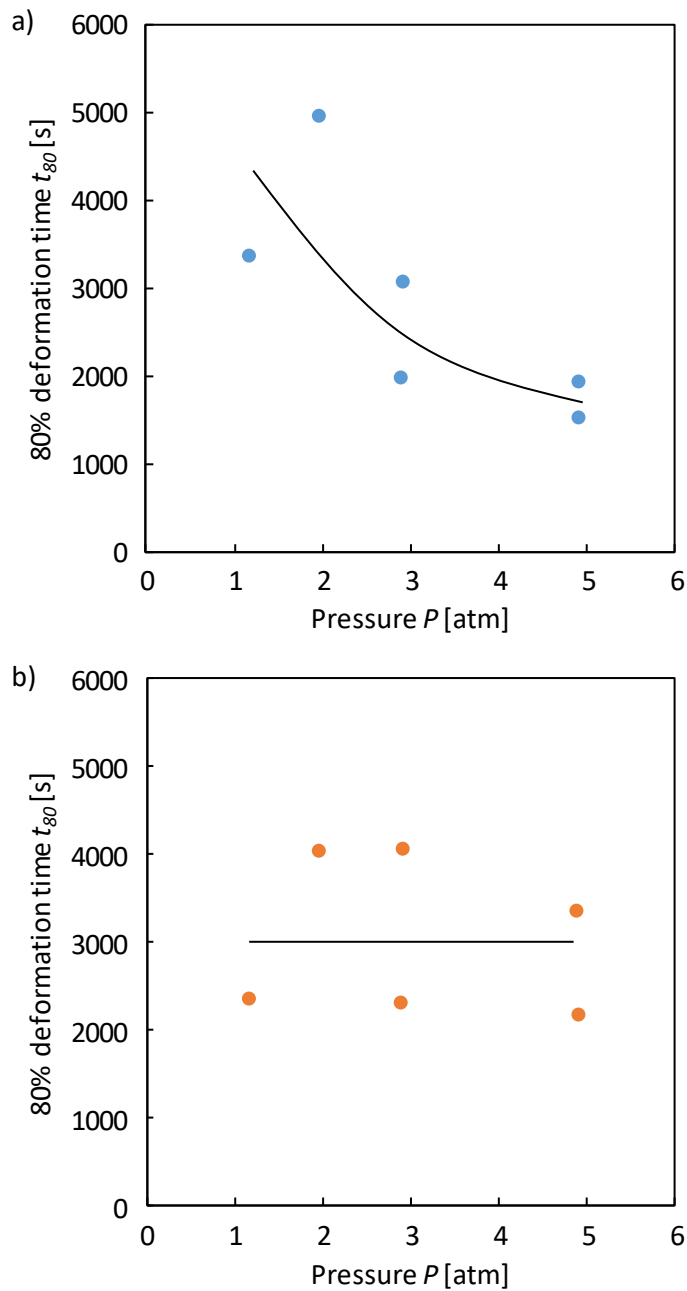
**Figure 2.17** Dependence of deformation on  $H_2$  pressure introduced; Deformation amount increased with pressure.

固着していると仮定した。パラジウム[8]にはヤング率  $E = 121$  [GPa]、ポアソン比  $\nu = 0.39$  [-]、エポキシ樹脂[9]には  $E = 3.80$  [GPa]、 $\nu = 0.25$  [-]の物性値を入力した。パラジウム箔の線膨張率は1.15%とした（補足A）。その結果、予想される変形量は  $122 \mu\text{m}$  であった。

実験から得られた変形量は最大で導入圧力  $4.9 \text{ atm}$  における  $15.5 \mu\text{m}$  であり、有限要素解析結果の12.7%しか得られなかった。実験値が解析値を大きく下回った原因は、応力によって水素貯蔵合金の水素吸収量が低下したためである。水素貯蔵合金中に応力が生じると、圧縮下では水素吸収量が減少し、引張下では逆に増加することが Wriedt ら[10]の研究により知られている。カプセル型アクチュエータ中のPd箔は、水素吸収時の膨張によりカプセルを変形させるため、水素貯蔵合金中には大きな圧縮応力が生じる。そのため、無応力状態で水素下に置かれた場合よりも吸収時の平衡水素濃度が小さくなり、結果として膨張率が減少した。したがって、カプセル型アクチュエータの変形挙動を模擬するためには、水素貯蔵合金中に生じる応力の影響を考慮することが必要であると示唆された。

## 2.6. 結言

カプセル型水素貯蔵合金アクチュエータの作製と水素中での変形挙動調査を行った。まず、機械的強度及び変形量の寸法依存性を明らかにするため、有限要素解析を行った。封入した水素気体により内圧を受ける場合、動作物体から反力（外部荷重）を受ける場合、水素貯蔵合金が膨張してカプセルを変形させる場合の3条件を模擬した。その結果、内圧がアクチュエータに及ぼす



**Figure 2.18** Dependence of Time when deformation ratio reached 80% on pressure a) at  $H_2$  introduction and b) at evacuation

影響は小さく、無視できることがわかった。さらに、カプセル内径が増加し、カプセル厚さが減少するほど許容可能な外部荷重は減少する一方で、水素貯蔵合金の膨張によるアクチュエータの変形量は増加することが明らかとなった。

その後、水素貯蔵合金箔とカプセルの材料としてそれぞれパラジウム、エポキシ樹脂を用いてカプセル型水素貯蔵合金アクチュエータを作製した。カプセル内に水素を導入することにより、



鉛直方向に収縮し、減圧することで復元することが確かめられた。導入する水素圧力を増加させると変形量は増加し、応答時間が減少した。一方、真空排気時には導入圧力に依存しなかった。4.9 atm の水素を導入した時に得られた変形量は 15.5  $\mu\text{m}$  であり、無応力下で得られた水素貯蔵合金の膨張率を境界条件として与えた有限要素解析結果から予想される変形量の 12.7%であった。これは、合金中に生じる圧縮応力により膨張率が無応力下の場合よりも低下しているためであり、アクチュエータの挙動を評価するためには応力の影響を考慮することが重要であると示唆された。

**参考文献**

- [1] 本城貴充, 矢部洋正, 礫石真吾, 内田晴久, 西義武, “LaNi<sub>x</sub> 水素吸蔵合金薄膜のアクチュエータ特性に対する組成依存性,” 日本金属学会誌, **67** [4], pp. 145-148 (2003).
- [2] 香川明男, 大貝猛, 水本将之, 水素吸蔵合金アクチュエータ, 特許第 4734638 号, 2011-05-13.
- [3] M. Mizumoto, T. Ohgai and A. Kagawa, Development of actuator utilizing hydrogen storage alloys, *In Next-Generation Actuators Leading Breakthroughs*, T. Higuchi, K. Suzumori, S. Tadokoro (Eds.), Springer-Verlag (2010).
- [4] 齋藤寛之, “AlH<sub>3</sub> の実用水素貯蔵材利用を目指した高圧研究,” 高圧力の科学と技術, **20** [2], pp. 166-174 (2010).
- [5] M.R. Louthan, Jr., G.R. Gaskey, Jr., J.A. Donovan and D.E. Rawl, Jr., “Hydrogen embrittlement of metals,” *Materials Science and Engineering*, **10**, pp. 357-368 (1972).
- [6] American Society for Metals, *Metals Handbook, 9th Edition, Vol. 2*, ASM International (1989).
- [7] Editorial Committee of Aluminum Handbook, *Aluminum Handbook, 2nd ed.*, The Japan Institute of Light Metals (1982).
- [8] Z. Sauli, V. Retnasamy, S. Tanisellam, W.M.W. Norhaimi, M.H.A. Aziz and M.N. Hashim, “Effect of copper FAB impact on palladium bond pad,” *Proceedings of 2012 10th IEEE International Conference on Semiconductor Electronics*, pp. 316-319 (2012).
- [9] K.C. Radford, “The mechanical properties of an epoxy resin with a second phase dispersion,” *Journal of Materials Science*, **6** [10], pp. 1286-1291 (1971).
- [10] H.A. Wriedt and R.A. Oriani, “Effect of tensile and compressive elastic stress on equilibrium hydrogen solubility in a solid,” *Acta Metallurgica*, **18** [7], pp. 753-760 (1970).

## 第3章

# 水素貯蔵合金の 水素吸収放出による アクチュエータ特性の評価

カプセル型水素貯蔵合金アクチュエータは、カプセルと水素貯蔵合金箔から成る複合部材であるため、合金単体としての評価が困難である。そこで、パラジウム粉末の水素導入・排気に伴う変形量及び応答速度を調査し、水素貯蔵合金の水素吸収放出特性とアクチュエータ特性の関係性を明らかにした。その結果、変形量が水素吸収量に比例することが分かった。また、反応速度論的考察から変形時の律速過程を明らかにした。これらの結果から水素貯蔵合金アクチュエータのための水素貯蔵合金選定指針を提案した。

### 3.1. 緒言

水素圧の変化によって駆動する水素貯蔵合金アクチュエータが開発されてきた。本アクチュエータは、水素吸収時の水素貯蔵合金の膨張を利用して変形を生み出す。これまでに箔形状の水素貯蔵合金と基板を接合したユニモルフ型水素貯蔵合金アクチュエータが提案されてきた。アクチュエータに用いる水素貯蔵合金にはパラジウム合金や  $\text{LaNi}_5$  が用いられている。水素貯蔵合金の水素吸収に伴う自己崩壊の防止や水素供給時間短縮化のため、水素貯蔵合金は箔形状で用いられている。

水素貯蔵合金アクチュエータは水素貯蔵合金の水素吸収・放出によって駆動するため、合金固有の水素吸収特性に大きく左右される。使用環境・要求特性に応じた合金選定を可能にするためにも、水素吸収特性と機械的特性の関係を明らかにすることが重要である。しかしながら、前章で作製したカプセル型アクチュエータやユニモルフ型アクチュエータは複合部材であるため、合金単体の特性評価が難しく、これまでに物性と関連させた研究は行われていない。

本章では、水素貯蔵合金粉末を用いて合金単体のアクチュエータ特性を評価する。パラジウム粉末をシリンダ内に封入し、水素圧の変化に伴う変位を測定した。変形量の圧力依存性、応答速度の 2 点に着目し、水素貯蔵合金の水素吸収放出特性とアクチュエータ特性との関係性を明らかにした。最後に、アクチュエータに用いる水素貯蔵合金の選定指針を提案した。

### 3.2. パラジウムの水素吸収特性

パラジウムの水素吸収能は、古くから他の貴金属元素とともに調査されてきた[1]。水素選択透過性と表面での水素反応性が高いことから、水素分離膜や高純度水素発生装置、水素触媒として利用されている[2-5]。

パラジウムの PCT (Pressure-Composition-Temperature) 曲線 (水素放出時) [6]を図 3.1 に示す。 $\alpha$ 相の濃度上限界と $\beta$ 相の濃度下限界は  $20^\circ\text{C}$  の時、それぞれ  $n_H=0.008$ 、 $0.607$  であり、この中間の濃度では $\alpha$ 相と $\beta$ 相が共存している。プラトー圧は  $8 \times 10^{-3} \text{ atm}$  である。吸収時と放出時ではヒステリシスが存在し[7]、吸収時のプラトー圧は  $25^\circ\text{C}$  で  $2.6 \times 10^{-2} \text{ atm}$  [8-10]である。

パラジウムは fcc 構造をしており、水素原子は固溶して 8 面体位置の O サイトに入る ( $\alpha$ 相)。水素化物  $\text{PdH}_x$  ( $\beta$ 相) に相変態しても fcc 構造を保ち、 $\beta$ 相は非化学両論組成を取る。侵入した水素原子によって結晶格子が押し広げられる。図 3.2 に格子体積の水素濃度依存性を示す。格子定数は、水素に対する合金のモル分率  $n_H < 0.75$  [-]の範囲で濃度に比例しており、部分モル体積は  $1.7 \text{ cm}^3/\text{mol}$  [18]となる。D.K. Hsu ら[19]はパラジウムと  $\text{PdH}_{0.66}$  の弾性定数を調査し、水素化物では剛性率と体積弾性率がそれぞれ 10.9、8.052%低下することを明らかにした。

パラジウムは分離膜としても利用されるように、透過性能に優れており、拡散挙動も多々調べられている。岡本ら[20]はパラジウム粒子を用いた水素吸収実験を行い、吸収が進むにつれて律速過程が表面反応から拡散に遷移することを発見した。パラジウム中の水素の拡散係数の濃度依存性を図 3.3 に示す。 $\alpha$ 相では濃度の増加に伴い拡散係数は減少するが、相変態すると一旦増加し、その後再び減少する。

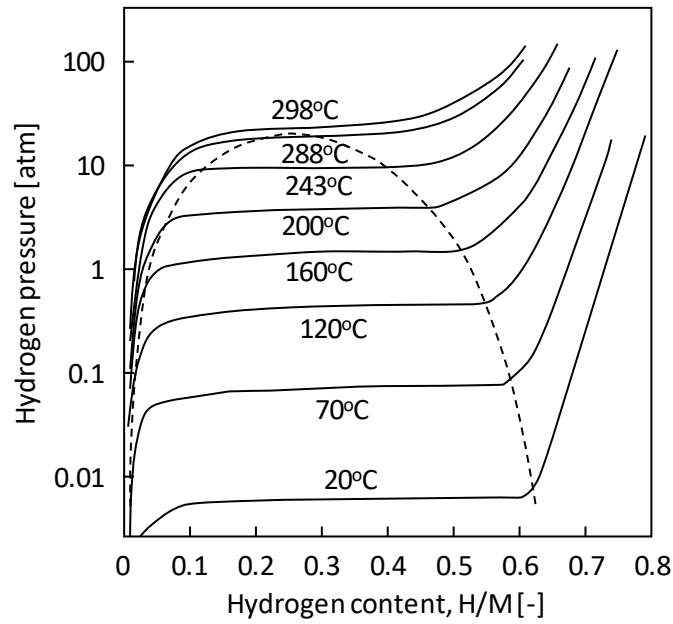


Figure 3.1 PCT diagram of Pd [6].

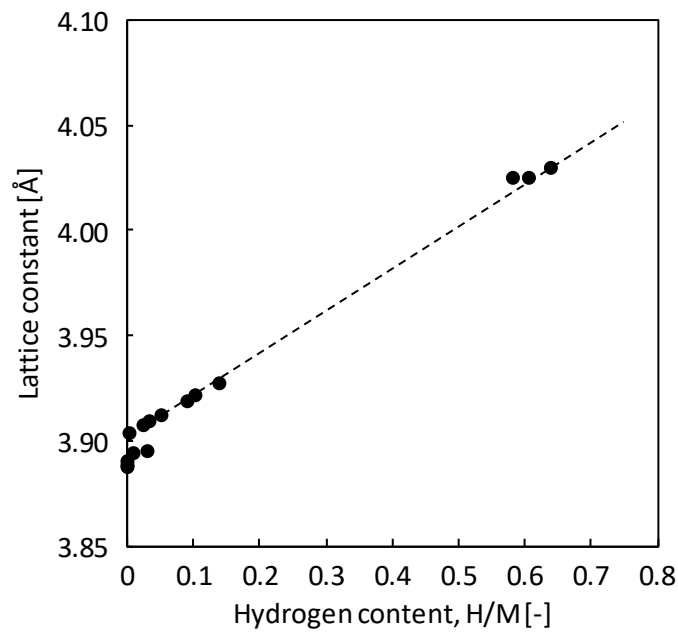
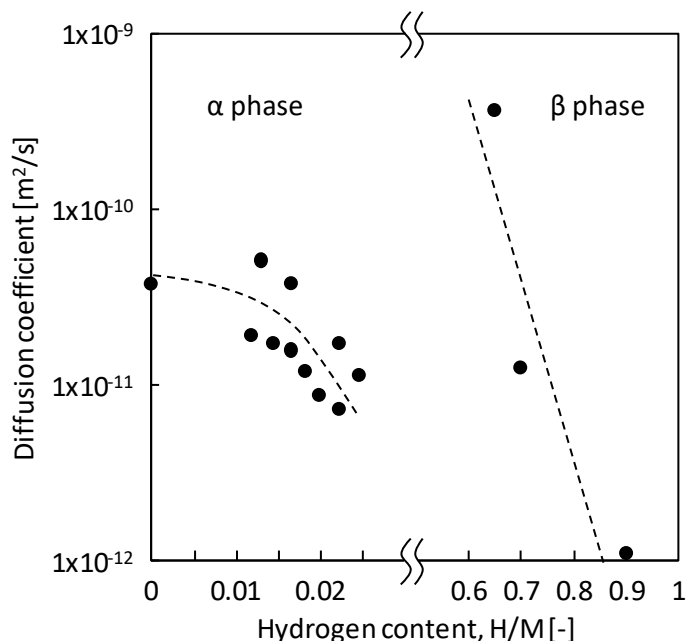


Figure 3.2 Dependence of lattice constant on hydrogen content of Pd [11-17].



**Figure 3.3** Dependence of diffusion coefficient on hydrogen content in  $\alpha$  and  $\beta$  phase at room temperature [21-26].

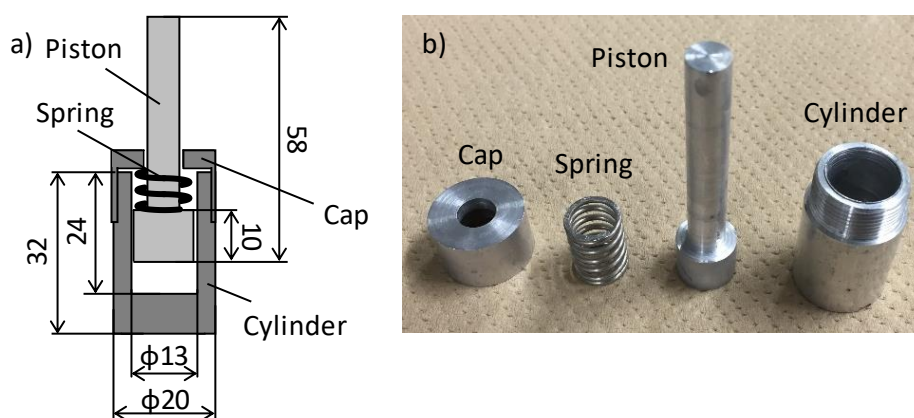
一般的な金属は、水素吸収時に大きな体積増加を生じることで、粉状でも水素吸収・放出に伴い微粉化が進行する[27, 28]。パラジウムの塊においてもき裂が生じ、崩壊することが報告されている[29]が、パラジウムは比較的良好な微粉化耐性を有しており、箔または粒子では微粉化が生じにくい。

### 3.3. 測定容器及び測定方法

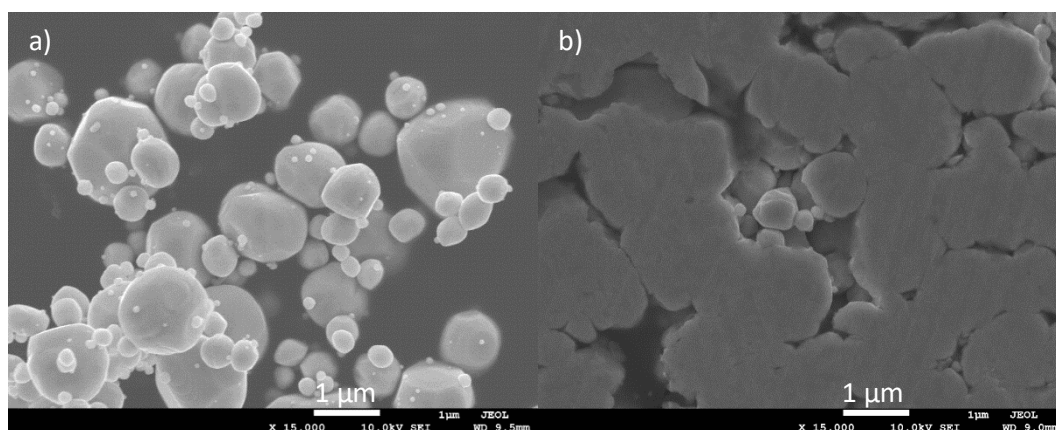
パラジウム粉末（AY-406、田中貴金属工業）1.03 g を内径 13 mm のシリンダ（図 3.4）に入れた。充填高さは 1.44 mm であり、充填率は 45%であった。粉末の上にピストン、復元力を与えるためのバネを乗せ、蓋を閉めた。ピストンとシリンダの公差は 50  $\mu\text{m}$  である。ピストン接触面には潤滑性の向上と粒子の飛散を防ぐために真空グリス（HIVAC-C、信越化学工業）を塗布し、シリンダ底面には気体透過膜をエポキシ系接着剤で固定して通気孔からの粒子飛散を防止した。これを前章で用いた測定装置に設置し、ピストン上部の変位を室温で測定した。測定間隔は 1 秒とした。ただし、応答速度測定の加圧時のみ 0.1 秒間隔とした。活性化処理として、5 atm の水素導入と真空排気を 17 回繰り返した。

初めに、変形量の圧力依存性を調査した。所定圧力までゆっくりと圧力容器内を加圧し、バルブを閉じて変位が一定になるのを待った。変位が一定に達した後さらに加圧する操作を繰り返し、5 atm まで加圧した。その後、加圧時と同様の操作で減圧し、各圧力での変位を測定した。

次に、所定圧力まで急激に圧力を変化させ、変位の経時変化を測定した。V1 バルブ（図 2.14）



**Figure 3.4** a) Schematic and b) picture of sample container to measure displacement of HSA powder.



**Figure 3.5** SEM images of palladium particles a) before and b) after experiment; The surface of sample deformed plastically after experiment. The particle size distribution was measured using the inlying particles with non-plastic deformation.

を開放した後、一定の水素圧力で保持した。この際、粉末の飛散が生じないことを確認した。

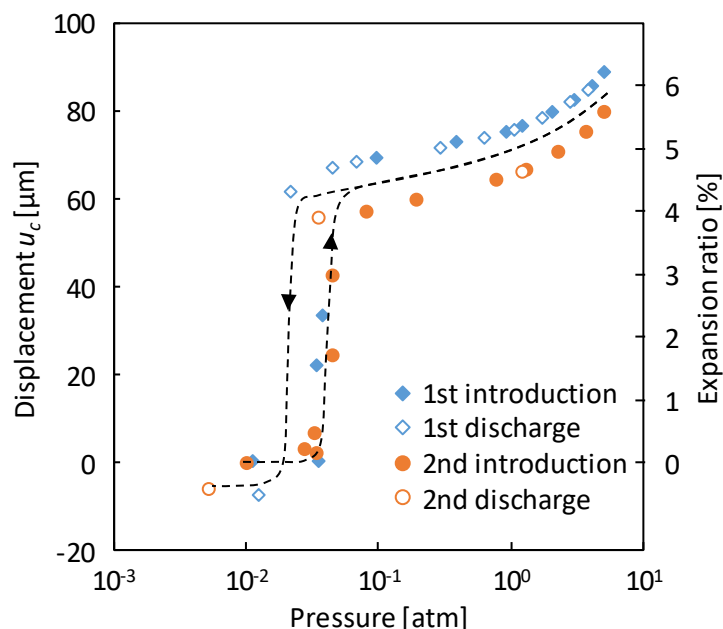
図 3.5 に測定前後での粉末の SEM 画像を示す。粒子形状はほぼ球形であり、測定後には表面近傍の粒子が一部塑性変形していた。粒度分布測定には、画像処理ソフト Image J を用い、粒子の投影面積から粒径を求めた。用いた粒子は試験前後でそれぞれ 680 個、628 個である。ピーク粒径は 30-40 nm (測定前)、70-80 nm (測定後) と大きな変化はなく、粒度分布にも差異はみられなかった。また、1 μm 以上の粒子は全体の個数の 5% に満たないが、実体積の 70% を占めることがわかった。

### 3.4. 実験結果

#### 3.4.1. 変形量の圧力依存性

変位量の圧力依存性を図 3.6 に示す。青色が 1 回目の加圧減圧時、橙色が 2 回目の加圧減圧時の変形量を示す。各測定回での加圧前の変位を  $0 \mu\text{m}$  とした。0.01 atm から加圧していくと、圧力が増加するにつれて変位も単調に増加した。0.032 atm まで変位は  $1 \mu\text{m}$  以下であったが、0.032-0.045 atm で変位が急激に増加した。その後は、傾きが緩やかになり、圧力に比例して増加した。変位を初期高さで除した体積膨張率は、4.9 atm で 6.18% ( $89.0 \mu\text{m}$ ) であった。一方、4.9 atm から減圧した際の変位曲線は 0.68 atm まで加圧時の曲線と重なった。さらに圧力が低下すると、0.012-0.021 atm で変位が大きく減少した。変位が急激に変化する圧力は加圧時の方が減圧時よりも高く、ヒステリシスが観察された。さらに減圧すると変位は初期高さを下回って負となった。2 回目の測定でも同様の傾向を示したが、0.081 atm 以上の変位は 1 回目よりも約  $10 \mu\text{m}$  小さい結果となった。したがって本測定方法では、 $10 \mu\text{m}$  程度の誤差が生じることが確認された。同様に、減圧時に変位が負となる現象も誤差である。相変態時に粒子の再配置が生じ、回数毎の誤差が大きくなった。

変位-圧力曲線は PCT 曲線と一致し、膨張量は水素吸収量に比例することが確認された。吸収時と放出時のプラトー圧はそれぞれ  $2.6 \times 10^{-2} \text{ atm}$  ( $25^\circ\text{C}$ ) [8]、 $8 \times 10^{-3} \text{ atm}$  ( $20^\circ\text{C}$ ) [6] と報告されており、変位が急激に変化した圧力と一致する。水素濃度に比例して格子定数が増加することを図 3.2 に示したが、 $\text{PdH}_x$  の体積膨張率は、11.3% ( $n_H = 0.64$ ) [16] であり、本実験から得られた膨



**Figure 3.6** Dependence of displacement of palladium powder on pressure; Displacement drastically increased at the plateau pressure of the PCT curve and vice versa.



張率は格子の体積膨張率より小さかった。これは、粒子の膨張が空隙によって緩和されたためである。

### 3.4.2. 水素圧力変化時の応答速度

水素 1-3 atm 導入時における a) 変形率と圧力、b) 変形率の経時変化の傾きから求めた変形速度、及び c) 変形率が 50%または 80%に達するのに要した時間を図 3.7 に示す。ここで、変形率は水素導入開始時の変位を 0%、導入後 1000 秒後の変位を 100%として最終的な変位までの割合として定義した。1 atm 導入時には、圧力の増加に数秒遅れて変位が増加し始めた。17.0 秒で最大値に達し、この時の変形率は 106%であった。その後は緩やかに減少した。これは、水素吸収時の発熱によって上昇した温度が低下した際の熱収縮に起因する。変形率の傾きから求めた変形速度は水素導入後から徐々に増加し、4.5 秒後に 23.5%/s で最大に達した後、減少に転じた。導入直後の段階では、①圧力依存性がみられないこと、②LaNi<sub>5</sub>でも同様に圧力増加に数秒遅れて変位が増加したこと（補足 B）から、変形速度が最大に達した時間は試料容器内の圧力上昇に要した時間である。他の圧力においても同様の傾向がみられた。導入圧力が増加するにつれて変形時間は減少した。ただし、3 atm での測定時には測定間隔を 1 秒としたため、誤差が大きくなっている。

排気時は導入時と異なり、変形に数時間を要した。図 3.8 に 1-3 atm で放置した後、排気した際の変形率と変形速度、変形時間を示す。ただし、変形率は排気開始時を 0%とし、40000 秒後の変位を 100%とした。減圧を開始すると変位は急激に減少した。1 atm では 500 秒で変形率は 25%に達し、その後は緩やかに減少した。3500-4500 秒で変形速度が一時的に増加した後、再度緩やかになった。10000 秒後の変位は 1.6 μm であり、10 万秒後ではさらに減少して 0.5 μm であった。その結果、変位速度には排気開始から 4 秒後と 4000-4500 秒後の 2 つのピークがみられた。他の圧力においても同様の傾向がみられ、50%及び 80%の変形に要する時間は初期圧力に依存しなかった（図 3.8c）。

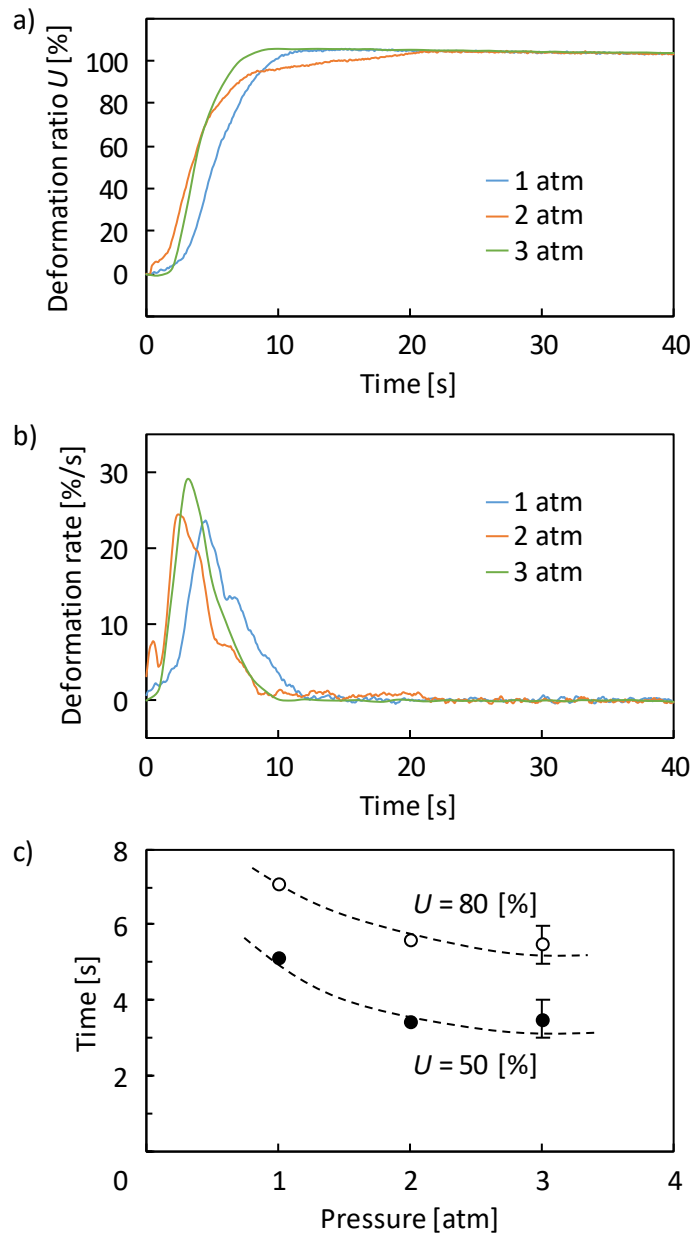
## 3.5. 変形の律速過程に関する速度論的考察

### 3.5.1. 水素貯蔵合金の速度論 [20, 30]

アクチュエータの応答速度は実用上不可欠なパラメータであり、水素貯蔵合金アクチュエータにおいてもその反応機構と律速過程を明らかにすることが重要である。体積変化時の力学場の伝播は水素原子の移動に対して十分に速いとみなせるので、応答速度は水素貯蔵合金中の水素の移動に依存する。水素貯蔵合金中への水素吸収過程は以下の 4 つに分類することができる。

- (1) 水素分子の吸脱着から水素貯蔵合金中に取り込まれるまでの表面反応
- (2) 水素化物中の拡散
- (3) 固溶体－水素化物間での相転移
- (4) 固溶体中での拡散

放出時においては吸収時の逆の過程を辿る。

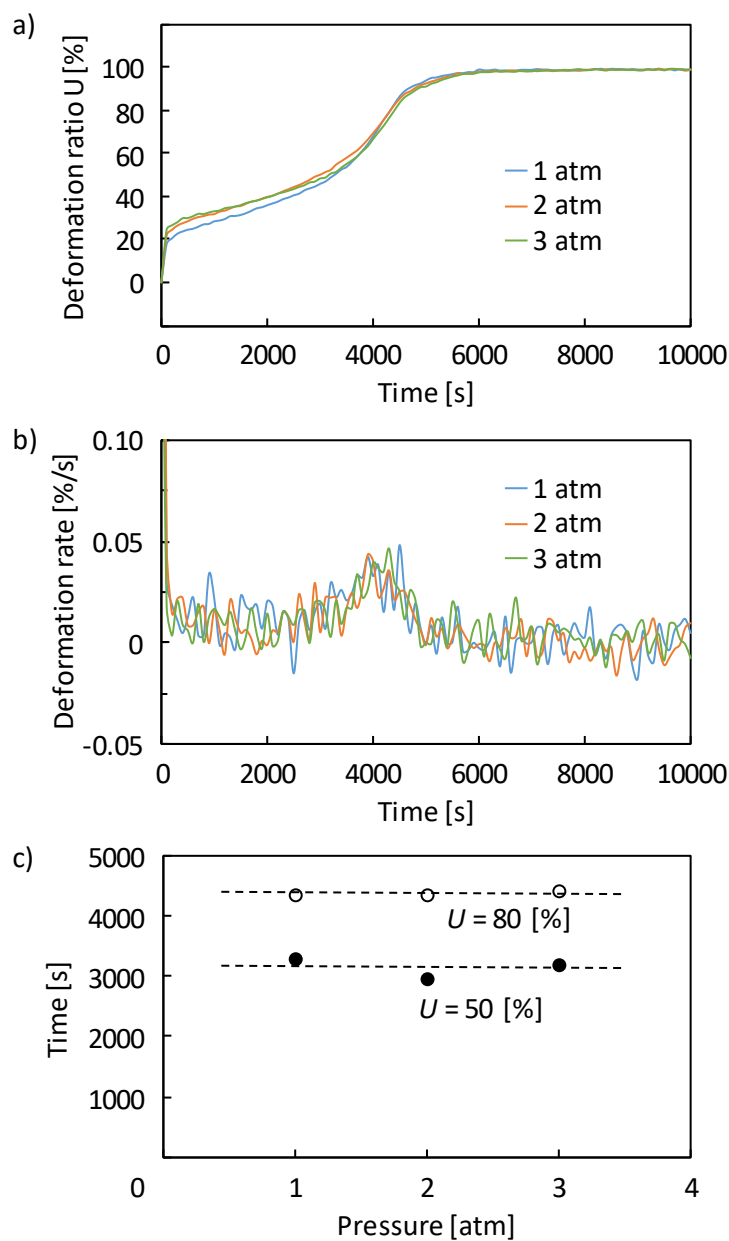


**Figure 3.7** Response rate of palladium powder at introduction; a) Time change of deformation ratio, b) that of deformation rate and c) pressure dependence of time to reach 50 and 80% deformation.

水素吸収時に上記の各過程が律速する場合の反応率  $R$  と時間  $t$  の関係は以下の様に考えられる。表面反応が律速している場合には常に一定の水素が流入・流出するから、水素吸収量は時間に比例して増大する。つまり、吸収量  $W$  は

$$W = K_1 t \dots (3.1)$$

で表せる。ここで、 $K$  は定数である。水素貯蔵合金粒子が球だと仮定すると、反応率  $R$  を用いて



**Figure 3.8** Response rate of palladium powder at evacuation; a) Time change of deformation ratio, b) that of deformation rate and c) pressure dependence of time to reach 50 and 80% deformation.

$$1 - (1 - R)^{1/3} = K_1 t \dots (3.2)$$

となる。

拡散が律速過程となる場合には、Fick の法則より放物線則が成り立つ。つまり、水素化物の厚さを  $X$  として、

$$W \propto X = (K_3 t)^{1/2} \dots (3.3)$$

式 3.2 と同様に粒子の内部に向かって反応が進行する場合、式 3.3 は式 3.4 と表せる。

$$1 - (1 - R)^{1/3} = (K_5 t)^{1/2} \dots (3.4)$$

ただし、上記の考察は固溶体及び水素化物の密度が一定であると仮定している。水素化物への相変態は水素原子の供給に依存するため、拡散律速とみなすことができ、式 3.4 が適用できる。

式 3.2、式 3.4 の両辺に対数を取ると、

$$\ln\{1 - (1 - R)^{1/3}\} = n \ln t + \ln K \dots (3.5)$$

となる。したがって、 $\log\{1-(1-R)^{1/3}\}$ と $\log t$ をプロットしたグラフの傾きから、律速過程を決定することができる。  $n = 1$  の時は表面反応律速、  $n = 1/2$  の時は拡散律速となる。

### 3.5.2. 変形の律速過程の解明

3.4.2 項より、変形量－圧力曲線は PCT 曲線と良い一致を示し、体積膨張率が水素吸収量に比例することから、変形率と反応率  $R$  は等しいとみなすことができる。そこで、実験結果に対して前項の速度論を適用する。

水素導入時の測定結果に対して縦軸に  $\log\{1-(1-U)^{1/3}\}$ 、横軸に時間の対数を取ったグラフを図 3.9 に示す。ただし、水素気体が粒子表面に到達するのに要する遅れ時間を考慮し、最大変形速度に達する時刻を  $t' = 0$  [s] とし、  $U < 80$  [%] の範囲でプロットした。その結果、  $U \leq 35$  [%] で傾き  $n = 1/2$  で一定となったことから、拡散過程が律速となっていることがわかった。  $U < 35$  [%] の場合には、  $n < 1/2$  であった。時間とともに傾きが増加していくことから、水素貯蔵合金表面での水素供給に時間を要していたことがわかる。岡本ら[20]は、水素吸収速度に対して同様の考察を行い、水素吸収時は反応率 30-40 % で表面反応律速から拡散律速に移移すると報告している。し

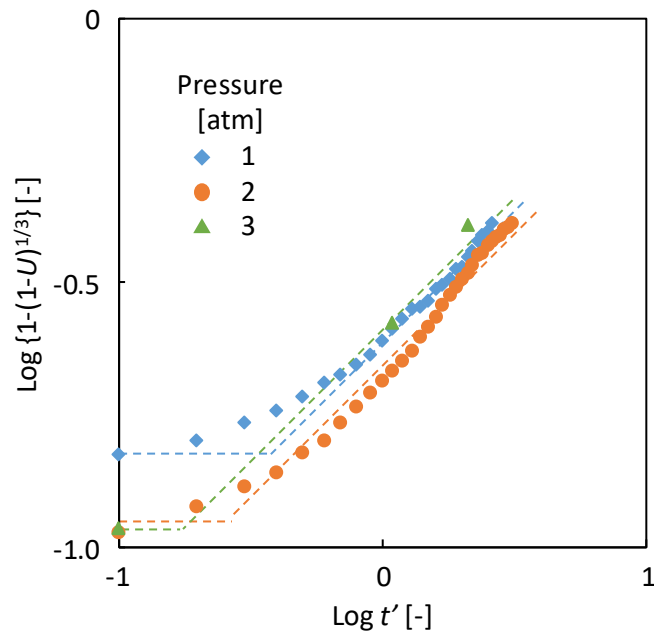


Figure 3.9 Relationship between reaction rate and reaction time of palladium at H<sub>2</sub> introduction.

たがって、変形初期には表面状態や水素気体輸送に依存し、その後拡散律速へと遷移することが確かめられた。

放出時には、排気開始後 100 秒までに 20%変位が減少した。これは $\beta$ 相中で常圧からプラトー圧まで圧力を減少させた際の変形量に相当しており (図 3.6)、 $\beta$ 相中の水素が相変態下限界濃度まで減少したためである。この後、速度が緩やかになり、表面反応が律速過程になった。排気時の粒子表面は $\alpha$ 相になっているため、粒子表面での平衡水素圧力はパラジウムのプラトー圧である 0.008 atm と同等かそれ以下である。したがって、粒子周囲との圧力差は 0.008 atm 以下であり、ポテンシャル差が小さいために表面での水素脱離過程が反応律速になった。Ward ら[31]や Bucur ら[32]も脱離反応が放出時の律速過程となることを理論的考察から導いており、本実験結果と一致する。

### 3.6. 水素貯蔵合金アクチュエータに向けた材料選定指針

水素貯蔵合金アクチュエータの駆動特性を決定する水素貯蔵合金の水素吸収放出特性は組成によって大きく異なり、使用環境、要求特性に応じた材料選定が必要である。パラジウム粉末と  $\text{LaNi}_5$  粉末 (補足 B) での変形速度測定結果から、水素貯蔵合金アクチュエータに用いる際の水素貯蔵合金の選定指針が明らかになった。最も考慮すべき特性はプラトー圧であり、変形量のみならず、応答速度にも影響を及ぼす。また、その他に結晶力学的に決定される水素吸収時の膨張率や初回使用時の特性を決める活性化特性、耐久性を決める微粉化耐性を考慮する必要がある。

#### (1) プラトー圧

水素圧を変化させた際に得られる変形量は、PCT 曲線と同様の傾向を示し、水素吸収量に比例することが確認された。プラトー圧前後で変位が大きく変化するため、プラトー圧以上の加圧とそれ以下の減圧を繰り返すことにより、パラジウムでは 5%、 $\text{LaNi}_5$  では 15%の変形が得られる。常圧、25°C で使用する際、パラジウムのプラトー圧は 0.01-0.03 atm [8]であり、繰返し運動、特に排気時には高度な減圧が必要となる。一方、 $\text{LaNi}_5$  のプラトー圧は 1.3-3 atm であり、常圧以上に加圧することで繰返し運動が可能となる。プラトー圧を跨がない範囲で圧力を変化させた時は数%の変形量に留まるため、効率的でない。

応答速度は、プラトー圧と駆動圧との差が大きいほど向上する。圧力差が十分に大きい場合には、拡散に律速される。一方で、圧力差が小さい場合には、表面反応が律速過程となり、応答時間が大幅に増加する。したがって、水素の導入、放出時共に高い応答速度が必要な場合には、駆動圧幅を広く設定し、プラトー圧が駆動圧の中間に位置する水素貯蔵合金を選ぶことが重要である。逆に、片方向のみ高速な応答が必要な場合または 1-way 駆動時には、待機圧力に近いプラトー圧をもつ合金を選定する。

プラトー圧は、熱力学的に van't Hoff の式 (式 1.2) で表すことができる。エントロピー項の大部分は水素気体の消失 (生成) に寄与するため、組成に依らず標準状態における水素気体のエントロピー (-131 J/mol/K [33]) に近い値をとる。したがって反応エンタルピーからプラトー圧

の検討をつけることができ、例えば常温常圧付近にプラトー圧を持つ組成は-39 kJ/mol 程度の反応エンタルピーを持つ。

パラジウムと  $\text{LaNi}_5$  は平坦な相変態圧を有するが、共晶域においても水素濃度に対して平衡圧力が増加する組成も存在する。これは、水素化物の生成時に析出したり非化学両論的な合金組成をとることに起因しており、パラジウムも合金化することで平衡圧力-濃度曲線に傾斜が表れる。水素貯蔵合金は相変態時に水素化物量に応じて変形量が増加する。本研究で用いた両組成では、プラトー圧前後で変位が急激に変化するため、変形量を調整することが困難である。プラトー圧が傾斜を有する水素貯蔵合金を用いることで、プラトー圧の範囲内で線形に変位を制御することが可能である。

## (2) 膨張率

水素吸収時の水素貯蔵合金の膨張率はアクチュエータの変形量を決定する。特に相変態時に水素吸収量が増大するため、相変態前後での体積は大きい方が好ましい。固溶時の膨張は水素吸収量に比例し、組成に依らずほぼ一定の値 ( $2.6 \times 10^{-3} \text{ nm}^3/\text{水素原子}$ ) を示す[34]。そのため、水素吸収前の格子体積が小さいほど膨張率は高くなる。fcc 構造を持つパラジウム合金の場合、 $\beta$ 相への相変態後も面心構造であり、膨張量は  $n_H=0.75$  まで水素濃度に比例する[35]。化学両論組成を示す  $\text{LaNi}_5$  水素化物でも共晶組織となることで濃度に比例して増加する。

一方で、膨張率が大きいほど、吸収・放出過程での平衡圧力のヒステリシスが大きくなる。また、サイクルを繰り返した時の微粉化が生じやすくなる。水素吸収時のプラトー圧は、放出時よりも高くなり、このヒステリシスが大きくなるほど水素導入時と排気時に必要な駆動圧力差が大きくなるため、効率が低下する。ヒステリシスは主として水素化物生成時の膨張により生じる応力やそれを緩和するための転位、塑性変形に起因する[36]。さらに、脆性を示す金属は膨張時に自己崩壊を起こし、微粉化する。特に水素貯蔵合金をバルクや箔形状で用いる場合、微粉化によって水素貯蔵合金の膨張を外部に伝えられなくなる恐れがあるため、用いる際の形状に注意する。

膨張率は水素貯蔵合金の形状、結晶状態（結晶粒径、アスペクト比）、空隙率によっても変化する。パラジウムの格子膨張率は 11.3% ( $n_H=0.64$ ) [16] であるが、本実験で 4.9 atm 導入した場合の体積膨張率の場合は 6.18% であった。さらに、厚さ 40  $\mu\text{m}$  の箔形状での線膨張率は 1.150% (補足 A) となり、粉末で測定した体積膨張率よりもさらに減少する。このように、膨張率は組成から一義的に決定することはできない。しかしながら、水素貯蔵合金粉末を用いた本実験では、パラジウムと  $\text{LaNi}_5$  のいずれにおいても格子膨張率の 50-60% にあたる体積膨張率が得られており、同様の試料形状を用いることで組成間での相対的な膨張率を見積もることができる。

## (3) 表面の耐被毒性

水素貯蔵合金アクチュエータの耐環境性として表面の水素反応性は重要な指標となる。水素貯蔵合金に使用される合金には活性が高い元素が多いため、表面被膜や吸着した水素以外の分

子によって水素の吸着が阻害され、最悪の場合水素が吸収できなくなる。例えば、バナジウム系合金は大気に暴露すると容易に酸化膜を形成し、常温常圧で吸収が困難となる[27]。

表面反応が無視できるほど速い時、アクチュエータの限界応答速度を決定するのは拡散速度である。したがって、水素貯蔵合金の表面反応速度を十分に高めて拡散律速とし、物性値である拡散係数から材料選定を行うことが望ましい。表面反応速度は水素貯蔵合金表面の状態によって左右される。反応速度が低下する原因として、表面に気体分子が吸着し水素の吸着サイトが塞がれることや、酸化等によって被膜を形成することが挙げられる。表面積比を増加させ、表面での水素のかい離を促進するためにパラジウムや白金といった触媒粒子を被覆することで表面反応速度を向上させることができる[37]。

これらの指針には、膨張率と微粉化耐性、ヒステリシスの様にトレードオフの関係を示すものもあり、用途に応じた最適化が必要となる。さらに、実用面では合金の価格も重要となる。パラジウムやランタンは希少金属であり高価である。水素貯蔵やヒートポンプのための安価な元素を用いた低価格の水素貯蔵合金も開発されているが、これらの用途では水素化物生成時の膨張を抑制するように開発されるため、水素貯蔵合金アクチュエータの用途として必ずしも向かない。高い水素反応性と大きな膨張率を有しつつ微粉化・ヒステリシスを小さくできるようなアクチュエータ用水素貯蔵合金が求められる。

### 3.7. 結言

パラジウム粉末の水素導入・排気に伴う変形量及び応答速度を調査し、水素貯蔵合金の水素吸収放出特性とアクチュエータ特性の関係性を明らかにした。その結果、変形量の圧力依存性は水素吸収量の圧力依存性と一致し、変形量が水素吸収量に比例することが分かった。また、水素導入時には導入水素圧が高いほど変形速度も大きくなった。変形初期には表面状態や水素気体輸送に依存し、その後拡散律速へと遷移することが確かめられた。一方で、排気時には導入時よりも変形に長時間を要し、パラジウム粒子表面での平衡水素圧力と周囲の圧力との差が小さいために表面反応律速となった。これらの結果から水素貯蔵合金アクチュエータのための水素貯蔵合金選定指針を提案した。

## 参考文献

- [1] T. Graham, "On the Absorption and dialytic separation of gases by colloid septa," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, **156**, pp. 399-439 (1866).
- [2] 酒井譲, 渡邊泰之, 太田健一郎, 神谷信行, 森賢也, "パラジウムの水素吸蔵特性に及ぼす冷間加工の影響," *材料*, **46** [5], pp. 532-538 (1997).
- [3] 西村憲治, 三宅晃司, "パラジウムの水素拡散に及ぼす転位の影響," *材料*, **65** [2], pp. 148-153 (2016).
- [4] S. Hara, A. Caravella, M. Ishitsuka, H. Suda, M. Mukaida, K. Haraya, E. Shimano and T. Tsuji, "Hydrogen diffusion coefficient and mobility in palladium as a function of equilibrium pressure evaluated by permeation measurement," *Journal of Membrane Science*, **421-422**, pp. 355-360 (2012).
- [5] 有賀哲也, "パラジウムによる水素吸収と水素化反応," *表面科学*, **27** [6], pp. 341-347 (2006).
- [6] H. Frieske and E. Wicke, "Magnetic susceptibility and equilibrium diagram of PdH<sub>n</sub>," *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie*, **77** [1], pp. 48-52 (1973).
- [7] N.A. Scholtus and W.K. Hall, "Hysteresis in the palladium-hydrogen system," *The Journal of Chemical Physics*, **39** [4], pp. 868-870 (1963).
- [8] B. Baranowski, F.A. Lewis, W.D. McFall, S. Filipek and T.C. Witherspoon, "A study of the palladium-platinum-hydrogen system over a wide range of hydrogen pressures," *Proceedings of the Royal Society A*, **386**, pp. 309-332 (1983).
- [9] E. Wicke and G.H. Nernst, "Zustandsdiagramm und thermodynamisches Verhalten der Systeme Pd/H<sub>2</sub> und Pd/D<sub>2</sub> bei normalen Temperaturen; H/D-Trenneffekte," *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie*, **68** [3], pp. 224-235 (1964).
- [10] D. Artman, J.F. Lynch and T.B. Flanagan, "Absorption of hydrogen by vanadium-palladium alloys," *Journal of the Less-Common Metals*, **45** [2], pp. 215-228 (1976).
- [11] A. Måland and T.B. Flanagan, "Lattice constants and thermodynamic parameters of the hydrogen-platinum-palladium and deuterium-platinum-palladium systems," *The Journal of Physical Chemistry*, **68** [8], pp. 1419-1426 (1964).
- [12] H.W. King and F.D. Manchester, "A low-temperature X-ray diffraction study of Pd and some Pd-H alloys," *Journal of Physics F: Metal Physics*, **8** [1], pp. 15-26 (1978).
- [13] C.N. Rao and K.K. Rao, "Effect of temperature on the lattice parameters of some silver-palladium alloys," *Canadian Journal of Physics*, **42** [7], pp. 1336-1342 (1964).
- [14] R.J. Wolf, M.W. Lee and R.C. Davis, "Pressure-composition isotherms for palladium hydride," *Physical Review B*, **48** [17], pp. 12415-12418 (1993).



- [15] E. Wicke, H. Brodowski and H. Züchner, Hydrogen in palladium and palladium alloys, *In: Hydrogen in Metals II*, G. Alefeld, J. Völkl (Eds.), Springer Berlin Heidelberg (1978).
- [16] Y.P. Khodyrev, R.V. Baranova, R.M. Imamov and S.A. Semiletov, "Structure and composition of the phases formed when nickel and palladium are sputtered in hydrogen," *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy*, **14**, pp. 1645-1648 (1978).
- [17] J.E. Schirber and B. Morosin, "Lattice constants of  $\beta$ -PdH<sub>x</sub> and  $\beta$ -PdD<sub>x</sub> with x near 1.0," *Physical Review B*, **12** [1], pp. 117-118 (1975).
- [18] W.S. Zhang, Z.L. Zhang and X.W. Zhang, "Effects of self-induced stress in tubular membranes during hydrogen diffusion," *Journal of Alloys and Compounds*, **336** [1-2], pp. 170-175 (2002).
- [19] D.K. Hsu and R.G. Leisure, "Elastic constants of palladium and  $\beta$ -phase palladium hydride between 4 and 300 K," *Physical Review B*, **20** [4], pp. 1339-1344 (1979).
- [20] 岡本貢, 萩原善次, "水素吸収金属と水素との反応の速度論的研究," 日本金属学会誌, **44** [10], pp. 1111-1121 (1980).
- [21] Y. Fukai and H. Sugimoto, "Diffusion of hydrogen in metals," *Advances in Physics*, **34** [2], pp. 263-326 (1985).
- [22] Y. Sakamoto, X.Q. Tong and F.A. Lewis, "Effects of non-fickian uphill components of permeation flux on estimations of hydrogen diffusion coefficients in the Pd/H system," *Scripta Metallurgica et Materialia*, **25** [7], pp. 1629-1634 (1991).
- [23] X.Q. Tong, K. Kandasamy and F.A. Lewis, "Influences of lattice strain gradients on hydrogen permeation through palladium membranes containing hydrogen contents in  $\alpha$ ,  $\alpha+\beta$  and  $\beta$  phase concentration ranges," *Scripta Metallurgica et Materialia*, **24** [10], pp. 1923-1928 (1999).
- [24] S. Majorowski and B. Baranowski, "Diffusion coefficients of hydrogen and deuterium in highly concentrated palladium hydride and deuteride phases," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **43** [12], pp. 1119-1127 (1982).
- [25] M.M. Beg and D.K. Ross, "The quasielastic scattering of cold neutrons from the beta phase of palladium hydride," *Journal of Physics C: Solid State Physics*, **3** [12], pp. 2487-2500 (1970).
- [26] E.F.W. Seymour, R.M. Cotts and W.D. Williams, "NMR measurement of hydrogen diffusion in  $\beta$ -palladium hydride," *Physical Review Letter*, **35** [3], pp. 165-167 (1975).
- [27] A. Kagawa, "Absorption of hydrogen by vanadium-titanium alloys," *Reports of the Faculty of Engineering, Nagasaki University*, **25** [45], pp. 233-239 (1995).
- [28] 松下政裕, 門出政則, 光武雄一, "水素吸蔵合金の粒子崩壊による充填状態の変化に関する研究," 日本機械学会論文集 (B編), **78** [10], pp. 140-151 (2012).
- [29] 丁泳鐘, 酒井讓, "水素吸蔵-放出サイクル下の Pd における損傷と水素貯蔵性能の劣化挙

- 動,” 材料, **50** [9], pp. 999-1006 (2001).
- [30] A. Khawam and D.R. Flanagan, “Solid-state kinetic models: Basics and mathematical fundamentals,” *The Journal of Physical Chemistry B*, **110** [35], pp. 17315-17328 (2006).
- [31] T.L. Ward and T. Dao, “Model of hydrogen permeation behavior in palladium membranes,” *Journal of Membrane Science*, **153** [2], pp. 211-231 (1999).
- [32] R.V. Bucur, V. Mecea and E. Indrea, “The mechanism of hydrogen sorption by thin palladium layers I. Desorption,” *Journal of the Less-Common Metals*, **49**, pp. 147-158 (1976).
- [33] P.W. Atkins, 物理化学（上）第6版, 千原秀明, 中村亘男訳, 東京化学同人 (2001).
- [34] 深井有, 田中一英, 内田裕久, 水素と金属 次世代への材料学, 内田老鶴圃 (1998).
- [35] B. Baranowski, S. Majchrzak and T.B. Flanagan, “The volume increase of fcc metals and alloys due to interstitial hydrogen over a wide range of hydrogen contents,” *Journal of Physics F: Metal Physics*, **1**, pp. 258-261 (1971).
- [36] H.K. Birnbaum, M.L. Grossbeck and M. Amano, “Hydride precipitation in Nb and some properties of NbH,” *Journal of the Less-Common Metals*, **49**, pp. 357-370 (1976).
- [37] 及川奨, 内田晴久, 西義武, “LaNi<sub>x</sub> 水素吸蔵合金を蒸着した高強度 CFRP 基板の水素化誘起曲げ運動と Pd 触媒の効果,” 日本金属学会誌, **71** [9], pp. 747-750 (2007).

## 第4章

# 応力下における水素貯蔵合金中の 水素拡散モデルの構築<sup>1)</sup>

水素貯蔵合金アクチュエータの変形を律速する水素貯蔵合金中の水素拡散挙動は、水素吸収時の格子膨張によって生じる応力の影響を受ける。さらに、水素吸収量の増加に伴って拡散係数が変化することがわかっている。そこで、応力と拡散係数の濃度依存性を考慮した水素拡散モデルを提案し、拡散解析と構造解析を連成した有限要素解析を行った。実験結果との比較から、応力効果と拡散係数の濃度依存性を考慮したモデルの方が、フィックの拡散モデルよりも実験結果をより反映しており、その傾向は濃度が上昇するほど顕著になることが明らかになった。

---

1) 本章は以下の論文に基づく。

K. Goto et al., "Effect of diffusion coefficient variation on interrelation between hydrogen diffusion and induced internal stress in hydrogen storage alloys," *Journal of Alloys and Compounds*, **691**, pp. 705-712 (2017).

#### 4.1. 緒言

水素貯蔵合金アクチュエータの静的な運動特性（変形完了後の変形量や発生力）は、水素貯蔵合金の水素吸収量とアクチュエータを構成する材料の機械的強度から決定される。一方で、応答速度は水素貯蔵合金の水素拡散に依存する。したがって、水素貯蔵合金アクチュエータの運動特性を把握するために水素貯蔵合金中での拡散挙動に関する知見が重要となる。

拡散流束は化学ポテンシャル勾配によって生じる[1]。水素原子が合金中に侵入する時、格子膨張によって高い内部応力が生じるため、その応力が拡散流束に及ぼす影響を加味しなければならない。固体中での応力の影響を考慮すると、流束が濃度勾配に比例するとしたフィックの法則は、熱力学に基づいて式 4.1 に書き換えられる。

$$J = -D\nabla C_H + \frac{DC_H V_H}{RT} \nabla \sigma_h \dots (4.1)$$

ここで、 $J$  は水素の流束、 $D$  は水素貯蔵合金中での水素拡散係数、 $C_H$  は水素モル濃度、 $V_H$  は合金中での水素の部分モル体積、 $R$  は気体定数、 $T$  は温度、 $\sigma_h$  は静水圧である。 $\sigma_h$  は 3 つの主応力の平均値として表される。

$$\sigma_h = \frac{1}{3} (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3) \dots (4.2)$$

金属中での水素の応力誘起拡散（SID: Stress Induced Diffusion）は、多くの研究で実験的[2-11]かつ解析的[12-17]に調査されている。Wriedt ら[2]や Bockris ら[3]は、それぞれ  $\text{Pd}_{75}\text{Ag}_{25}$  と鋼に荷重を加えた際の水素吸収量と透過度を調べ、応力によってこれらの値が変化することを示した。Lewis ら[4-6]や Baranowski [7]、Kandasamy ら[8-10]は、 $\text{Pd}_{81}\text{Pt}_{19}$  円筒膜中で水素濃度勾配に逆らって流束が発生する現象を発見し、この現象が合金の格子膨張によって生じる応力に起因していることを明らかにした。パラジウム、 $\text{Pd}_{77}\text{Ag}_{23}$  で作られた円筒膜内外の水素透過においても同様の現象が見つかっている[18-20]。

格子膨張により生じる応力が拡散に及ぼす効果を数値解析によって評価した先行研究[12-17]では、水素の拡散係数を定数として解析しているが、水素貯蔵合金中では水素濃度が低い場合でも定数とみなすことが難しい。これは、水素の活量係数が 1 から大きく偏差するためである。Dudek [21]は  $\text{Pd}_{81}\text{Pt}_{19}$  合金中での拡散係数  $D$  の水素濃度依存性を調査した。30.19 kPa の水素圧（水素/金属原子比  $n_H = 1.13$  [mol%]に相当）では  $D = 8.0 \times 10^{-12}$  [m<sup>2</sup>/s]であったのに対し、70.45 kPa ( $n_H = 2.05$  [mol%]) では  $D = 6.3 \times 10^{-12}$  [m<sup>2</sup>/s]に低下することを明らかにした。拡散係数を定数として扱うことで、拡散解析により得られる水素進展挙動には大きな誤差が生じることが予想される。特に、水素貯蔵合金アクチュエータのように多量の水素を吸収する条件では、その誤差が顕著となる。

本章では、応力下での水素貯蔵合金中の水素拡散モデルを提案し、拡散係数を水素濃度に依存した変数として扱うことの必要性を示す。このために、応力と濃度変化に伴う拡散係数変化が水素拡散挙動に及ぼす影響を、有限要素解析を用いて評価した。水素原子による格子膨張を加味するために、拡散-構造連成解析を行った（図 4.1）。相変態が生じない希薄水素濃度での水素拡散

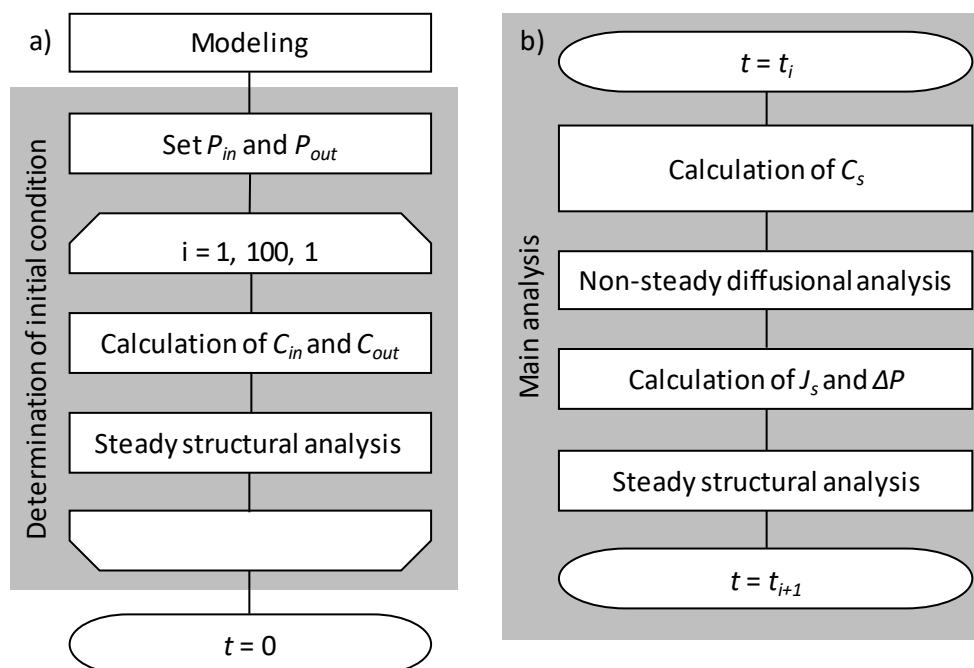


Figure 4.1 Flowchart of FEM analysis: a) determination of initial condition and b) main analysis.

を模擬し、拡散係数を濃度に依存して変化させた。

#### 4.2. 応力を加味した拡散方程式の有限要素式化[22]

化学ポテンシャル $\mu_H$ は、濃度と応力を加味することで式 4.3 で表せる。

$$\mu_H = \mu_H^0 + RT \ln a_H - V_H \sigma_h \dots (4.3)$$

ここで、 $a_H$ は水素原子の活量であり、 $n_H$ とその活量係数 $\gamma_n$ を用いて $a_H = \gamma_n n_H$ と表される。流束は化学ポテンシャル勾配に比例し、式 4.4 に式 4.3 を代入することで、式 4.5 が得られる。

$$J = -\alpha \nabla \mu_H \dots (4.4)$$

$$J = -\alpha \left\{ \frac{RT}{a_H} \nabla a_H - V_H \nabla \sigma_h \right\} \dots (4.5)$$

濃度が低い場合には、 $\gamma_n = 1$  とみなすことができる。さらに $\sigma_h = 0$ の場合、式 4.5 はフィックの拡散方程式と一致する。つまり、

$$J = -\alpha \frac{RT}{n_H} \nabla n_H = -D \nabla C_H \dots (4.6)$$

したがって、定数 $\alpha$ は下式で表される。

$$\alpha = \frac{D n_H}{RT} \frac{dC_H}{dn_H} \dots (4.7)$$

式 4.7 を式 4.5 に代入することで、

$$\begin{aligned}
J &= -D \frac{1}{\gamma_n} \frac{dC_H}{dn_H} \nabla a_H + \frac{Dn_H V_H}{RT} \frac{dC_H}{dn_H} \nabla \sigma_h \\
&= -D \frac{dC_H}{dn_H} \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_H}{\partial \ln n_H}\right) \nabla n_H + \frac{Dn_H V_H}{RT} \frac{dC_H}{dn_H} \nabla \sigma_h \dots (4.8)
\end{aligned}$$

が得られる。ここで、

$$\frac{dC_H}{dn_H} \nabla n_H = \nabla C_H \dots (4.9)$$

であるから、式 4.8 は  $\gamma_n = 1$  の時、式 4.1 となる。

式 4.1 に重み関数  $w^T$  を乗じ、変分定理を用いると式 4.10 が得られる。

$$\int_V \left\{ w^T \dot{C}_H - w^T \nabla \cdot (D \nabla C_H) + w^T \nabla \cdot \left( \frac{D C_H V_H}{RT} \nabla \sigma_h \right) \right\} dV = 0 \dots (4.10)$$

再び変分定理を用いると、

$$\begin{aligned}
&\int_V \left\{ w^T \dot{C}_H + \nabla w^T \cdot (D \nabla C_H) - \nabla w^T \cdot \left( \frac{D C_H V_H}{RT} \nabla \sigma_h \right) \right\} dV - \int_S \left\{ w^T (D \nabla C_H) - w^T \left( \frac{D C_H V_H}{RT} \nabla \sigma_h \right) \right\} \cdot n dS \\
&= 0 \dots (4.11)
\end{aligned}$$

表面流束は式 4.12 で定義され、式 4.13 が得られる。

$$\left( -D \nabla C_H + \frac{D C_H V_H}{RT} \nabla \sigma_h \right) \cdot n = J_S \dots (4.12)$$

$$\int_V \left\{ w^T \dot{C}_H + \nabla w^T \cdot (D \nabla C_H) - \nabla w^T \cdot \left( \frac{D C_H V_H}{RT} \nabla \sigma_h \right) \right\} dV + \int_S w^T J_S dS = 0 \dots (4.13)$$

濃度  $C_H$ 、静水圧  $\sigma_h$ 、及び重み関数  $w^T$  を形状関数  $[N]$  とその微分形  $[B]$  で空間的に離散化すると、

$$\begin{aligned}
C_H &= [N] \{C_H\}, \nabla C_H = [B] \{C_H\}, \dot{C}_H = [N] \{\dot{C}_H\}, w^T = \{w^T\} [N^T], \nabla w^T = \{w^T\} [B^T], \nabla \sigma \\
&= [B] \{\sigma\} \dots (4.14)
\end{aligned}$$

となり、式 4.13 は式 4.15 となる。

$$\begin{aligned}
&\int_V \left\{ \{w^T\} [N^T] [N] \{\dot{C}_H\} + \{w^T\} [B^T] D [B] \{C_H\} - \{w^T\} [B^T] \frac{D V_H}{RT} [B] \{\sigma_h\} [N] \{C_H\} \right\} dV \\
&+ \int_S \{w^T\} [N^T] J_S dS = 0 \dots (4.15)
\end{aligned}$$

重み関数は任意であるので、

$$[M] \{\dot{C}_H\} + ([K_1] + [K_2]) \{C_H\} = \{F\} \dots (4.16)$$

となる。ここで、各マトリクス及びベクトルは、

$$[M] = \int_V [N^T] [N] dV \dots (4.17)$$

$$[K_1] = \int_V [B^T] D [B] dV \dots (4.18)$$

$$[K_2] = - \int_V [B^T] \frac{DV_H}{RT} [B] \{\sigma_n\} [N] dV \dots (4.19)$$

$$\{F\} = - \int_S [N^T] J_S dS \dots (4.20)$$

で表される。次に、時間についても離散化を行う。後退差分法を用いて濃度を式 4.21 のように表す。

$$\{C_{H,n+1}\} = \{C_n\} + \Delta t \{\dot{C}_{H,n+1}\}, \Delta t = t_{n+1} - t_n \dots (4.21)$$

式 4.21 を式 4.16 に代入することにより、式 4.22 が得られる。

$$[M] \left( \frac{1}{\Delta t} \{C_{H,n+1}\} - \{C_{H,n}\} \right) + [K_1] \{C_{H,n+1}\} + [K_2] \{C_{H,n+1}\} + \{F_{n+1}\} = 0 \dots (4.22)$$

時間ステップ  $\Delta t$  を十分に小さく取り、式 4.22 の第 3 項と第 4 項を 1 ステップ前の値で近似する。つまり、 $\{F_{n+1}\} = \{F_n\}$ 、 $[K_2] \{C_{H,n+1}\} = [K_2] \{C_{H,n}\}$  として、

$$\left\{ \frac{1}{\Delta t} [M] + [K_1] \right\} \{C_{H,n+1}\} = \left( \frac{1}{\Delta t} [M] - [K_2] \right) \{C_{H,n}\} + \{F_n\} \dots (4.23)$$

したがって、式 4.1 は空間的、時間的に離散化され、有限要素式に置き換えられた。

### 4.3. 水素貯蔵合金円筒内の平衡時における濃度と応力分布[23]

円筒の対称性を考慮すると、応力のつり合いより式 4.24 が得られる。

$$\frac{\partial \sigma_r}{\partial r} + \frac{\sigma_r - \sigma_\theta}{r} = 0 \dots (4.24)$$

円筒座標系で、 $r$  は円筒半径、 $\sigma_r$  と  $\sigma_\theta$  はそれぞれ  $r$ 、 $\theta$  方向の応力である。垂直ひずみ  $\varepsilon_r$ 、 $\varepsilon_\theta$ 、 $\varepsilon_z$  とせん断ひずみ  $\gamma_{r\theta}$ 、 $\gamma_{rz}$ 、 $\gamma_{\theta z}$  は、 $r$  と  $z$  方向の変位  $u_r$ 、 $u_z$  を用いると、

$$\varepsilon_r = \frac{\partial u_r}{\partial r} \dots (4.25)$$

$$\varepsilon_\theta = \frac{u_r}{r} \dots (4.26)$$

$$\varepsilon_z = \frac{\partial u_z}{\partial z} = k \dots (4.27)$$

$$\gamma_{r\theta} = \gamma_{rz} = \gamma_{\theta z} = 0 \dots (4.28)$$

で表される。固溶した水素原子によって等方的な格子膨張が生じる場合、応力-ひずみ関係は式 4.29-4.31 で表され、

$$\varepsilon_r = \frac{1}{E} \{ \sigma_r - \nu(\sigma_\theta + \sigma_z) \} + \beta n_H \dots (4.29)$$

$$\varepsilon_\theta = \frac{1}{E} \{ \sigma_\theta - \nu(\sigma_r + \sigma_z) \} + \beta n_H \dots (4.30)$$

$$\varepsilon_z = \frac{1}{E} \{ \sigma_z - \nu(\sigma_r + \sigma_\theta) \} + \beta n_H \dots (4.31)$$

ここで、 $E$  はヤング率、 $\nu$  はポアソン比、 $\beta$  は線膨張率である。式 4.25-4.31 から式 4.32-4.34 が得られる。

$$\sigma_r = \frac{Ev}{(1+\nu)} \left( \frac{du_r}{dr} + \frac{\nu}{1-2\nu} e \right) - \frac{E}{1-2\nu} \beta n_H \dots (4.32)$$

$$\sigma_\theta = \frac{Ev}{(1+\nu)} \left( \frac{u_r}{r} + \frac{\nu}{1-2\nu} e \right) - \frac{E}{1-2\nu} \beta n_H \dots (4.33)$$

$$\sigma_z = \frac{Ev}{(1+\nu)} \left( k + \frac{\nu}{1-2\nu} e \right) - \frac{E}{1-2\nu} \beta n_H \dots (4.34)$$

ここで、 $e = \varepsilon_\theta + \varepsilon_\theta + \varepsilon_z$  である。式 4.32-4.34 を式 4.24 に代入することで、式 4.35 が得られる。

$$\frac{d^2 u_r}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{du_r}{dr} - \frac{u_r}{r^2} - \frac{1+\nu}{1-\nu} \beta \frac{dn_H}{dr} = 0 \dots (4.35)$$

式 4.35 は 2 次微分方程式であり、方程式の解は式 4.36 で表される。

$$u_r = \frac{1+\nu\beta}{1-\nu} \int_{r_{in}}^r n_H r dr + C_1 r + \frac{C_2}{r} \dots (4.36)$$

したがって、 $r$  方向の応力は式 4.32 から求められる。

$$\sigma_r = \frac{Ev}{(1+\nu)} \left( -\frac{1+\nu\beta}{1-\nu} \int_{r_{in}}^r n_H r dr + \frac{C_1}{1-2\nu} - \frac{C_2}{r^2} - \frac{\nu}{1-2\nu} k \right) \dots (4.37)$$

円筒表面での  $\sigma_r$  は、円筒周囲の圧力と等しくなる。そのため境界条件として式 4.38、4.39 を与えると、積分定数  $C_1$  と  $C_2$  はそれぞれ式 4.40、4.41 で表せる。

$$\sigma_r = P_{in} \quad (r = r_{in}) \dots (4.38)$$

$$\sigma_r = P_{out} \quad (r = r_{out}) \dots (4.39)$$

$$C_1 = \frac{(1+\nu)(1-2\nu)}{1-\nu} \frac{\beta}{r_{out}^2 - r_{in}^2} \int_{r_{in}}^{r_{out}} n_H r dr - \frac{(1+\nu)(1-2\nu)}{E} \frac{P_{in} r_{in}^2 - P_{out} r_{out}^2}{r_{out}^2 - r_{in}^2} - \nu k \dots (4.40)$$

$$C_2 = \frac{1+\nu}{1-\nu} \frac{r_{in}^2 \beta}{r_{out}^2 - r_{in}^2} \int_{r_{in}}^{r_{out}} n_H r dr - \frac{1+\nu}{E} \frac{r_{in}^2 r_{out}^2}{r_{out}^2 - r_{in}^2} (P_{in} - P_{out}) \dots (4.41)$$

したがって、

$$\begin{aligned} \sigma_r = \frac{E\beta}{1-\nu} & \left\{ -\frac{1}{r^2} \int_{r_{in}}^r n_H r dr + \frac{r^2 - r_{in}^2}{r^2(r_{out}^2 - r_{in}^2)} \int_{r_{in}}^{r_{out}} n_H r dr \right\} \\ & + \frac{1}{r_{out}^2 - r_{in}^2} \left\{ P_{in} r_{in}^2 - P_{out} r_{out}^2 - \frac{r_{in}^2 r_{out}^2}{r^2} (P_{in} - P_{out}) \right\} \dots (4.42) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sigma_\theta = \frac{E\beta}{1-\nu} & \left\{ \frac{1}{r^2} \int_{r_{in}}^r n_H r dr + \frac{r^2 - r_{in}^2}{r^2(r_{out}^2 - r_{in}^2)} \int_{r_{in}}^{r_{out}} n_H r dr - n_H \right\} \\ & + \frac{1}{r_{out}^2 - r_{in}^2} \left\{ P_{in} r_{in}^2 - P_{out} r_{out}^2 + \frac{r_{in}^2 r_{out}^2}{r^2} (P_{in} - P_{out}) \right\} \dots (4.43) \end{aligned}$$



$$\sigma_z = \frac{E\beta}{1-\nu} \left\{ \frac{2\nu}{r_{out}^2 - r_{in}^2} \int_{r_{in}}^{r_{out}} n_H r dr - n_H \right\} + 2\nu \frac{P_{in} r_{in}^2 - P_{out} r_{out}^2}{r_{out}^2 - r_{in}^2} + Ek \dots (4.44)$$

となる。静水圧 $\sigma_h$ は式4.2で表されるが、円筒対称の場合、主応力の向きは円筒座標と等しくなるので、

$$\begin{aligned} \sigma_h &= \frac{1}{3}(\sigma_r + \sigma_\theta + \sigma_z) \\ &= \frac{2E\beta}{3(1-\nu)} \left( \frac{1+\nu}{r_{out}^2 - r_{in}^2} \int_{r_{in}}^{r_{out}} n_H r dr - n_H \right) + \frac{2(1+\nu)(P_{in} r_{in}^2 - P_{out} r_{out}^2)}{3(r_{out}^2 - r_{in}^2)} + Ek \quad (4.45) \end{aligned}$$

式4.1に式4.45を代入することにより、式4.46が得られる。

$$\begin{aligned} J_r &= -D \left\{ 1 + \frac{2\beta V_H E}{3RT(1-\nu)} C_H \right\} \frac{dn_H}{dr} \\ &= -D \{ 1 + u_\sigma C_H \} \frac{dn_H}{dr} \dots (4.46) \end{aligned}$$

ここで、 $u_\sigma$ は自己応力係数[13]である。

定常状態では $J_r$ は定数であり、表面濃度を $C_H = C_{in}$  ( $r = r_{in}$ )、 $C_H = C_{out}$  ( $r = r_{out}$ )と置くことによって式4.46は式4.47となる。

$$\begin{aligned} &\frac{\beta V_H E (C_H^2 - C_{in}^2) + 3RT(1-\nu)(C_H - C_{in})}{r - r_{in}} \\ &= \frac{\beta V_H E (C_{out}^2 - C_{in}^2) + 3RT(1-\nu)(C_{out} - C_{in})}{r_{out} - r_{in}} \dots (4.47) \end{aligned}$$

表面反応が合金中の拡散と比べて十分に速く、水素貯蔵合金表面で常に平衡に達していると仮定すると、表面では、

$$C_H = C_{H,0} \exp\left(\frac{V_H \sigma_h}{RT}\right) \dots (4.48)$$

が成立する。ここで、 $C_{H,0}$ は無応力下での平衡濃度である。円筒内面と外面の圧力が等しい場合、式4.45と式4.47から表面濃度 $C_H$ が等しくなる。したがって、平衡状態での円筒内の水素濃度と静水圧は場所によらず一定となる。

#### 4.4. 解析方法

濃度が十分に小さい場合、水素吸収時の膨張が小さく、モル濃度 $C_H$ は原子比 $n_H$ に比例するとみなせるので、両者の関係を式4.49と置く。

$$C_H = C_0 n_H \dots (4.49)$$

ここで、 $C_0$ は補正係数であり、水素貯蔵合金の体積の逆数に相当する。拡散係数の水素濃度依存性は、実験値[7, 21]から2次多項式として近似した(式4.50)。

$$D = D_0 \cdot f_x = D_0(1 - 23.1n_H + 186n_H^2) \dots (4.50)$$

解析モデルは内径4.00 mm、厚さ0.50 mm、長さ0.075 mmのPd<sub>81</sub>Pt<sub>19</sub>円筒膜の軸対称2次元モ

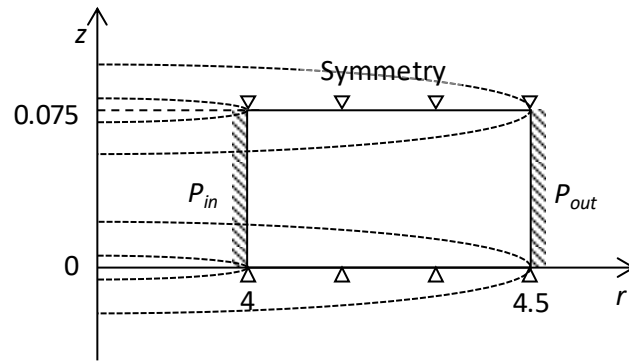


Figure 4.2 Analysis model.

デルである (図 4.2)。用いた物性値を表 4.1 に示す。無限長さの円筒を模擬するために、モデルの両端に対称境界条件を与えた。モデルは、4 節点 4 辺形要素を用いて 1 辺 0.0125 mm でメッシュ分割した。評価は各積分点にて行い、有限要素解析汎用ソフト ANSYS 15.0 を使用した。

Table 4.1 Material properties used in diffusion analysis in cylinder.

$E$ [GPa]	$\nu$ [-]	$D_0$ [m <sup>2</sup> /s]	$V_H$ [cm <sup>3</sup> /mol]	$C_0$ [mol/cm <sup>3</sup> ]	$\beta$ [-]
121 [24]	0.39 [24]	$1.09 \times 10^{-11}$ [7]	1.7 [14]	0.15 [14]	0.11

過去の水素脆化解析[22, 25-28]で用いられている手法に基づき、拡散解析と構造解析をシーケンシャル連成して応力下での水素拡散解析を行った。ユーザーサブルーチン機能を用いて、式 4.23 を ANSYS 15.0 に実装した。解析の流れを図 4.1 に示す。拡散解析では、円筒内外の表面に境界条件として表面濃度を与えた。ここで、円筒表面では表面反応が十分に速く、水素濃度は周囲の水素気体と平衡状態にあると仮定し、表面濃度は式 4.48 から計算した。無応力下での平衡濃度  $n_{H,0}$  は[12]に基づく近似式 (式 4.51) と内外表面での水素圧  $P_{in}$ 、 $P_{out}$  から計算した。

$$n_{H,0} [\text{mol}\%] = \frac{18.2 - \sqrt{333 - 10.3\sqrt{P} [\text{Torr}]}}{5.15} \dots (4.51)$$

1 ステップ前の構造解析から得られた応力分布を各節点に与えて解析した。円筒内側の圧力変化  $\Delta P_{in}$  は式 4.52 によって求めた。

$$\Delta P_{in} = P_{in} - P_0 = \frac{RTS}{2V_t} J_S \Delta t \dots (4.52)$$

ここで、 $S$  は円筒内表面の面積、 $V_t$  は円筒内側の体積、 $J_S$  は内側表面での流束、 $P_0$  は  $t = 0$  [s] における初期圧力である。拡散解析を行った後、構造解析を行った。この際、応力伝播は水素拡散よりも十分に速いと仮定し、定常解析とした。構造解析では式 4.53 の構成式を用いた。

$$\sigma_{ij} = D_{Sij} (\epsilon_{ij} + \delta_{ij} \beta n_H) \dots (4.53)$$

ここで、 $D_S$  は弾性マトリクスの成分であり、 $\delta_{ij}$  はクロネッカーのデルタを示す。つまり、濃度

増加に伴う膨張は対角成分のみに寄与し、等方的に膨張すると仮定した。拡散解析から得られた水素濃度分布を境界条件として各節点に入力し、モデルの上下両端に対称境界条件を加えた。

外側表面の圧力  $P_{out}$  は常に一定とし、円筒内部の圧力  $P_{in}$  の時間変化を評価した。圧力の初期条件として、円筒内外での圧力が等しく、平衡状態にあると仮定し、 $P_{in} = P_{out} = P_0 = 50 \text{ kPa}$  とした。すなわち、円筒内部の濃度勾配及び応力勾配は 0 であり、均一である。初期濃度と初期応力は、式 4.48 の反復により、それぞれ  $1.25 \text{ mol\%}$ 、 $-57.5 \text{ MPa}$  と決定した (図 4.1a)。水素吸収時と放出時を模擬するため、時刻  $t=0$  で外側の圧力を  $80 \text{ kPa}$  または  $30 \text{ kPa}$  に変化させた。時間ステップ  $\Delta t$  は  $t \leq 1000 \text{ [s]}$  の時  $\Delta t = 0.1 \text{ [s]}$ 、 $t > 1000 \text{ [s]}$  の時  $\Delta t = 1 \text{ [s]}$  とした。

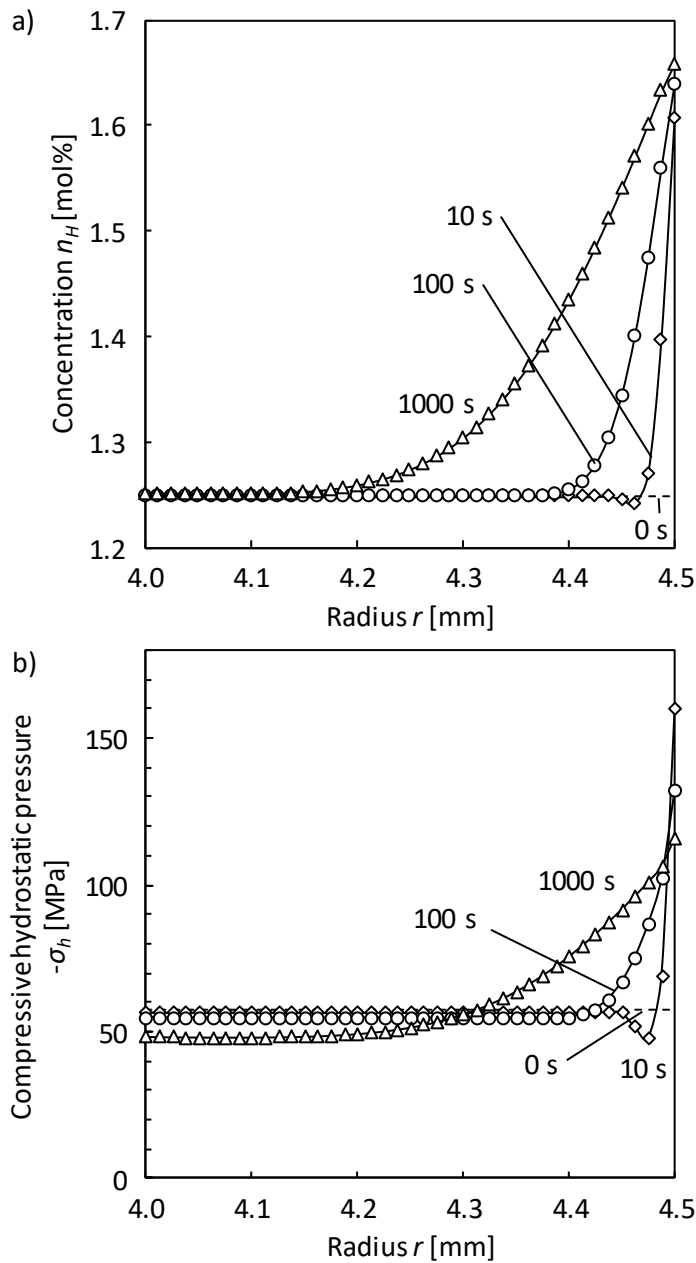
#### 4.5. 解析結果

図 4.3 は、 $P_{in} = 50 \text{ [kPa]}$ 、 $P_{out} = 80 \text{ [kPa]}$  の場合の  $t = 10, 100, 1000 \text{ [s]}$  での水素濃度分布及び応力分布である。 $t = 0 \text{ [s]}$  で  $P_{out}$  が増加したことにより、外表面で水素の化学ポテンシャルが増加した。このため、円筒内へ水素が拡散した。水素濃度が増加したことによって格子膨張が生じ、外表面近傍に大きな圧縮応力が生じた。拡散が進むにつれて応力勾配は減少した。外表面での圧縮応力は小さくなり、時間とともに  $C_H$  は増加し、 $t = 10 \text{ [s]}$  で見られた外表面近傍での濃度の低下は、メッシュが荒かったことによる解析誤差である。

内表面近傍での応力分布と流束分布を図 4.4 に示す。外表面で増加した圧縮応力とバランスを保つために、内側での圧縮応力は減少したため、内側での化学ポテンシャルが低下して円筒内部の水素気体が円筒に固溶し、内表面での水素濃度が増加した。その結果、外表面から内部へ水素が拡散するのと同時に内表面からも内部に向かって拡散流束が生じた。内表面での流束は時間とともに増加したが、 $1000$  秒後では減少に転じた。

内表面での流束  $J_S$  の時間積分に対応する、円筒内側の圧力変化  $\Delta P_{in}$  を実験結果や他の条件での解析結果と比較した。図 4.5a, b はそれぞれ  $\Delta P_{in}$  の時間変化とその変化速度  $dP_{in}/dt$  を示しており、ここで  $dP_{in}/dt$  は  $J_S$  に比例する。 $\Delta P_{in}$  は初期に減少した後、増加に転じた。初期の  $\Delta P_{in}$  の減少は、円筒内側から円筒内部に向かって流束が生じたことを意味している。上述したように、これは円筒内部の応力バランスを取るために、内表面での化学ポテンシャル勾配が低下したためである。拡散係数濃度依存性の有無に関わらず、フィックの拡散モデルでは  $\Delta P_{in}$  の初期低下が表現されなかった。 $\Delta P_{in}$  曲線が増加に転じた後、直線的に増加した。この領域において、SID モデルの  $dP_{in}/dt$  はフィックの拡散モデルを上回っていた。時間の経過とともに、応力勾配項による寄与は減少し、外表面からの濃度勾配項が支配的になっていった[6]。その結果、SID モデルの場合の  $\Delta P_{in}$  曲線はそれぞれの拡散係数のフィック拡散モデルに漸近していった。最終的に、拡散係数を変数とした SID モデルが 4 つのモデルの中で実験結果を最もよく反映していた。しかしながら、実験結果との誤差は大きく、これは解析精度と用いた物性値による誤差であると考えられる。

$P_{out} = 30 \text{ kPa}$  の放出時においては、吸収時と反対の傾向が見られた (図 4.6)。 $P_{out}$  が減少すると内表面から水素が放出され、 $P_{in}$  は増加した。 $\Delta P_{in}$  の最大値は  $t = 1452$  秒で  $0.25 \text{ kPa}$  であった。

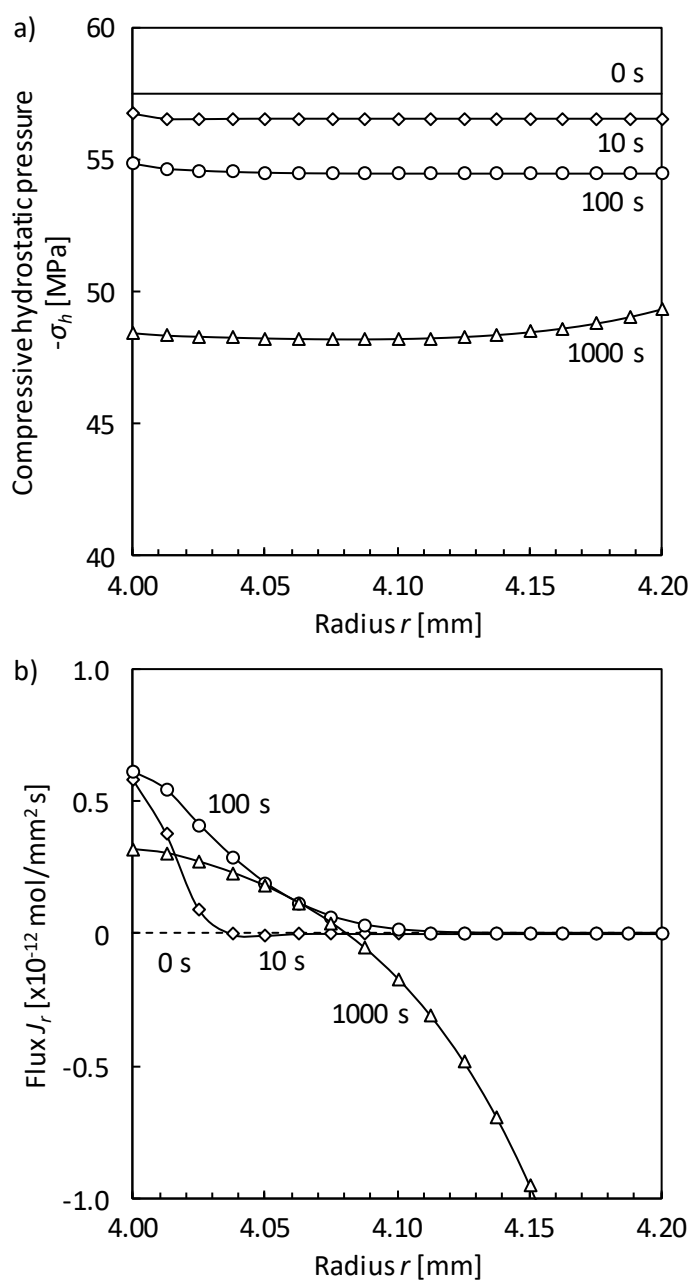


**Figure 4.3** Distribution of a) concentration and b) compressive hydrostatic stress at  $P_{in} = 50$  kPa and  $P_{out} = 80$  kPa.

拡散係数が増える SID モデルが他のモデルよりも実験結果に近かったが、圧力変化の傾きは実験結果よりも小さかった。

#### 4.6. 応力及び拡散係数の濃度依存性が水素拡散に及ぼす影響の考察

応力によって水素の流束が増加するだけでなく、濃度勾配と逆向きの流束が生じることが確



**Figure 4.4** Distributions of a) compressive hydrostatic stress and b) flux near inner surface at  $P_{in} = 50$  kPa and  $P_{out} = 80$  kPa.

かめられた。一方で、水素濃度の増加に伴い拡散係数が低下することにより、低濃度であっても拡散係数一定としたモデルと比較して流束は大きく減少した。これらの影響は、水素貯蔵合金がアクチュエータとして用いられるような高濃度においてより顕著となる。本節では、応力と拡散係数の濃度依存性が拡散に及ぼす影響の度合いについて検討した。

4.3 節で示したように、水素が侵入することで等方的な格子膨張が生じる場合、円筒内の応力

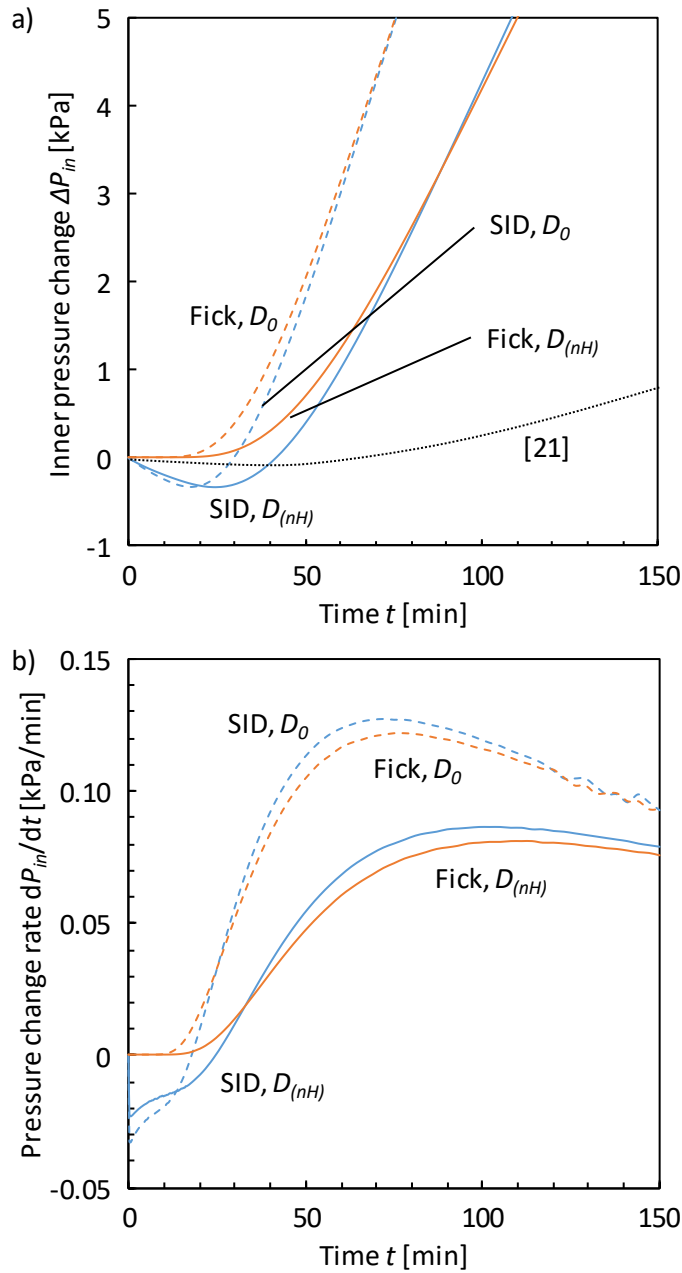


Figure 4.5 a) Inner pressure change and b) pressure change rate at  $P_{in} = 50$  kPa and  $P_{out} = 80$  kPa.

分布は解析的に式 4.46 で表される。式 4.46 を拡散係数一定のフィックの拡散方程式と比較することで、応力と拡散係数の変化が流束に及ぼす影響を表す  $F$  を定義した (式 4.54)。

$$F \equiv \frac{J_r}{J_{r,Fick}} = f_x(1 + u_\sigma C_0 n_H) \dots (4.54)$$

図 4.7 に、 $F$  の水素濃度依存性を示す。濃度勾配が全て同じ場合、拡散係数が増えることにより水素の拡散は抑制される一方で、SID 効果は拡散を促進する。その結果、SID 効果と拡散係

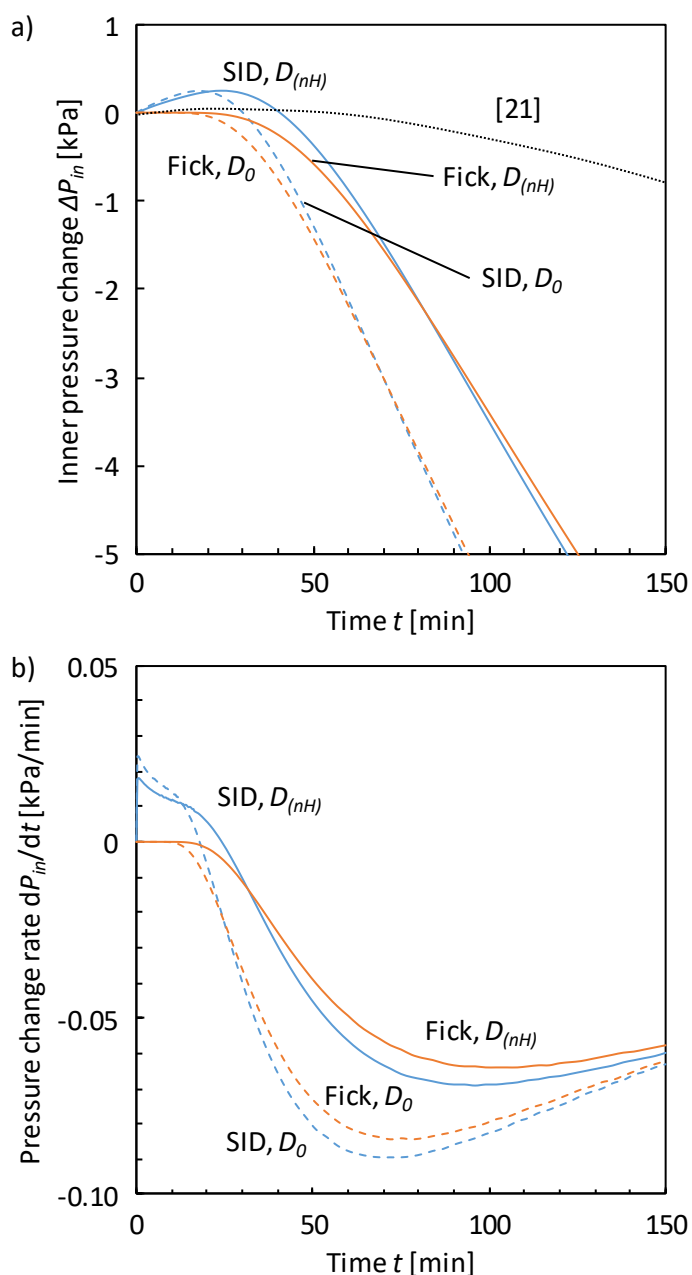


Figure 4.6 a) Inner pressure change and b) pressure change rate at  $P_{in} = 50$  kPa and  $P_{out} = 30$  kPa.

数の濃度依存性を加味したモデルでは、 $F$ は水素濃度の増加とともに減少する。

水素貯蔵合金アクチュエータとして使用する場合、水素圧は 1 atm (= 101.3 kPa) 以上で使用する方が扱いやすい。1 atm、無応力下では、 $Pd_{81}Pt_{19}$ は 2.19 mol%の水素を吸収する。この場合、拡散係数を定数として扱ったモデルと濃度依存変数として扱ったモデルの  $F$ は、それぞれ 1.23 と 0.708 となる。したがって、拡散係数を定数とした場合の流束は、変数とした場合よりも 74.3% 大きくなる。水素貯蔵合金アクチュエータの律速過程は、合金中の水素拡散になると考えられる

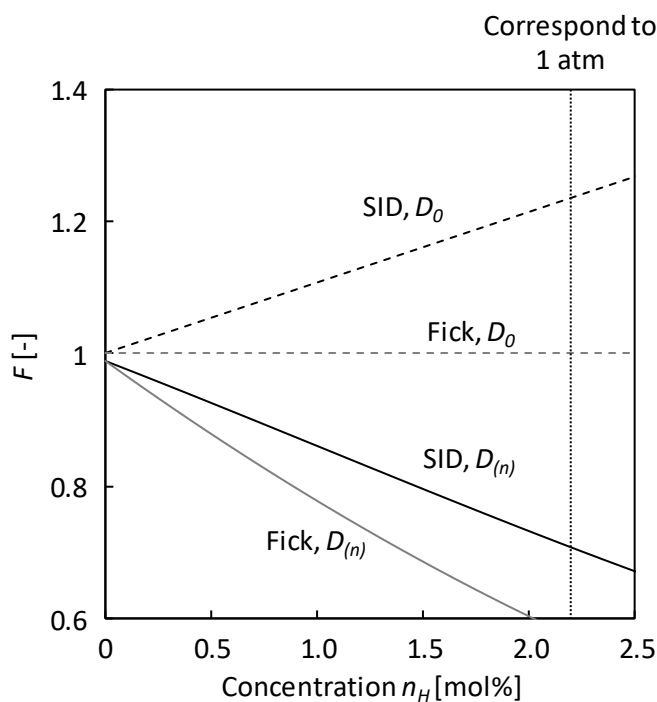


Figure 4.7 Variation of factors with concentration.

ため、拡散係数を変数とするか否かによってアクチュエータの応答速度に大きな誤差が生じる可能性がある。このように、SID 効果に加えて、水素濃度による水素貯蔵合金中の拡散係数低下の影響を考慮することが大切であると確かめられた。

#### 4.7. 結言

拡散係数の濃度依存性と応力が水素拡散に与える影響を有限要素解析により調査した。結果として、濃度勾配とは逆向きの流束が初期に円筒内面で生じることを確認した。これは、水素吸収時と放出時の両過程において観察された。応力効果と拡散係数の変化を加味したモデルでは、フィックの拡散や拡散係数を定数としたモデルよりもより実験結果と一致した。水素貯蔵合金中の水素拡散を模擬するためには、SID 効果に加えて水素濃度に伴う拡散係数の低下を考慮することが重要であることが確かめられた。



## 参考文献

- [1] 笛木和雄, 北澤宏一訳, 固体内の拡散, コロナ社 (1976).
- [2] H.A. Wriedt and R.A. Oriani, "Effect of tensile and compressive elastic stress on equilibrium hydrogen solubility in a solid," *Acta Metallurgica*, **18** [7], pp. 753-760 (1970).
- [3] J.O'M. Bockris, W. Beck, M.A. Genshaw, P.K. Subramanyan and F.S. Williams, "The effect of stress on the chemical potential of hydrogen in iron and steel," *Acta Metallurgica*, **19** [11], pp. 1209-1218 (1971).
- [4] F.A. Lewis, J.P. Magennis, S.G. McKee and P.J.M. Ssebuwufu, "Hydrogen chemical potentials and diffusion coefficients in hydrogen diffusion membranes," *Nature*, **306**, pp. 673-675 (1983).
- [5] F.A. Lewis, B. Baranowski and K. Kandasamy, "Uphill diffusion effects induced by self-stresses during hydrogen diffusion through metallic membranes," *Journal of the Less-Common Metals*, **134** [2], pp. 27-31 (1987).
- [6] F.A. Lewis, K. Kandasamy and X.Q. Tong, "Lattice strain gradient effects on hydrogen diffusion parameter calculations," *International Journal of Hydrogen Energy*, **27** [6], pp. 687-694 (2002).
- [7] B. Baranowski, "Stress-induced diffusion in hydrogen permeation through Pd<sub>81</sub>Pt<sub>19</sub> membranes," *Journal of the Less-Common Metals*, **154** [2], pp. 329-353 (1989).
- [8] K. Kandasamy, F.A. Lewis, J.P. Magennis, S.G. McKee and X.Q. Tong, "Correlations with p-c(n)-T relationships of strain gradient dependent hydrogen diffusion in Pd<sub>81</sub>Pt<sub>19</sub>H<sub>n</sub> membranes," *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **171** [2], pp. 213-229 (1991).
- [9] K. Kandasamy and F.A. Lewis, "Important Gorsky effect influences on diffusion coefficients in metal-hydrogen systems," *International Journal of Hydrogen Energy*, **24** [8], pp. 763-769 (1999).
- [10] K. Kandasamy, X.Q. Tong and F.A. Lewis, "Strain gradient influences on apparent dependences of hydrogen diffusion coefficients on hydrogen content in the Pd<sub>81</sub>Pt<sub>19</sub>H<sub>n</sub> system," *Journal of Physics: Condensed Matter*, **4** [34], pp. L439-L446 (1992).
- [11] A.D. Ninno, A.L. Barbera and V. Violante, "Deformation induced by high loading ratios in palladium-deuterium compounds," *Journal of Alloys and Compounds*, **253-254**, pp. 181-184 (1997).
- [12] W.S. Zhang, X.W. Zhang and Z.L. Zhang, "Steady concentration distribution of hydrogen in elastic membranes during hydrogen diffusion," *Journal of Alloys and Compounds*, **302** [1-2], pp. 258-260 (2000).
- [13] W.S. Zhang, X.W. Zhang and Z.L. Zhang, "Effects of self-induced stress on the steady concentration distribution of hydrogen in fcc metallic membranes during hydrogen diffusion," *Physical Review B*, **62** [13], pp. 8884-8890 (2000).
- [14] W.S. Zhang, Z.L. Zhang and X.W. Zhang, "Effects of self-induced stress in tubular membranes

- during hydrogen diffusion,” *Journal of Alloys and Compounds*, **336** [1-2], pp. 170-175 (2002).
- [15] W.S. Zhang, M.Q. Hou, H.Y. Wang and Y.B. Fu, “Numerical simulation of diffusivity of hydrogen in thin tubular metallic membranes affected by self-stresses,” *International Journal of Hydrogen Energy*, **29** [11], pp. 1165-1172 (2004).
- [16] A. Adrover, M. Giona, L. Capobianco, P. Tripodi and V. Violante, “Stress-induced diffusion of hydrogen in metallic membranes, cylindrical vs. planer formulation. I,” *Journal of Alloys and Compounds*, **358** [1-2], pp. 268-280 (2003).
- [17] A. Adrover, M. Giona, L. Capobianco, P. Tripodi and V. Violante, “Steady-state concentration profiles of hydrogen in tubular metallic membranes,” *International Journal of Hydrogen Energy*, **28** [11], pp. 1279-1284 (2003).
- [18] X.Q. Tong, K. Kandasamy and F.A. Lewis, “Influences of lattice strain gradients on hydrogen permeation through palladium membranes containing hydrogen contents in  $\alpha$ ,  $\alpha+\beta$  and  $\beta$  phase concentration ranges,” *Scripta Metallurgica et Materialia*, **24** [10], pp. 1923-1928 (1999).
- [19] Y. Sakamoto, X.Q. Tong and F.A. Lewis, “Effects of non-fickian uphill components of permeation flux on estimations of hydrogen diffusion coefficients in the Pd/H system,” *Scripta Metallurgica et Materialia*, **25** [7], pp. 1629-1634 (1991).
- [20] F.A. Lewis, K. Kandasamy and S.G. McKee, “Uphill hydrogen diffusion effects in metal membranes arising from combinations of Stoney (diffusion-elastic) and Gorsky effects,” *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **164** [1], pp. 1019-1024 (1989).
- [21] D. Dudek, “Diffusion coefficients of hydrogen in a Pd<sub>81</sub>Pt<sub>19</sub> membrane with time dependent boundary conditions,” *Journal of Alloys and Compounds*, **329** [1-2], pp. 1-7 (2000).
- [22] A.H.M. Krom, R.W.J. Koers and A. Bakker, “Hydrogen transport near a blunting crack tip,” *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **47** [4], pp. 971-992 (1999).
- [23] 矢口統堂, “厚肉中空円筒の定常熱応力の解析,” 国土館大学工学部紀要, **6**, pp. 13-23 (1973).
- [24] Z. Sauli, V. Retnasamy, S. Tanisell, W.M.W. Norhaimi, M.H.A. Aziz and M.N. Hashim, “Effect of copper FAB impact on palladium bond pad,” *Proceedings of 2012 10th IEEE International Conference on Semiconductor Electronics*, pp. 316-319 (2012).
- [25] P. Sofronis, Y. Liang and N. Aravas, “Hydrogen induced shear localization of the plastic flow in metals and alloys,” *European Journal of Mechanics-A/Solids*, **20** [6], pp. 857-872 (2001).
- [26] A. Taha and P. Sofronis, “A micromechanics approach to the study of hydrogen transport and embrittlement,” *Engineering Fracture Mechanics*, **68** [6], 803-837 (2001).
- [27] H. Kotake, R. Matsumoto, S. Taketomi and N. Miyazaki, “Transient hydrogen diffusion analyses coupled with crack-tip plasticity under cyclic loading,” *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, **85** [8], pp. 540-549 (2001).

- 
- [28] J. Toribio, "Role of hydrostatic stress in hydrogen diffusion in pearlitic steel," *Journal of Materials Science*, **28** [9], pp. 2289-2298 (1993).



## 第5章

# カプセル型水素貯蔵合金

## アクチュエータの

## 変形挙動の動的解析

アクチュエータの応答時間は作動効率や性能を決定するパラメータであり、実用化に向けて駆動特性を表現するモデルが求められる。そこで、カプセル型水素貯蔵合金アクチュエータの運動モデルを提案し、拡散-構造連成解析を行った。その結果、水素貯蔵合金に生じる圧縮応力により、合金中の水素濃度が大きく低下することが明らかとなった。また、圧力が増加するほど変形時間が短くなることを表現できた。このように、応力の影響を考慮した拡散-構造連成解析を行うことにより、カプセル型水素貯蔵合金アクチュエータの運動モデルの構築に成功した。

## 5.1. 緒言

2章でカプセル型水素貯蔵合金アクチュエータを作製し、水素導入時に収縮し排気時に伸長する変形を確認した。応答時間は数千秒を要し、他のアクチュエータと比較して低速で駆動する。これは、磁気モータや圧電アクチュエータ等の物理反応を利用するアクチュエータと異なり、水素貯蔵合金アクチュエータが水素の物質移動によって運動を起因するためである。アクチュエータの応答時間は作動効率や性能を決定する重要なパラメータの一つであり、実用化に向けて駆動特性を表現するモデルが求められる。しかしながら、これまでの水素貯蔵合金アクチュエータ研究では、実測に基づく経験的な評価に限られており、定量的な駆動モデルは確立されていない。

第4章では、応力の影響と拡散係数の濃度依存性を加味した水素貯蔵合金中の水素拡散解析を行い、これらの効果によって拡散挙動が変化することを明らかにした。しかしながら、Dudek [1]による実験値では解析値よりも拡散に長時間を要しており、表面反応による影響の寄与が考えられる。さらに、水素圧がプラトー圧を超えると水素貯蔵合金は水素化物へと相変態するため、原子間相互作用や膨張量の増大によって第4章で用いた過程を適用することができなくなる。

そこで本章では、第4章で提案したモデルを更に拡張する。表面反応と高水素濃度における拡散挙動を考慮した。本モデルを有限要素解析に実装し、カプセル型水素貯蔵合金アクチュエータの変形解析を実施した。

## 5.2. 高水素濃度のための拡散方程式の修正

第4章では、水素吸収時の体積膨張がモル濃度を変化させないほど十分に小さいと仮定して  $C_H = C_0 n_H$  と置いた。しかしながら、相変態を伴う高水素濃度ではもはやこの仮定は成り立たない。例えば、パラジウムにおいて  $n_H = 0.64$  [-]の時、格子膨張率は11.3%にも及ぶ[2]。  $n_H < 0.75$  [-]の時、パラジウムの格子体積は  $n_H$  に比例して増加する[3]ので、  $C_H$  と  $n_H$  の関係を下式のように表すことができる。

$$C_H = \frac{n_H}{V_M + n_H V_H} \dots (5.1)$$

$$\therefore \frac{dC_H}{dn_H} = \frac{V_M}{(V_M + n_H V_H)^2} \dots (5.2)$$

ここで、  $V_M$  はパラジウムのモル体積である。式5.2を式4.8に代入すると式5.3が得られる。

$$J = -D \frac{V_M}{(V_M + n_H V_H)^2} \left( 1 + \frac{\partial \ln \gamma_H}{\partial \ln n_H} \right) \nabla n_H + \frac{D n_H V_H}{RT} \frac{V_M}{(V_M + n_H V_H)^2} \nabla \sigma_h \dots (5.3)$$

$D'$ 、 $D''$ を式5.4と定義すると、式5.3は式5.5に書き換えられる。

$$D' = D \frac{V_M}{(V_M + n_H V_H)^2}, D'' = D' \left( 1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln n_H} \right) \dots (5.4)$$

$$J = -D'' \nabla n_H + \frac{D'' n_H V_H}{RT} \nabla \sigma_h \dots (5.5)$$

水素分子の化学ポテンシャルは、式 5.6 で表される。

$$\mu_{H_2} = \mu_{H_2,0}(T) + RT \ln \frac{f_{H_2}}{P_{H_2}^0} \dots (5.6)$$

ここで、 $f_{H_2}$ は水素気体のフガシテイ、 $P_{H_2}^0$ は標準圧力 (= 1 [atm]) である。平衡状態にある時、水素貯蔵合金中の水素原子と気相の水素分子の化学ポテンシャルは等しくなる。

$$\mu_H = \frac{1}{2} \mu_{H_2} \dots (5.7)$$

式 4.3 と式 5.6 より、

$$\therefore \gamma_n = \frac{1}{K_s} \frac{\left(\frac{f_{H_2}}{P_{H_2}^0}\right)^{1/2}}{n_H} \dots (5.8)$$

$$K_s = \exp \left\{ \frac{1}{RT} \left( \frac{1}{2} \mu_{H,0}(T) - \mu_{H_2,0}(T) \right) \right\} \dots (5.9)$$

したがって、

$$\frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln n_H} = \frac{n_H}{\gamma} \frac{\partial \gamma}{\partial n_H} = \frac{n_H}{2 \left(\frac{f_{H_2}}{P_{H_2}^0}\right)^{1/2}} \frac{\partial \left(\frac{f_{H_2}}{P_{H_2}^0}\right)^{1/2}}{\partial n_H} - 1 \dots (5.10)$$

となり、式 5.4 中の  $D''$  は式 5.11 となる。

$$D'' = D' \frac{n_H}{2 \left(\frac{f_{H_2}}{P_{H_2}^0}\right)^{1/2}} \frac{\partial \left(\frac{f_{H_2}}{P_{H_2}^0}\right)^{1/2}}{\partial n_H} \dots (5.11)$$

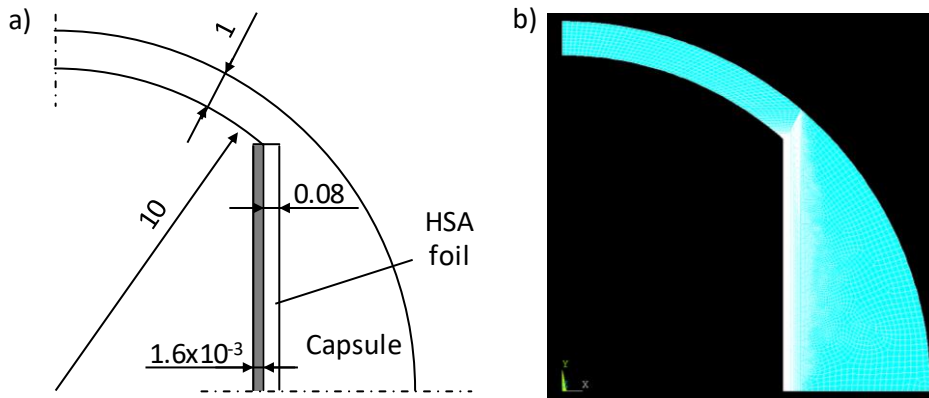
フガシテイはフガシテイ係数  $\phi_{H_2}$  を用いて式 5.12 で表される。

$$f_{H_2} = \phi_{H_2} P_{H_2} \dots (5.12)$$

$\phi_{H_2}$  は常温で圧力と共に増加する。ビリアル係数[4]を用いて計算すると、298 K、10 atm において  $\phi_{H_2} - 1 < 10^{-7}$  であった。カプセル型水素貯蔵合金アクチュエータの使用圧力は数 atm を想定しているため、 $\phi_{H_2}$  が十分に小さく、 $f_{H_2} = P_{H_2}$  とみなすことができる。平衡時の  $n_H$  と  $P_{H_2}$  の関係は PCT 曲線から求めることができるため、 $D'$  と  $D''$  を決定できる。

### 5.3. 解析方法

解析モデルとその有限要素モデルを図 5.1 に示す。図 2.11 の水素貯蔵合金箔部表面に境界層として 1 層追加した構造を有する。水素貯蔵合金部分の厚さ方向は 10 層でメッシュし、幅方向は 250 分割した。カプセル部分を含めた節点総数は 14564 である。水素貯蔵合金箔とカプセルの接合部分は固着とした。用いた物性値を表 5.1 に示す。構造解析には 4 章と同様の要素を用い、拡散解析の要素には式 5.3 を実装した。評価は各積分点にて行い、有限要素解析汎用ソフト



**Figure 5.1** a) Schematic of analytical model and b) finite element model for diffusion-structural coupling analysis of capsule-type HSA actuator. Its size is based on Fig. 2.11.

**Table 5.1** Material properties used in analysis.

	$E$	$\nu$	$V_H$	$V_M$	$\beta$
	[GPa]	[-]	[cm <sup>3</sup> /mol]	[cm <sup>3</sup> /mol]	[-]
Palladium	121 [5]	0.39 [5]	1.73 [3]	8.864 [6]	0.0652
Epoxy resin [7]	3.80	0.25	-	-	-

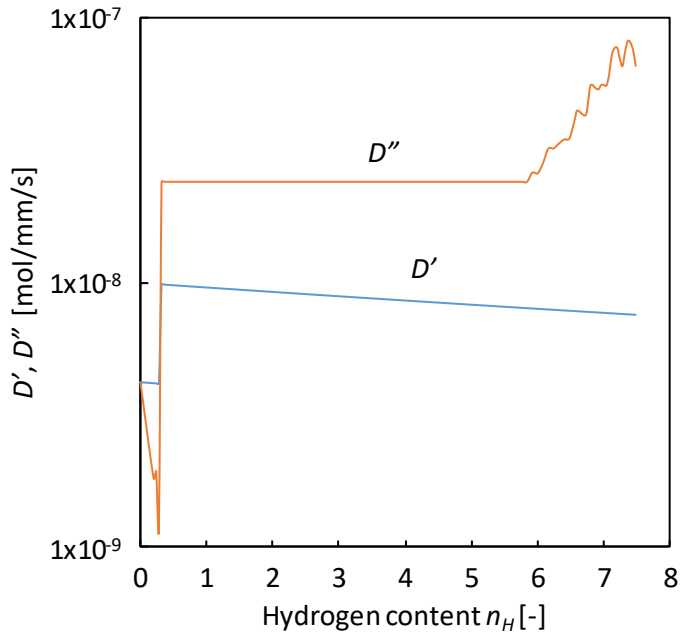
ANSYS 17.0 を使用した。大変形を生じるため、真ひずみ－真応力で弾性解析を行った。

軸対称面 ( $y=0$ ) 及び上下対称面 ( $x=0$ ) に対称境界条件を付した。カプセル中及び水素貯蔵合金箔上下面は水素が全く透過しないと仮定し、境界層の内側表面に以下で示す表面水素濃度  $C_S$  を与えた。拡散解析で得られた濃度  $n_H$  を構造静解析の境界条件として入力し、同様に構造解析から得られた静水圧  $\sigma_h$  を拡散解析に入力した。ただし、構造解析にインプットした濃度は要素毎に平均化した値を与えている。時間ステップ  $\Delta t = 1$  秒とした。

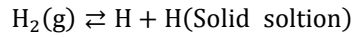
25°C におけるパラジウムの PCT 線図[8]より、 $P_{H_2}$  の  $n_H$  依存性を求め、式 5.4、5.11 より  $D'$ 、 $D''$  を決定した。 $\alpha$  相 ( $n_H \leq 0.03$  [-]) の拡散係数には、 $D = 3.75 \times 10^{-11}$  [m<sup>2</sup>/s] [9] を用いた。 $\beta$  相 ( $n_H \geq 0.58$  [-]) では  $n_H = 0.65$  [-] における拡散係数  $3.7 \times 10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s [10] を  $n_H = 0$  における  $D$  に換算した。その結果、 $D = 8.8 \times 10^{-12}$  [m<sup>2</sup>/s] となった。相変態領域 ( $0.03 < n_H < 0.58$ ) においては、 $n_H = 0.58$  [-] での  $D'$  及び  $D''$  を適用した。これは、本領域において  $\beta$  相からの水素供給が律速することが第 3 章から明らかになったためである。本解析で用いた  $D'$  と  $D''$  の水素濃度依存性を図 5.2 に示す。 $n_H$  が増加するにつれて  $D'$  は常に減少する。一方で、 $D''$  は  $\alpha$  相では  $n_H$  の増加に伴い低下するが、 $\beta$  相では増加した。これは、パラジウム中の水素密度が増加するために、水素原子同士の相互作用が強くなるためである[11]。

拡散解析における境界条件となる境界層の濃度は、カプセル内の水素気体と水素貯蔵合金箔表面での化学ポテンシャル差に依存した流束によって決定した。水素の表面反応は、





**Figure 5.2** Dependence of  $D'$  and  $D''$  on hydrogen content;  $D'$  decreases with increasing  $n_H$ .  $D''$  also decreases in  $\alpha$  phase, while it increases in  $\beta$  phase with increase in  $n_H$ .



で表される。水素貯蔵合金への流入時の水素気体の流束  $J_{H_2,in}$  は水素圧力に、流出時の水素原子の流束  $J_{H,out}$  は無応力下での活量  $a_{H,0}$  の2乗に比例すると仮定する。

$$J_{H_2,in} = k_{in} f_{H_2}, \quad J_{H,out} = k_{out} a_{H,0}^2 \dots (5.13)$$

よって、水素貯蔵合金箔表面での水素原子の流束  $J_S$  は、

$$J_S = 2J_{H_2,in} - J_{H,out} = 2k_{in} f_{H_2} - k_{out} a_{H,0}^2 \dots (5.14)$$

で表される。平衡状態の時、式 5.7 より

$$\left(\frac{f_{H_2}}{p_{H_2}^0}\right)^{1/2} = K_s a_{H,0} \dots (5.15)$$

が成り立ち、かつ、 $J_S = 0$  となるので、

$$k_{out} = 2k_{in} p_{H_2}^0 K_s^2 \dots (5.16)$$

となる。よって表面流束は、

$$J_S = K_t (f_{H_2} - p_{H_2}^0 K_s^2 a_{H,0}^2) \dots (5.17)$$

$$K_t = 2k_{in}$$

と表される。応力下での活量  $a_H$  は式 5.18 で表されるので、式 5.17 は下式となる。

$$a_H = a_{H,0} \exp\left(\frac{V_H \sigma_h}{RT}\right) \dots (5.18)$$

$$J_s = K_t \left\{ f_{H_2} - p_{H_2}^0 K_s^2 a_H^2 \exp\left(-\frac{2V_H \sigma_h}{RT}\right) \right\} \dots (5.19)$$

ある時間  $t+1$  での表面水素濃度は、下式で表される。

$$n_{t+1} = n_t + \frac{J_s A_s}{V_s} \Delta t \dots (5.20)$$

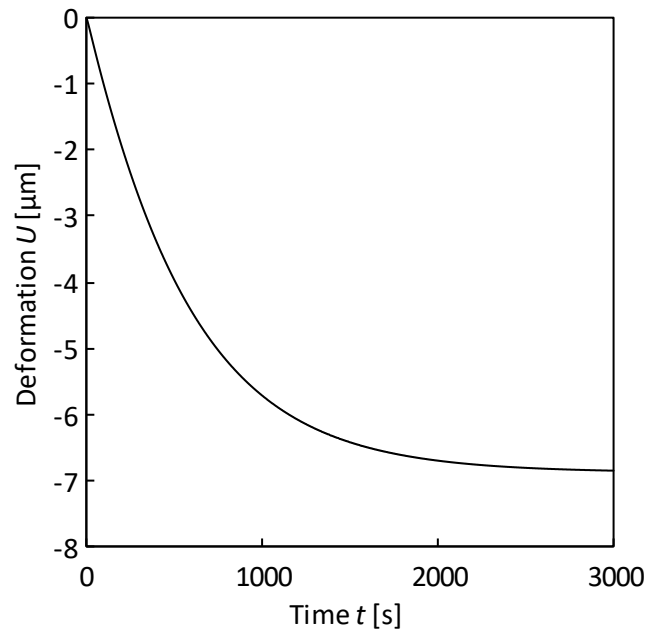
ここで、 $A_s$  と  $V_s$  はそれぞれ表面積と表面体積である。

水素貯蔵合金箔部表面での節点濃度と PCT 線図から、各時間における  $J_s$  及び  $C_{t+1}$  を算出した。ただし、 $K' = K_s A_s / V_s$  を定数とし、 $K' = 1 \times 10^{-4}$  [mm/atm s] とした。圧力  $P_{H_2} = 1, 3, 5$  atm として解析した。

#### 5.4. 解析結果

$P_{H_2} = 1$  [atm] での変形量  $U$  の経時変化を図 5.3 に示す。ここで、変形量はモデル上端での変位の 2 倍とし、伸長方向を正とした。時間とともに変形量は単調に増加し、3000 秒で  $-6.9 \mu\text{m}$  となった。変形速度  $v$  は水素導入開始後 22 秒で最大となり、 $v = -1.08 \times 10^{-2}$  [ $\mu\text{m}/\text{s}$ ] であった。

赤道上  $y = 0$  [mm] での 10、100、1000、3000 秒における濃度分布及び静水圧分布を図 5.4 に示す。表面では水素導入開始から濃度が単調に増加した。水素が表面から内部へと拡散するにつれて、水素貯蔵合金に生じる圧縮応力が増加した。時間がたつにつれて箔内部の濃度は一定となった。 $t = 3000$  [s] では箔内部の濃度は  $n_H = 5.40 \times 10^{-3}$  [-] であり、表面及びカプセル接着面では  $n_H =$



**Figure 5.3** Time change of deformation; It corresponds to doubled displacement at the top of the analytical model.

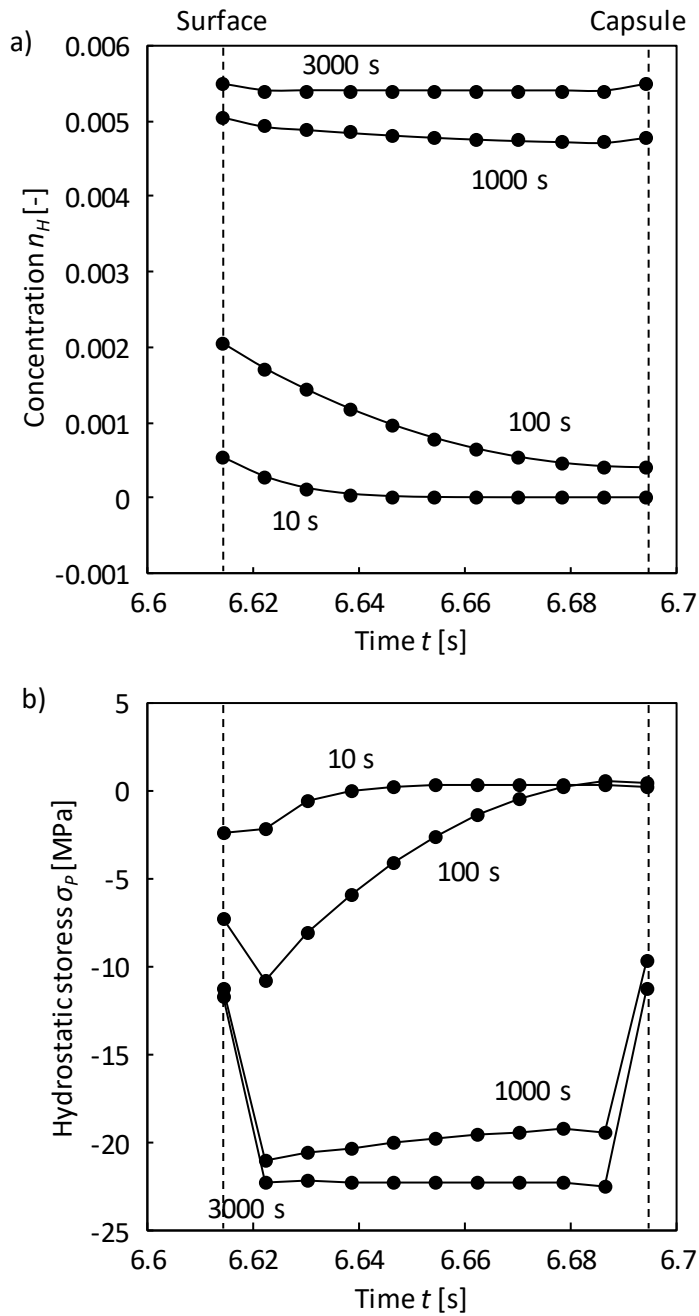


Figure 5.4 Distribution of a) Concentration and b) Hydrostatic stress.

$5.49 \times 10^{-3}$  [-]であった。内部と箔の表面で濃度差が生じた原因は、表面応力状態となることで圧縮応力が低下したためである。

カプセル型アクチュエータでは水素貯蔵合金中に曲げが生じるため、水素貯蔵合金箔の半径方向だけでなく高さ方向にも分布が発生する。水素貯蔵合金の端にいくほど圧縮応力は減少し、濃度は増加した (図 5.5)。したがって、カプセルの変形に最も寄与しているのは赤道部分の膨張

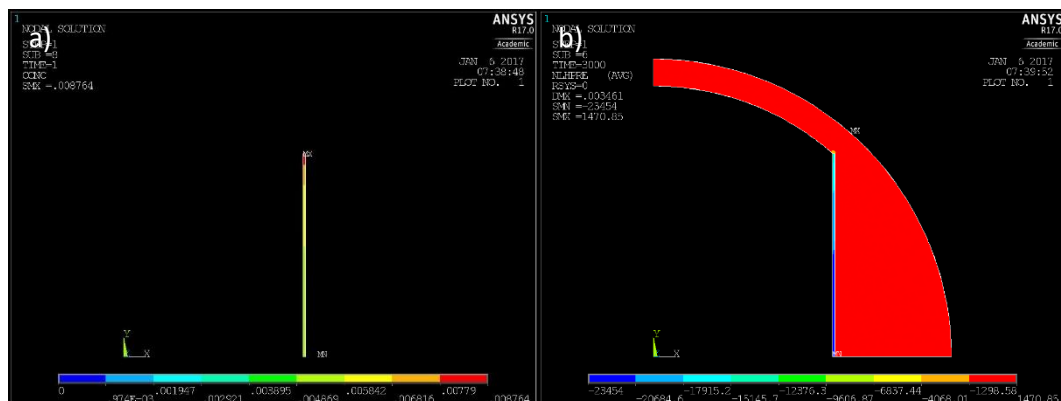


Figure 5.5 Contours of a) Concentration and b) Hydrostatic stress.

であることがわかった。

### 5.5. 実験結果との比較による妥当性の検証

2章で行った実験での  $P_{H_2} = 1$  [atm]における変形量は  $4.0 \mu\text{m}$  であり、解析結果と比較すると42%低かった。パラジウム箔の膨張により、特に水素貯蔵合金端部では大きな応力が生じる。本解析では塑性変形が生じないと仮定し弾性解析を行ったが、塑性変形の判断基準となるミーゼス応力がエポキシ樹脂の降伏応力 ( $1 \text{ MPa}$  [12]) を越え、実際には部分的に塑性変形が生じる。このために実験値と解析値に大きな誤差が生じた。また、試料中には微小気泡が存在しており、応力の伝達を妨げたことも原因として挙げられる。

$P_{H_2} = 1$  [atm]での無応力下での平衡水素濃度は、PCT線図[8]より  $n_H = 0.72$  [-]である。一方、アクチュエータ中の水素濃度は、応力の影響によって無応力時よりも大幅に低下することがわかった。2.5節の有限要素解析では、水素濃度の境界条件として  $n_H = 0.75$  [-]を与えたために実験値との異なるかい離が生じた。このように、応力の影響を考慮して水素濃度及び変形量を見積もることの重要性が明らかとなった。

水素導入時における変形時間の圧力依存性を表現することに成功した。図 5.6 は、変形率が80%に達する時間  $t_{80}$  を  $P_{H_2}$  に対してプロットしたグラフである。 $P_{H_2}$  が増加するにつれて、変形に要する時間が減少していくことがわかる。これは、水素貯蔵合金表面での化学ポテンシャル差が増加することで表面流束  $J_S$  が増加したためである。合金箔中の水素は数百秒でカプセル接着面に到達することがわかり、1000秒以上の変形時間を要する場合には表面反応が律速していることがわかった。

表面反応速度は表面の状態（清浄度、粗さ等）に大きく依存するため、予測が困難であり、今回のようにパラメータ ( $K'$ ) をフィットさせる必要がある。表面反応速度を向上させる方法としては、触媒の蒸着や表面被膜を作りにくい作製方法への改善が挙げられる。また、長時間の変形時間が許容される用途においては、拡散係数が小さな合金を選定することによって拡散過程を

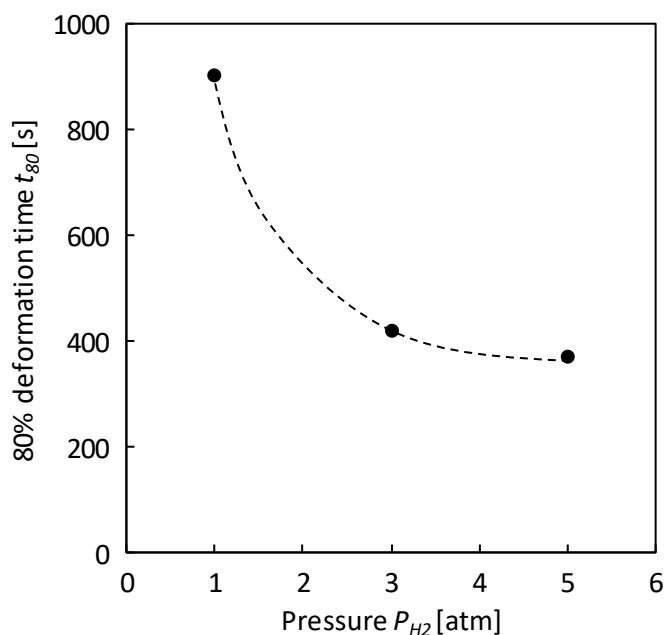


Figure 5.6 Pressure dependence of 80% deformation time  $t_{80}$ .

律速にすることが可能である。

このように、応力の影響を考慮した拡散-構造連成解析を行うことにより、カプセル型水素貯蔵合金アクチュエータの運動モデルの構築に成功した。水素貯蔵合金中の圧縮応力による変形量の低下及び変形時間の圧力依存性を表現することができた。

## 5.7. 結言

本章では、カプセル型水素貯蔵合金アクチュエータの運動モデルを提案し、拡散-構造連成解析を行った。その結果、水素拡散に伴うアクチュエータの変形を表現することに成功した。表面流束パラメータ  $K'$ には  $K'=1 \times 10^{-4}$  [mm/atm s]を与え、水素圧力を 1 atm とした場合、カプセル型水素貯蔵合金アクチュエータ（カプセル内径 20 mm、厚さ 1 mm）は  $6.9 \mu\text{m}$  変形し、実験結果とオーダーレベルでの一致を達成した。水素貯蔵合金に生じる圧縮応力により、合金中の水素濃度が大きく低下することが明らかとなった。また、圧力が増加するほど変形時間が短くなることを表現できた。このように、応力の影響を考慮した拡散-構造連成解析を行うことにより、カプセル型水素貯蔵合金アクチュエータの運動モデルの構築に成功した。

**参考文献**

- [1] D. Dudek, "Diffusion coefficients of hydrogen in a Pd<sub>81</sub>Pt<sub>19</sub> membrane with time dependent boundary conditions," *Journal of Alloys and Compounds*, **329** [1-2], pp. 1-7 (2000).
- [2] Y.P. Khodyrev, R.V. Baranova, R.M. Imamov and S.A. Semiletov, "Structure and composition of the phases formed when nickel and palladium are sputtered in hydrogen," *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy*, **14**, pp. 1645-1648 (1978).
- [3] B. Baranowski, S. Majchrzak and T.B. Flanagan, "The volume increase of fcc metals and alloys due to interstitial hydrogen over a wide range of hydrogen contents," *Journal of Physics F: Metal Physics*, **1**, pp. 258-261 (1971).
- [4] 松平伸幸, 化学便覧基礎編第5版 9. 相平衡, 日本化学会編, 丸善 (2004).
- [5] Z. Sauli, V. Retnasamy, S. Tanisellam, W.M.W. Norhaimi, M.H.A. Aziz and M.N. Hashim, "Effect of copper FAB impact on palladium bond pad," *Proceedings of 2012 10th IEEE International Conference on Semiconductor Electronics*, pp. 316-319 (2012).
- [6] E. Wicke, H. Brodowski and H. Züchner, Hydrogen in palladium and palladium alloys, *In: Hydrogen in Metals II, G. Alefeld, J. Völkl (Eds.)*, Springer Berlin Heidelberg (1978).
- [7] K.C. Radford, "The mechanical properties of an epoxy resin with a second phase dispersion," *Journal of Materials Science*, **6** [10], pp. 1286-1291 (1971).
- [8] B. Baranowski, F.A. Lewis, W.D. McFall, S. Filipek and T.C. Witherspoon, "A study of the palladium-platinum-hydrogen system over a wide range of hydrogen pressures," *Proceedings of the Royal Society A*, **386**, pp. 309-332 (1983).
- [9] Y. Fukai and H. Sugimoto, "Diffusion of hydrogen in metals," *Advances in Physics*, **34** [2], pp. 263-326 (1985).
- [10] M.M. Beg and D.K. Ross, "The quasielastic scattering of cold neutrons from the beta phase of palladium hydride," *Journal of Physics C: Solid State Physics*, **3** [12], pp. 2487-2500 (1970).
- [11] A. Adrover, M. Giona, L. Capobianco and V. Violante, "Effects of self-stress on hydrogen diffusion in Pd membranes in the coexistence of  $\alpha$  and  $\beta$  phases," *Journal of Alloys and Compounds*, **368** [1-2], pp. 287-297 (2004).
- [12] A. Allaoui, S. Bai, H.M. Cheng and J.B. Bai, "Mechanical and electrical properties of a MWNT/epoxy composite," *Composites Science and Technology*, **62**, pp. 1993-1998 (2002).

# 第 6 章

## 総括

本論文では、水素貯蔵合金アクチュエータの運動特性を調査し、その変形挙動を特徴づける水素貯蔵合金中の水素物質移動を解析することで、物理化学的現象と機械的性質を結びつける水素貯蔵合金変形モデルの構築を行った。本モデルをカプセル型水素貯蔵合金アクチュエータに適用し、その運動特性を評価した。

本研究で提案したカプセル型水素貯蔵合金アクチュエータは、水素の吸収・放出に伴う水素貯蔵合金の体積変化を駆動力として利用するアクチュエータであり、カプセルが水素保持機構を有する。そのため、従来開発されてきたユニモルフ型アクチュエータと異なり単独で機械要素として機能し、宇宙機への搭載や水素制御技術への応用が期待される。

そこで本論文では、新規構造用水素貯蔵合金アクチュエータを提案するとともに、本アクチュエータの駆動メカニズムを解明することを目的とした。まず、構造用途に適し、単独で機械要素として機能する水素貯蔵合金アクチュエータとして、カプセル型水素貯蔵合金アクチュエータを提案し、その運動特性を調査した。さらに、水素貯蔵合金単体の水素吸収放出反応とそれにより生じる変形を調査し、アクチュエータ特性を支配する反応を明らかにした。これにより、カプセル型水素貯蔵合金アクチュエータの運動モデルを構築した。

以下に各章の結論をまとめる。

## 第1章 緒言

スマート材料を用いたアクチュエータ及び水素貯蔵合金アクチュエータの研究動向について述べ、解決すべき課題と研究目的について述べた。初めに、スマート材料を用いたアクチュエータの中でも、高い剛性を有する圧電アクチュエータ及び形状記憶合金アクチュエータの動作原理と特徴を確認した。次に、水素貯蔵合金を用いたアクチュエータの既往の研究を示した。それらを踏まえ、水素貯蔵合金アクチュエータの実用化に向けた課題を明らかにし、本研究の目的と方針について述べた。最後に、本論文の構成を示した。

## 第2章 カプセル型水素貯蔵合金アクチュエータの作製と変形挙動調査

カプセル型水素貯蔵合金アクチュエータの作製と水素中での変形挙動調査を行った。本アクチュエータは、水素ガスタンクとしても機能するカプセルの内壁に水素貯蔵合金箔を部分的に配置した構造を有し、水素貯蔵合金の水素吸収・放出に伴う体積変化をカプセルの弾性変形を通してアクチュエータ変位に変換する。まず、機械的強度及び変形量の寸法依存性を明らかにするため、有限要素解析を行った。その結果、内圧がアクチュエータに及ぼす影響は小さく、無視できることがわかった。さらに、カプセル内径が増加し、カプセル厚さが減少するほど許容可能な外部荷重は減少する一方で、水素貯蔵合金の膨張によるアクチュエータの変形量は増加することが明らかとなった。その後、水素貯蔵合金箔とカプセルの材料としてそれぞれパラジウム、エポキシ樹脂を用いてカプセル型水素貯蔵合金アクチュエータを作製した。カプセル内に水素を導入することにより、鉛直方向に収縮し、減圧することで復元することが確かめられた。得られ



た変形量は、無応力下で得られた水素貯蔵合金の膨張率を境界条件として与えた有限要素解析結果から予想される変形量を下回っており、アクチュエータの挙動を評価するためには応力の影響を考慮することが重要であると示唆された。

### 第3章 水素貯蔵合金の水素吸収放出によるアクチュエータ特性の評価

パラジウム粉末の水素導入・排気に伴う変形量及び応答速度を調査し、水素貯蔵合金の水素吸収放出特性とアクチュエータ特性の関係性を明らかにした。その結果、変形量の圧力依存性は水素吸収量の圧力依存性と一致し、変形量が水素吸収量に比例することが分かった。また、水素導入時には導入水素圧が高いほど変形速度も大きくなった。変形初期には表面状態や水素気体輸送に依存し、その後拡散律速へと遷移することが確かめられた。一方で、排気時には導入時よりも変形に長時間を要し、パラジウム粒子表面での平衡水素圧力と周囲の圧力との差が小さいために表面反応律速となった。これらの結果から水素貯蔵合金アクチュエータのための水素貯蔵合金選定指針を提案した。

### 第4章 応力下における水素貯蔵合金中の水素拡散モデルの構築

拡散係数の濃度依存性と応力が水素拡散に与える影響を有限要素解析により調査した。結果として、濃度勾配とは逆向きの流束が初期に円筒内面で生じることを確認した。これは、水素吸収時と放出時の両過程において観察された。応力効果と拡散係数の変化を加味したモデルでは、フィックの拡散や拡散係数を定数としたモデルよりもより実験結果と一致した。水素貯蔵合金中の水素拡散を模擬するためには、SID効果に加えて水素濃度に伴う拡散係数の低下を考慮することが重要であることが確かめられた。

### 第5章 カプセル型水素貯蔵合金アクチュエータの変形挙動の動的解析

本章では、カプセル型水素貯蔵合金アクチュエータの運動モデルを提案し、拡散-構造連成解析を行った。その結果、水素貯蔵合金に生じる圧縮応力により、合金中の水素濃度が大きく低下することが明らかとなった。また、圧力が増加するほど変形時間が短くなることを表現できた。このように、応力の影響を考慮した拡散-構造連成解析を行うことにより、カプセル型水素貯蔵合金アクチュエータの運動モデルの構築に成功した。



補足

### A. パラジウム箔の水素吸収放出に伴う変形挙動

パラジウム箔が水素を吸収した際の膨張率を測定した。試料には厚さ 0.04 mm のパラジウム箔（田中貴金属工業）を用いた。初めにダイヤモンドワイヤソーを用いて 16.42x15.50 mm に切り出し、大気中で焼鈍した。250°C から 400°C まで 1°C/min の昇温速度で加熱した。焼鈍後の試料は表面が赤色に変色しており、被膜が生成していることが確認された（図 A.1a）。測定後にはこの変色が元の銀色光沢に複色しており、水素によって還元されていた（図 A.1b）。焼鈍後のサンプルを丸め、高さ 15.50 mm の円筒形状にした。測定装置には、2 章でカプセル型アクチュエータの変位を測定した装置を用いた。円筒パラジウム箔を治具に挿入し、上部からピストンに乗せて耐圧容器内に設置した。活性化処理として、真空引き後 5 atm の水素を導入し、1 時間以上放置した後排気した。その後、真空状態から 5 atm の水素（大陽日酸、純度 99.999%以上）を導入し、耐圧容器上部の覗き窓を介してレーザ変位計でピストン上部の変位を測定した。

水素を導入すると変位が増加し、パラジウム箔が膨張していることが確認された。図 A.2 に変位と水素圧力の時間変化を示す。水素を導入すると初期に振動が生じたものの、その後は単調に変位が増加し、430 秒で変位が一定となった。水素導入時を 0  $\mu\text{m}$  とすると 430 秒での変位は 178.2  $\mu\text{m}$  であった。初期高さ 15.50 mm で除した線膨張率は 1.150%に相当する。

パラジウムの水素吸収時の格子線膨張率は、3.6% ([1,2]より算出)であり、本実験結果は格子線膨張率の 32%しか及ばなかった。この原因は多結晶化することによってひずみが局所的に緩和しているためであると考えられる。

### B. LaNi<sub>5</sub>の水素吸収放出に伴うアクチュエータ特性の評価

LaNi<sub>5</sub>は、1968年にZijlstraとWestendorpによって発見された[3]。大きな水素吸収能を有し、吸収・放出速度が速く室温で容易に活性化できることから、二次電池[4]などに実用化されている。

LaNi<sub>5</sub>の放出時のPCT線図を図B.1に示す[5]。常温で1 atmにプラトー圧を有し、LaNi<sub>5</sub>H<sub>6</sub>に

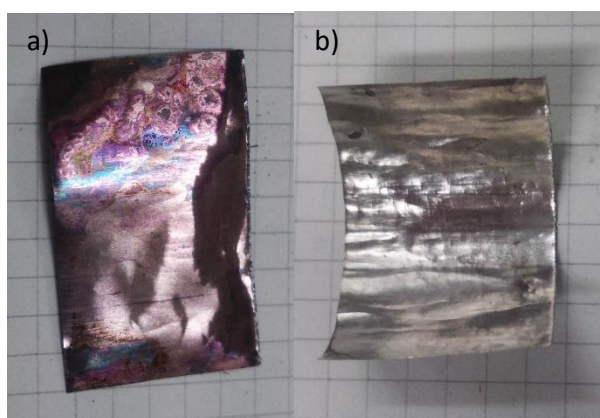


Figure A.1 Surface image of palladium foil a) after annealing at 400°C and b) after experiment.

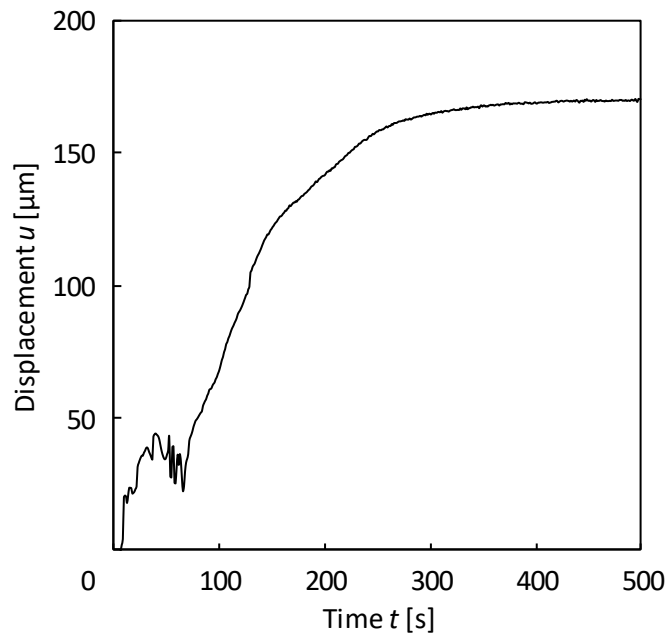


Figure A.2 Time change of displacement of palladium foil.

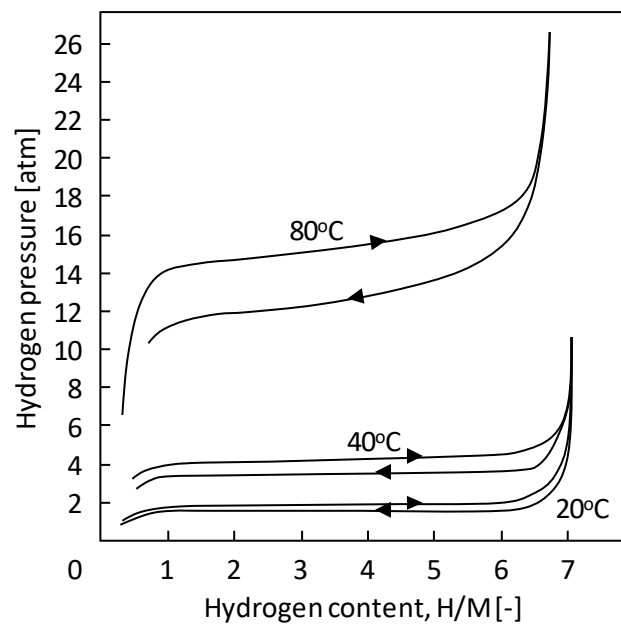


Figure B.1 PCT diagram of  $\text{LaNi}_5$  [5].

相転移する。この時の水素含有率は 1.4 wt% である。式 1.2 における  $\Delta H$  と  $\Delta S$  は放出時でそれぞれ  $-31.8 \text{ kJ/mol}$ 、 $-108.8 \text{ J/mol K}$  であり [6]、他の純金属よりも大きい。

$\text{LaNi}_5$  の結晶構造は  $\text{CaCu}_5$  型である。 $\text{LaNi}_5\text{H}_6$  になることで、体積膨張率は約 25% にも及ぶ (図

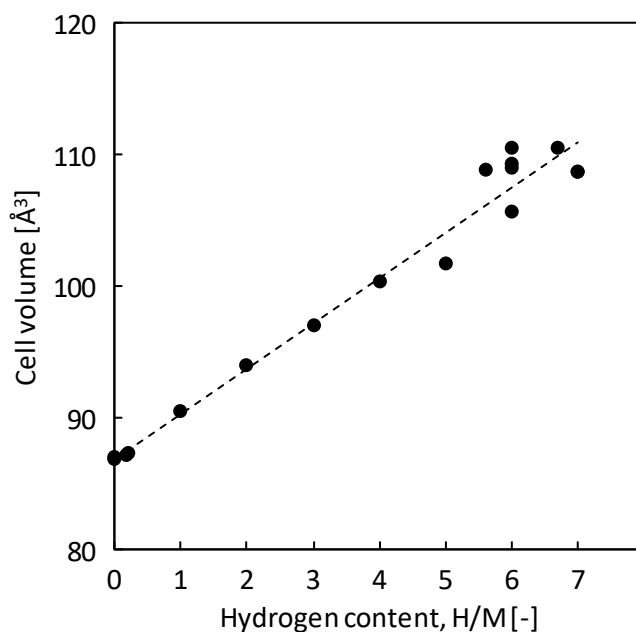


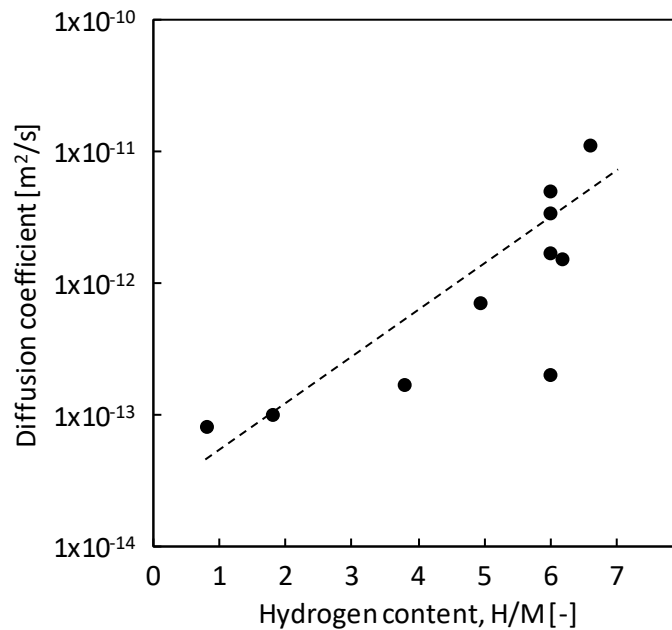
Figure B.2 Dependence of cell volume on hydrogen content of  $\text{LaNi}_5$  [7-18].

B.2)。松下ら[19, 20]は、0.6-0.75 MPa の水素吸収と真空放出サイクルを繰り返した際の  $\text{LaNi}_5$  粒子の崩壊傾向を調査している。その結果、30 サイクル後ではほとんどが直径 10  $\mu\text{m}$  以下となっており、面積を基に算出したピーク直径は、約 13  $\mu\text{m}$  であった。一方、40 atm を導入した場合[21]には、20 サイクル後に 4  $\mu\text{m}$  のピーク直径であったと報告されている。このように、 $\text{LaNi}_5$  は脆性であり、水素吸収時の体積膨張により微粉化する。

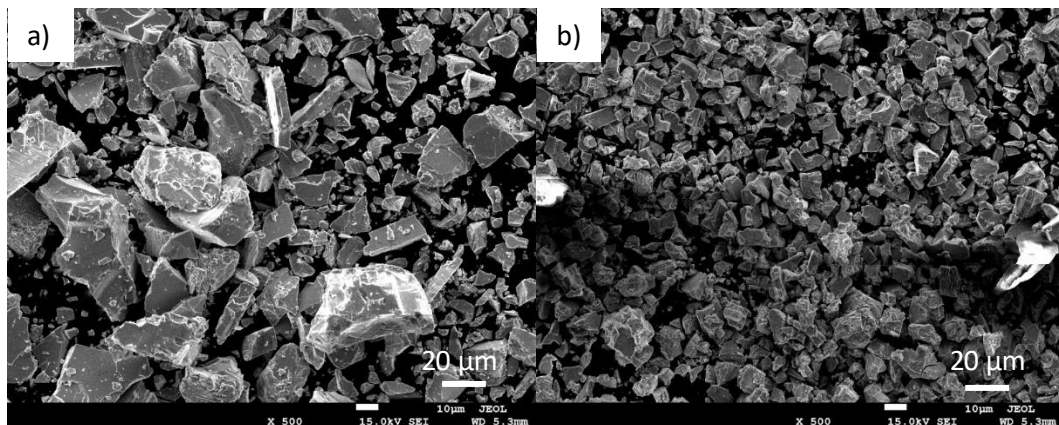
$\text{LaNi}_5$  の反応速度は非常に大きい。パラジウムと同様に、水素吸収過程は表面反応律速の後、拡散律速に移行する[22]。 $\text{LaNi}_5$  表面には、酸化した  $\text{La}_2\text{O}_3$  と  $\text{La}(\text{OH})_3$  が共存し、その間に偏析したニッケルが存在する[23]。ニッケルが触媒の役割を果たし、表面反応活性を高める。拡散係数の濃度依存性を図 B.3 に示す。水素濃度の増加に伴い、拡散係数は増加し、水素の吸収前後で拡散係数は  $10^2$  倍変化することがわかる。

真空蒸着やスパッタリングによって厚さ 5  $\mu\text{m}$  以下の  $\text{LaNi}_5$  箔が作製され、その水素吸蔵特性が調査されている[21, 29, 30]。成膜条件によってはアモルファスライクとなり、水素吸収量が低下する。結晶化した箔では水素吸収・放出を繰り返すことにより、微粉化や基板からの剥離が生じるのに対し、アモルファスライクな箔では生じなかった[21]。

第 3 章でのパラジウムと同様の方法で  $\text{LaNi}_5$  粉末（日本重化学工業）の変位-圧力依存性と応答速度を調査した。ただし、活性化を目的として測定前に 7 atm の水素導入と排気を 50 回繰り返した。購入時のピーク粒径は 2  $\mu\text{m}$  であり、数十  $\mu\text{m}$  の粗大な粒子も存在していた。水素の導入と排気を繰り返すことにより、粗大な粒子が微粉化し、20 回の繰り返し後には 20  $\mu\text{m}$  以上の粒子は確認されなかった（図 B.4）。 $\text{LaNi}_5$  の水素吸収・放出に伴う微粉化挙動は、松下ら[20]に



**Figure B.3** Variation of Diffusion coefficient with hydrogen content in LaNi<sub>5</sub> at room temperature [24-28].



**Figure B.4** SEM images of LaNi<sub>5</sub> particles a) before and b) after 20 times of hydrogen introduction; The particles pulverized and their diameter decreased below 20 μm through cycles of hydrogen introduction and evacuation.

よっても調査されており、15回の繰り返しによってピーク粒径は約13 μmに減少した。この値は本結果より大きく、水素加圧速度が大きく影響している。本研究で用いた測定容器は、松下らの容器の1/6程度の容積であり、水素導入時の加圧速度が向上する。加圧速度が向上することで導入直後のLaNi<sub>5</sub>粒子内外での水素濃度差が大きくなり、より微細に粉砕された。

圧力を変化させて変位を測定すると、水素導入時には2.2-2.6 atmを境に変位が急激に増加し、

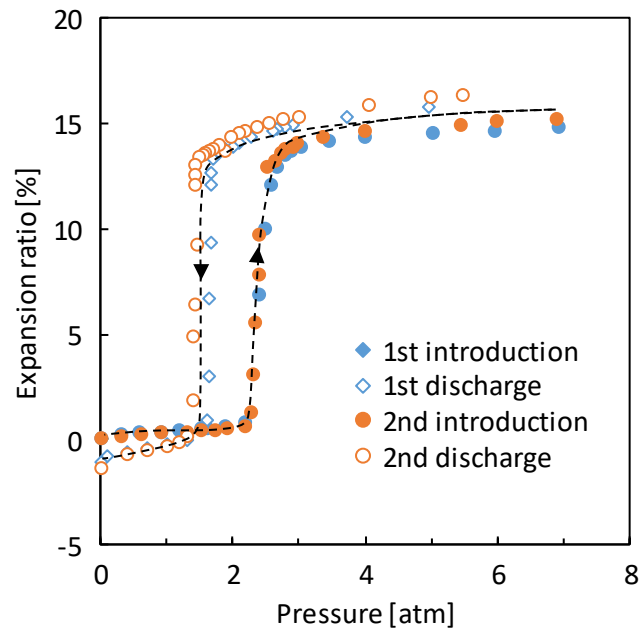


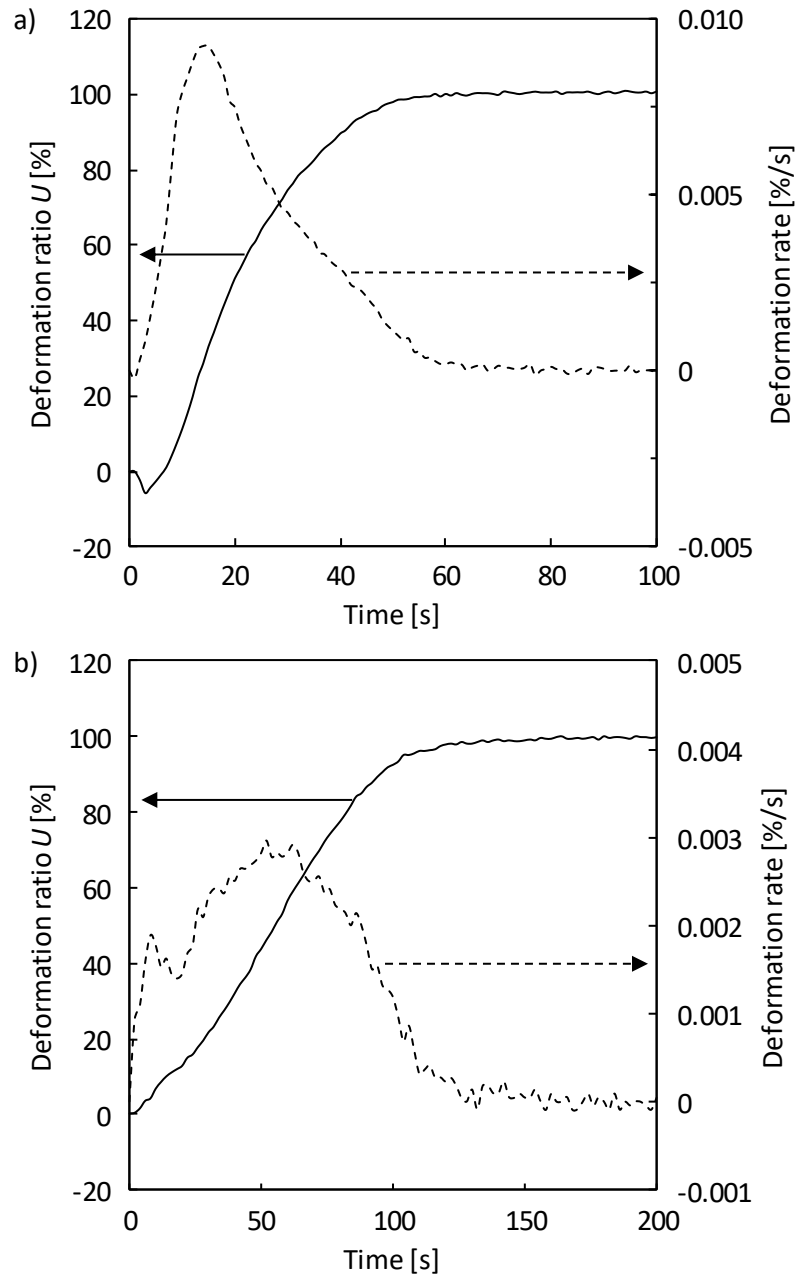
Figure B.5 Dependence of displacement of  $\text{LaNi}_5$  powder on pressure.

排気時には 1.4-1.7 atm を下回ると減少した (図 B.5)。PCT 線図[5]と比較すると、この圧力はプラトー圧と一致していることが確認された。7 atm での膨張率は 14.8-16.3%であり、 $\text{LaNi}_5$  の格子膨張率 (図 B.2) よりもかなり小さい。過去の研究[20]でも同様の結果が得られており、これは  $\text{LaNi}_5$  粒子のアスペクト比が大きいため充填率が低下し、膨張が空隙に逃げるためである。

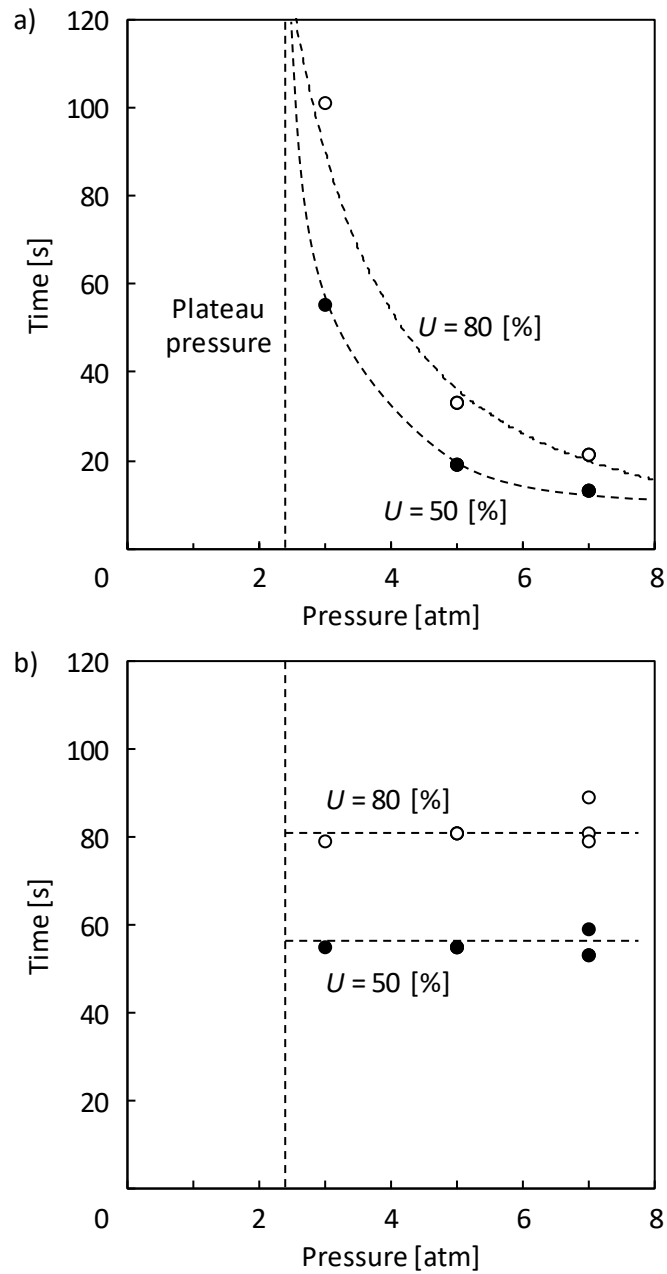
5 atm 導入・排気時における応答速度の時間変化を図 B.6 に示す。水素を導入すると、変位は圧力により一時的に減少した後、圧力増加に数秒遅れて増加した。これはパラジウムでも同様に見られ、試料容器内の圧力が上昇するまでにかかった時間である。最大の変形速度は導入開始後から 14 秒に得られた。放出時は排気開始後から時間に比例して変形率が増加し、100 秒で 93% に達した。変形速度は 9 秒と 55 秒にピークが 2 つ見られた。50%と 80%変形時間の圧力依存性を図 B.7 に示す。吸収時では、圧力の増加に伴って変形時間の減少が見られた。この減少はパラジウムよりも顕著であった。一方、放出時の変形時間に初期圧力依存性は見られず、いずれの初期圧力においても  $80 \pm 1$  秒であった。

反応速度論 (3.5 節) を用いて考察すると、 $\text{LaNi}_5$  の変形律速過程は水素導入時、放出時共に拡散過程であることが分かった。図 B.8 は縦軸に式 3.5 の左辺、横軸に時間の対数を取ったグラフである。時間の経過とともに曲線の傾きが増加していき、最終的に 1/2 となった。したがって、 $\text{LaNi}_5$  の変形は拡散律速で進行する。本結果は、岡本らによる水素吸収速度に対する考察と一致した。

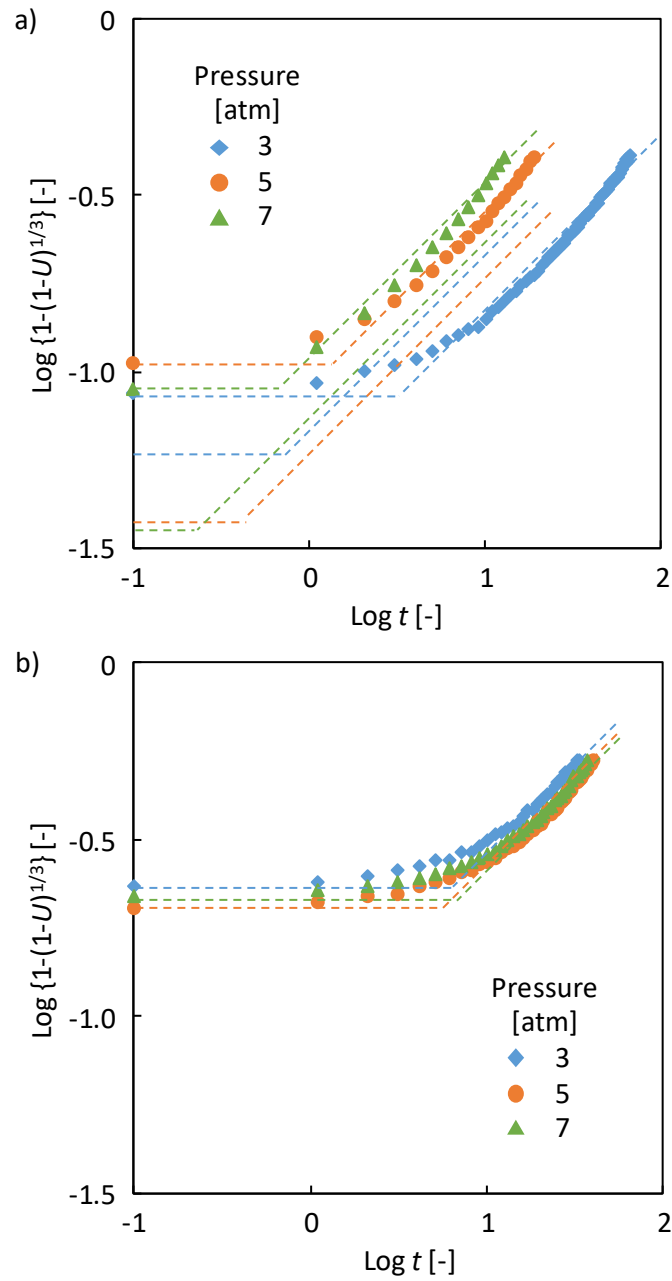




**Figure B.6** Time change of deformation ratio and deformation rate of  $\text{LaNi}_5$  powder at a) introduction of and b) evacuation from 5 atm.



**Figure B.7** Dependence of deformation time of LaNi<sub>5</sub> powder on pressure at a) introduction and b) evacuation.



**Figure B.8** Relationship between reaction rate and reaction time of LaNi<sub>5</sub> at a) H<sub>2</sub> introduction and b) discharge.

## C. 想定される用途

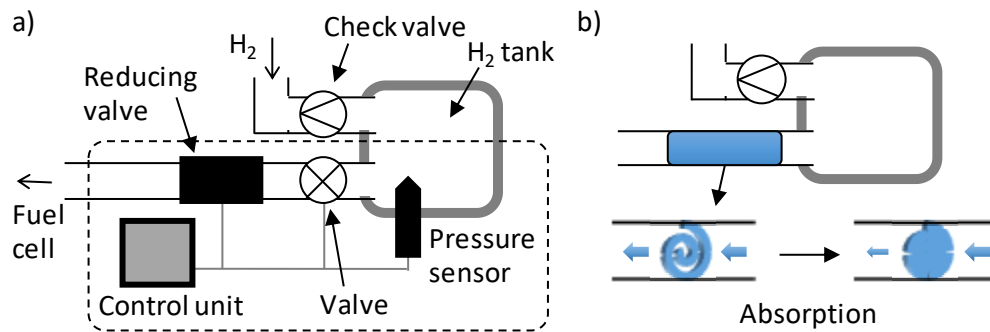
本節では、水素貯蔵合金アクチュエータの想定される用途について述べる。水素貯蔵合金アクチュエータは、水素圧の変化によって駆動するため、水素が使用可能な環境中での使用に限られる。さらに、希少金属を使用するために従来のアクチュエータと比較して高価となる。したがって、価格以上に性能や安全性が重視される用途での使用が適している。そこで、これらの要件を満たし、更なる技術革新が望まれている①宇宙産業技術、②水素社会基盤技術への応用が期待される。

### C.1. 水素制御ユニット

二酸化炭素排出量の削減とエネルギーの安定供給を目指し、従来の火力・原子力エネルギー依存体制から新エネルギーを用いた多様なエネルギー体制への移行が進められている。その中で、水素は貯蔵・輸送を担う2次エネルギーとして注目されている。太陽光発電ファームなどの大規模発電により得られたエネルギーを水素に貯蔵して輸送することで、地産地消であった再生可能エネルギーを長距離でかつ安定的に供給できるようになる。例えば、アイスランドでは2050年までに全ての化石エネルギーを水素エネルギーで置き換えることを宣言している[31]。地熱、水力などの豊富に存在する再生可能エネルギーを利用して水素を製造し、石油や石炭といった化石エネルギーの消費を0にする。日本でも2014年に策定されたエネルギー基本計画[32]を基に水素・燃料電池戦略ロードマップが策定され、その中で産学官を挙げて水素の活用に向けて取り組んでいくことが明記されている[33]。現在最も普及した水素技術はエネファームに代表される家庭用燃料電池である。水蒸気改質反応により都市ガスから生成した水素を電気と熱に変換する。これにより、30%の二酸化炭素排出量削減効果が得られ[34]、2016年1月末時点で15万台が導入されている。運輸分野においては、2014年にトヨタが量産型燃料電池車（FCV: Fuel Cell Vehicle）を発売し、2016年にはホンダと日産も販売を開始した。インフラ面でも2020年までに160ヶ所、2025年までに320ヶ所の水素ステーション設置を目指しており[33]、FCVの今後の普及が期待される。

水素は分子半径が小さいために漏れやすく、水素制御部材の作製には高度な技術が必要となる。FCVの燃料として70 MPaの高圧水素が用いられており、FCVに水素を供給する水素ステーションは更なる高圧に晒される（80 MPa以上）。高圧水素を制御するためのバルブ及び配管系には高度な安全性が要求され、重量も増加する。

これら制御系統の一部を水素貯蔵合金バルブで置き換えることにより、システムの簡素化と軽量化が期待できる。水素貯蔵合金バルブの概念図を図C.1に示す。高圧の水素中では、水素貯蔵合金が水素を吸収して膨張する一方で、水素量が低下すると収縮し、自発的に流量を調整する。このように、圧力センサとアクチュエータ（バルブ）の役割を一つの部材で同時に果たし、システムの小型化が可能となる。さらに、水素貯蔵合金に吸収された水素は放出された後にエネルギーとして利用できるため、エネルギー効率が向上する。



**Figure C.1** Conceptual diagram of hydrogen-storage-alloy valve in FCV; a) Conventional control system and b) Hydrogen-storage-alloy valve. Hydrogen flux is automatically controlled by volume change of hydrogen storage alloy in  $H_2$  pressure.

## C.2. 多関節マニピュレータを有するスペースデブリキャプチャ

1957年のスプートニク1号打上以来[35]、宇宙開発は目覚ましい速さで発展し、多くのロケットや人工衛星が静止軌道に送り込まれた。使用済みロケットや運用を終えて機能停止した人工衛星、及びその微細破片や塗料などの大部分は現在も放置されたままであり、国際宇宙ステーションISSや運用中の人工衛星とともに静止軌道上を周回している。これらの不要な宇宙人工物は、総称してスペースデブリと呼ばれる。スペースデブリは3 km/s程度の高速で移動しているため[35]、衝突エネルギーが非常に大きい。運用中の衛星との衝突は致命的な損傷を与えるため、衝突の可能性が判明した場合には、スラスタを用いて回避行動が行われる。実際、国際宇宙ステーション（ISS）は運用開始以来、年1回のペースで回避行動を行っているが、その回数は年々上昇しており[36]、デブリによるリスクが高まっている。

静止軌道上のスペースデブリはNASAによって監視されている。図C.2に観測可能なスペースデブリ数の経時変化を示す[37]。中国の人工衛星爆破実験（2007年）[38]、ロシアの軍事衛星とアメリカの通信衛星との衝突（2009年）[39]により微細破片が急増した。2016年現在、5年前と比較してデブリ総数や微細破片の数は減少したものの、人工衛星を含む宇宙構造物やロケット本体の数は増加の一途を辿っている。大きなデブリほど1度の衝突によって多くの微細デブリを生じることとなり、衝突の可能性がさらに高まる。さらに、デブリ同士が衝突による自己増殖を繰り返して、スペースデブリが地球を覆ってしまうケスラーシンドローム[40]の発生が危惧されている。スペースデブリの増加シミュレーションは数多く行われている[41-43]。Liouら[41]によるシミュレーションでは、既にケスラーシンドロームに陥っており、今後打上を行わなくてもデブリの増加に歯止めがかからない状態にあるとの予測結果を得た。ただし、人工衛星などの主要なデブリを年間5個のペースで除去することにより、増加を抑制することが可能であるとの結果も得られている。除去の開始が早いほど増加抑制に効果があるとされており、一刻も早い除去技術の開発が望まれている。

スペースデブリ除去技術の開発は国際的な早急課題であり、各国で宇宙開発政策の重要案件

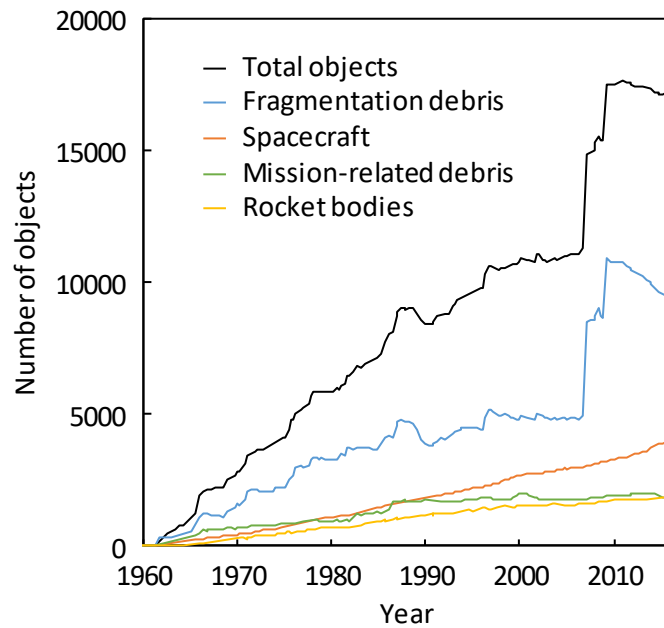


Figure C.2 Change of number of objects in Earth orbit [37].

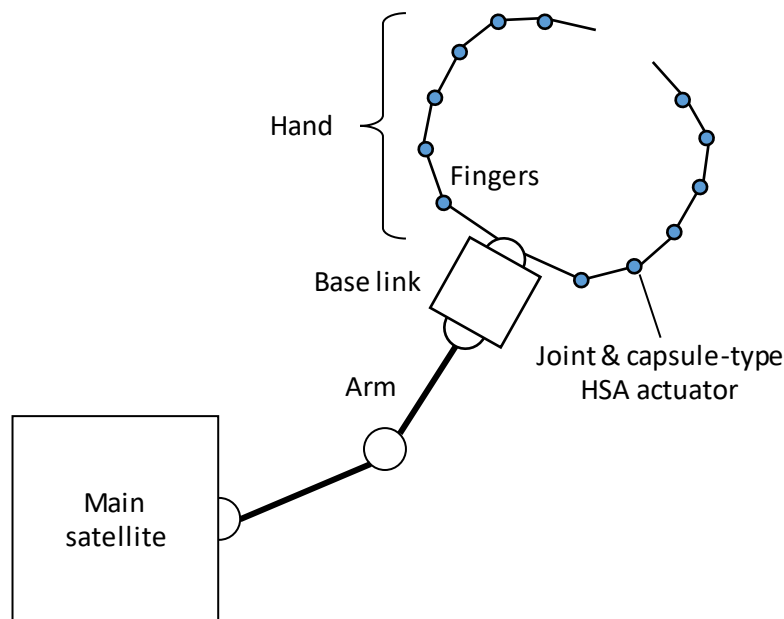


Figure C.3 Schematic of debris capture with super multi-link space manipulator; Actuators are shown in blue. Each finger has many joints and actuators to grasp various shapes of targets [52].

として明確に言及されている[44, 45]。これまでも様々なスペースデブリ除去計画が提案されているが、実用化には至っていない。そのほとんどは、対象となるデブリをアームやネットなどで捕獲した後、大気圏に突入させることで消滅させる[46-48]。また、Phipps [49]はレーザを地上

から照射することで蒸発させる手法を提案している。

上記の技術はデブリの除去に焦点を当てている。しかしながら、スペースデブリ、特に人工衛星には人類の叡智が結集されており、回収・再利用によってもたらされる利益は大きい。宇宙環境下での材質の劣化など、今後長期間ミッションを増やしていく中で必要となる知見が回収後の調査で得られる。故障などによって運用することのできない人工衛星の再利用も可能となる。したがって、ただ除去するだけでなく、持続可能な宇宙開発を目指したデブリの有効利用を模索していくことが重要となる。

過去の人工衛星回収ミッションとしては、STS-72 と STS-87 が挙げられる。STS-72 では、スペースシャトルに取り付けられたロボットアームを若田光一宇宙飛行士が操作し、SFU を回収した[50]。また、STS-87 では土井隆雄宇宙飛行士らが 8 時間の船外活動を行い、SPARTAN 201-04 を手で捕獲した[51]。現在までの回収ミッションでは、スペースシャトルが対象物体にまで近づき、アームで捕獲するか、場合によっては宇宙飛行士自身が捕獲している。ミッション効率が低い上、宇宙飛行士は高度な危険に晒されることとなる。日本はこうのとりを始めとし、優れた無人輸送機技術を有しており、デブリ回収作業にも応用することで安全かつ高効率なミッションの実現を期待できる。

著者らのグループは、スペースデブリを捕獲・回収することを目的とし、超多関節マニピュレータを搭載したデブリキャプチャ (図 C.3) を提案し、開発に取り組んできた[52-56]。このデブリキャプチャは、親機の先にアームを挟んでベースリンクが取り付けられ、その先に複数の多関節フィンガから成るハンド部を持つ。初めに、親機に取り付けられたスラストによってデブリとの相対速度を減少させ、ゆっくりとデブリに接近する。十分に近づいた後、アームを折り畳んでさらに相対速度を小さくする。同時に、多関節フィンガでデブリを鳥籠状に包み込んで捕獲する。様々な形状のデブリを捕獲するために、マニピュレータは 100 個程度の関節を有し、各関節にはアクチュエータが搭載される。宇宙で使用される人工物は、打上げ時に寸法及び質量が、宇宙空間においてはエネルギーが大きく制限される。したがって、本ロボットを実現するためには、小型、軽量かつ省エネルギーなアクチュエータが必要である。

従来の磁気モータでは鉄を使用するために質量が大きくなることに加え、高出力なモータほど消費エネルギーも大きくなる。圧電アクチュエータは応答に電力が必要であるし、変形量が小さい。さらに、これらのアクチュエータや形状記憶合金アクチュエータではそれぞれキュリー温度と相変態温度の制約を受ける。一方、水素貯蔵合金の水素吸収能には理論的な温度上限界が無い。駆動エネルギーとなる水素は酸素を製造する水の電気分解時に副生成するため、地上から輸送する必要が無い。さらに、水素圧変化が駆動を生み出すため、宇宙が真空であることを利用して省エネルギーを実現可能である。

### C.3. デブリ捕獲オペレーションへの応用に向けた検討

カプセル型水素貯蔵合金アクチュエータをデブリキャプチャ (図 C.3) に搭載した場合のデブリ捕獲ミッションの実現可能性を検討するために、シミュレーションを行った。解析モデルのフ

フィンガは4本とし、90°ずつ均等に配置した。各フィンガは15の関節を有し、全ての関節にカプセル型アクチュエータが搭載されている。相対速度  $v_{ref}$  で捕獲対象となるデブリがデブリキャプチャの正面から接近する。式 C.1 の制御則に従ってベースリンクとデブリの  $v_{ref}$  が小さくなるようにアームを折り畳む。

$$v_{ref} = \frac{v_d}{1 + (r_d + r_b) \exp l_b} \dots (C.1)$$

ここで、 $v_d$  はデブリの初期突入速度 (= 4 [m/s])、 $r_d$  と  $r_b$  はそれぞれデブリとベースリンクの半径、 $l_b$  はベースリンクの駆動距離である。さらに、各関節のアクチュエータは式 C.2 を満たした時に同時に動き始める。

$$R_{rev} < r_{bmax} + v_d \times (t_{close} - t_{follow}) \dots (C.2)$$

ここで、 $R_{rev}$  はベースリンクとデブリの相対距離、 $r_{bmax}$  は閉じた時のハンド部を正多角形とみなした場合の外接円の半径、 $t_{close}$  はハンド部が閉じるのに要する時間、 $t_{follow}$  はベースリンクの追従可能時間である。運動を開始したフィンガは第2章で得られたカプセル型アクチュエータの変形挙動 (図 2.16) に比例して運動する。すなわち、フィンガの変形角速度  $v_f$  は、

$$v_f = \alpha v_a \dots (C.3)$$

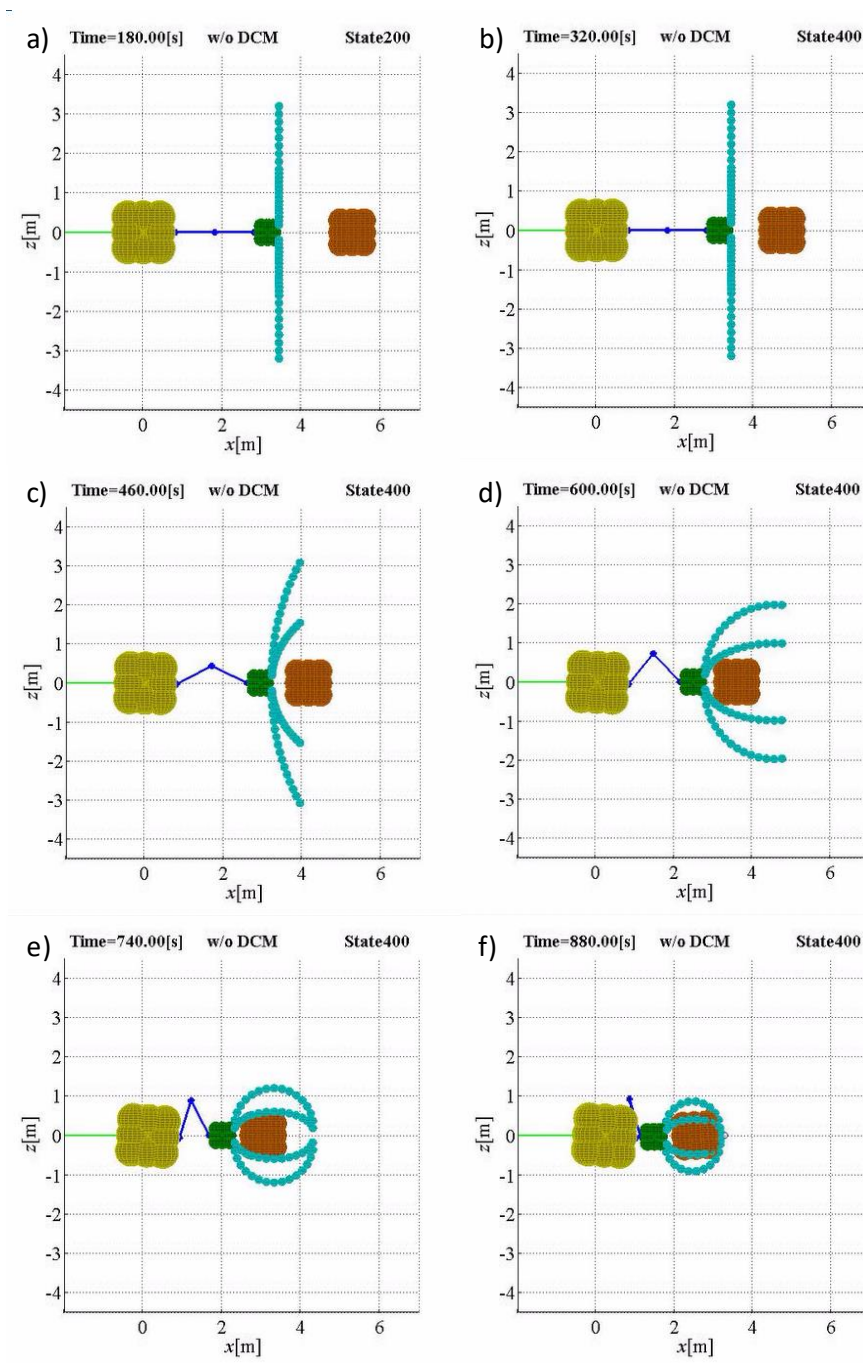
で表される。 $\alpha$  はアクチュエータ変形速度  $v_a$  に対する  $v_f$  の比であり、アクチュエータを取り付ける関節の設計によって決定される。今回は  $\alpha = 10000$  [rad/m] とした。解析には辻本ら [52] が開発したプログラムを用いた。その他の解析条件を表 C.1 に示す。

**Table C.1** Simulation condition of debris motion of debris capture with super multi-link manipulator.

	Mass [kg]	Inertia [kgm <sup>2</sup> ]
Main satellite	650	$\begin{bmatrix} 277 & 0 & 0 \\ 0 & 277 & 0 \\ 0 & 0 & 277 \end{bmatrix}$
Base link	50	$\begin{bmatrix} 3.85 & 0 & 0 \\ 0 & 3.85 & 0 \\ 0 & 0 & 3.85 \end{bmatrix}$
Target debris	800	$\begin{bmatrix} 192 & 0 & 0 \\ 0 & 192 & 0 \\ 0 & 0 & 192 \end{bmatrix}$

140 秒ごとの捕獲挙動を図 C.4 に、 $R_{rev}$  と  $v_{ref}$  の経時変化を図 C.5 に示す。解析開始から 390 秒でアームが作動し、デブリとの相対速度が急激に減少した。その後、減少は緩やかに転じ、700 秒時点で 0.5 m/s であった。相対速度が減少したことにより、相対距離の減少も緩やかになり、ハンド部の内側に滞在する時間が長くなった。アームの作動開始と同時にフィンガも閉じ始めた (図 C.6)。740 秒時点でハンドがデブリを包み込んでおり、捕獲できたことがわかる。アクチュエータの変形速度は水素導入から 369 秒後に最大となるが (図 2.16)、本解析での時刻に換算





**Figure C.4** Capturing motion of debris capture at a) 180 s, b) 320 s, c) 460 s, d) 600 s, e) 740 s and f) 880 s.

すると 759 秒であり、この時点で捕獲が成功している。その後は、アクチュエータの変形速度が低下し、ハンドも緩やかに閉じることでデブリを固定できた。

したがって、カプセル型水素貯蔵合金アクチュエータを、多関節マニピュレータを有するデブ

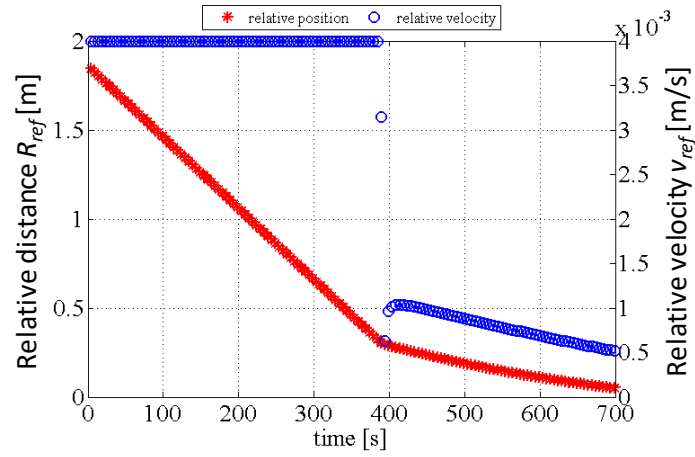


Figure C.5 Time change of relative distance  $R_{ref}$  and relative velocity  $v_{ref}$ .

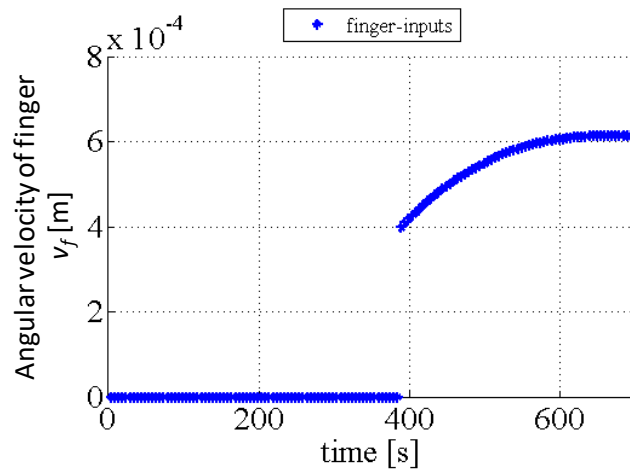


Figure C.6 Time change of relative distance  $R_{ref}$  and relative velocity  $v_{ref}$ .

リキャプチャに搭載することにより、相対相度を十分に減少させてから 1000 秒以内に捕獲が完了することが示唆された。これまでのデブリ回収ミッションは全てスペースシャトルを用いて行われているため単純に比較はできないが、十分に実行可能なタイムスケールである。さらに、カプセル型アクチュエータの変形は他のアクチュエータと比較して遅いため、デブリ捕獲時のタイムスケールで制御無しに速度の減衰が可能であり、他のアクチュエータに対する大きなメリットだといえる。

## 参考文献

- [1] Y.P. Khodyrev, R.V. Baranova, R.M. Imamov and S.A. Semiletov, "Structure and composition of the phases formed when nickel and palladium are sputtered in hydrogen," *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy*, **14**, pp. 1645-1648 (1978).
- [2] H.W. King and F.D. Manchester, "A low-temperature X-ray diffraction study of Pd and some Pd-H alloys," *Journal of Physics F: Metal Physics*, **8** [1], pp. 15-26 (1978).
- [3] 大角泰章, 新版水素吸蔵合金—その物性と応用—, アグネ技術センター (2008).
- [4] 石川博, 境哲男, "水素吸蔵合金を用いた二次電池の開発," *鉄と鋼*, **75** [11], pp. 2003-2009 (1989).
- [5] F.A. Kuijpers and H.H. Van Mal, "Sorption hysteresis in the  $\text{LaNi}_5\text{-H}$  and  $\text{SmCo}_5\text{-H}$  systems," *Journal of the Less-Common Metals*, **23** [4], pp. 395-398 (1971).
- [6] H.H. Van Mal, K.H.J. Buschow and A.R. Miedema, "Hydrogen absorption in  $\text{LaNi}_5$  and related compounds: Experimental observations and their explanation," *Journal of the Less-Common Metals*, **35** [1], pp. 65-76 (1974).
- [7] L.G. Hector, Jr., J.F. Herbst and T.W. Capehart, "Electronic structure calculations for  $\text{LaNi}_5$  and  $\text{LaNi}_5\text{H}_7$ : energetics and elastic properties," *Journal of Alloys and Compounds*, **353** [1-2], pp. 74-85 (2003).
- [8] V.V. Burnasheva, V.A. Yartys', N.V. Fadeeva, S.P. Solov'ev and K.N. Semenenko, "The crystal structure of the deuteride  $\text{LaNi}_5\text{D}_6$ ," *Doklady Akademii Nauk SSSR*, **238**, pp. 844-847, (1978).
- [9] T. Takeshita and W.E. Wallace, "Hydrogen absorption in  $\text{Th}(\text{Ni}, \text{Al})_5$  ternaries," *Journal of the Less-Common Metals*, **55** [1], pp. 61-65 (1977).
- [10] J.F. Lynch and J.J. Reilly, "Behavior of H- $\text{LaNi}_5$  solid solutions," *Journal of the Less-Common Metals*, **87** [2], pp. 225-236 (1982).
- [11] V.V. Karonik, M.I. Tsy-pin, M.V. Prokof'ev and D.N. Kazakov, "X-ray diffraction investigation of intermetallic compounds and their hydrides under a hydrogen pressure in the  $\text{LaNi}_5\text{-H}_2$  system," *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, **28** [1], pp. 105-107 (1983).
- [12] A.F. Andresen, "Structural studies of hydrides by neutron diffraction," *Hydrides for Energy Storage*, pp. 61-72 (1977).
- [13] T.K. Halstead, "Proton NMR studies of lanthanum nickel hydride: structure and diffusion," *Journal of Solid State Chemistry*, **11** [2], pp. 114-119 (1974).
- [14] C. Zhang, T. Gao, X. Qi, Y. Zhang, L. Tang, J. Zhou and B. Chen, "First-principles study of the micro-arrangement of hydrogen atoms and electronic properties of  $\text{LaNi}_5\text{H}_x$  ( $x: 0.5\text{-}7$ )," *Physica B: Condensed Matter*, **403** [13-16], pp. 2372-2382 (2008).

- [15] T. Miyashita and Y. Masuda, "Study on the interaction between hydrogen and metals of LaNi<sub>5</sub> type hydrogen absorbing alloys by means of DV-X $\alpha$  method," *Journal of Alloys and Compounds*, **475** [1-2], pp. 422-428 (2009).
- [16] S.A. Lushnikov and T.V. Filippova, "LaNi<sub>5</sub>- and RT<sub>3</sub>-based (R = Ce, Nd, Gd, Er; T = Co, Ni, Fe) hydrides prepared at low temperatures and H<sub>2</sub> pressures," *Inorganic Materials*, **49** [8], pp. 770-774 (2013).
- [17] P. Fischer, A. Furrer, G. Busch and L. Schlapbach, "Neutron scattering investigations of the LaNi<sub>5</sub> hydrogen storage system," *Helvetica Physica Acta*, **50**, pp. 421-430 (1977).
- [18] P. Thompson, J.J. Reilly and J.M. Hastings, "The accommodation of strain and particle size broadening in rietveld refinement; Its application to de-deuterided LaNi<sub>5</sub> alloy," *Journal of the Less-Common Metals*, **129**, pp. 105-114 (1987).
- [19] 松下政裕, 門出政則, 光武雄一, "水素吸蔵放出による水素吸蔵合金の体積変化の可視化計測," 佐賀大学理工学部附属海洋熱エネルギー変換実験施設報告, **16**, pp. 77-84 (2011).
- [20] 松下政裕, 門出政則, 光武雄一, "水素吸蔵合金の粒子崩壊による充填状態の変化に関する研究," 日本機械学会論文集 (B編), **78** [10], pp. 140-151 (2012).
- [21] H. Uchida, T. Ebisawa, A. Denda, T. Itoh and S. Tsuzuki, "Hydriding and dehydriding properties of LaNi<sub>5</sub> thin films," *Zeitschrift fur Physikalische Chemie*, **136**, pp. 1313-1318 (1989).
- [22] 岡本貢, 萩原善次, "水素吸収金属と水素との反応の速度論的研究," 日本金属学会誌, **44** [10], pp. 1111-1121 (1980).
- [23] W.E. Wallace, R.F. Karlcek, Jr. and H. Imamura, "Mechanism of hydrogen absorption by LaNi<sub>5</sub>," *The Journal of Physical Chemistry*, **83** [13], pp. 1708-1712 (1979).
- [24] T. Haraki, N. Inomata and H. Uchida, "Hydrogen desorption kinetics of hydrides of LaNi<sub>4.5</sub>Al<sub>0.5</sub>, LaNi<sub>4.5</sub>Mn<sub>0.5</sub> and LaNi<sub>2.5</sub>Co<sub>2.5</sub>," *Journal of Alloys and Compounds*, **293-295**, pp. 407-411 (1999).
- [25] R.C. Bowman, Jr., D.M. Gruen and M.H. Mendelsohn, "NMR studies of hydrogen diffusion in  $\beta$ -LaNi<sub>5-y</sub>Al<sub>y</sub> hydrides," *Solid State Communications*, **32** [7], pp. 501-506 (1979).
- [26] T.K. Halstead, N.A. Abood and K.H.J. Buschow, "Study of the diffusion of hydrogen in LaNi<sub>5+x</sub>H<sub>6</sub> compounds by <sup>1</sup>H NMR relaxation," *Solid State Communications*, **19** [5], pp. 425-428 (1976).
- [27] Y. Suzuki, T. Haraki and H. Uchida, "Effect of LaNi<sub>5</sub>H<sub>6</sub> hydride particles size on desorption kinetics," *Journal of Alloys and Compounds*, **330-332**, pp. 488-491 (2002).
- [28] D. Richter, R. Hempelmann and L.A. Vinhas, "Hydrogen diffusion in LaNi<sub>5</sub>H<sub>6</sub> studied by quasi-elastic neutron scattering," *Journal of the Less-Common Metals*, **88** [2], pp. 353-360 (1982).
- [29] G. Adachi, H. Sakaguchi, K. Niki, N. Nagai and J. Shimokawa, "Preparation of LaNi<sub>5</sub> films and their electrical properties under a hydrogen atmosphere," *Journal of the Less-Common Metals*, **108**

- [1], pp. 107-114 (1985).
- [30] T. Sakai, H. Ishikawa, H. Miyamura and N. Kuriyama, "Thin film preparation of hydrogen storage alloys and their characteristics as metal hydride electrodes," *Journal of the Electrochemical Society*, **138** [4], pp. 908-915 (1991).
- [31] 水素エネルギー協会, とことんやさしい水素の本, 新エネルギー・産業技術総合開発機構監修, 日刊工業新聞社 (1991).
- [32] 経済産業省資源エネルギー庁, エネルギー基本計画 (2014).
- [33] 水素・燃料電池戦略協議会, 水素・燃料電池戦略ロードマップ改訂版 (2016).
- [34] 中島良, 小川雅弘, 宮原秀夫, "地球温暖化防止に貢献する家庭用燃料電池エネファーム," *東芝レビュー*, **64** [10], pp. 46-49 (2009).
- [35] 岩崎信夫, 図説 宇宙工学概論, 丸善 (1999).
- [36] The NASA Orbital Debris Program Office, *Orbital Debris Quarterly News*, **19** [1] (2015).
- [37] The NASA Orbital Debris Program Office, *Orbital Debris Quarterly News*, **20** [1-2] (2016).
- [38] The NASA Orbital Debris Program Office, *Orbital Debris Quarterly News*, **11** [2] (2007).
- [39] The NASA Orbital Debris Program Office, *Orbital Debris Quarterly News*, **13** [2] (2009).
- [40] D.J. Kessler and B.G. Cour-Palais, "Collision frequency of artificial satellites: The creation of a debris belt," *Journal of Geophysical Research*, **83** [46], pp. 2637-2646 (1978).
- [41] J.C. Liou, "An active debris removal parametric study for LEO environment remediation," *Advances in Space Research*, **47** [11], pp. 1865-1876 (2011).
- [42] R. Walker and C.E. Martin, "Cost-effective and robust mitigation of space debris in low earth orbit," *Advances in Space Research*, **34** [5], pp. 1233-1240 (2004).
- [43] A. Rossi, L. Anselmo, A. Cordelli, P. Farinella and C. Pardini, "Modeling the evolution of the space debris population," *Planetary and Space Science*, **46** [11-12], pp. 1583-1596 (1998).
- [44] 内閣府, 宇宙基本計画 (2016).
- [45] Whitehouse, U.S. Government, *National Space Policy of the United States of America* (2010).
- [46] S. Nishida and S. Kawamoto, "Strategy for capturing of a tumbling space debris," *Acta Astronautica*, **68** [1-2], pp. 113-120 (2011).
- [47] Y. Ishige, S. Kawamoto and S. Kibe, "Study on electrodynamic tether system for space debris removal," *Acta Astronautica*, **55** [11], pp. 917-929 (2004).
- [48] R. Hoyt and R. Forward, "The terminator tether: Autonomous deorbit of LEO spacecraft for space debris mitigation," *Proceedings of 38th Aerospace Sciences Meeting & Exhibit*, p. AIAA-00-0329 (2000).

- 
- [49] C.R. Phipps, "A laser-optical system to re-enter or lower low Earth orbit space debris," *Acta Astronautica*, **93**, pp. 418-429 (2014).
- [50] National Aeronautics and Space Administration, *STS-72 Space Shuttle Mission Report* (1996).
- [51] National Aeronautics and Space Administration, *Mission Summary (STS-87)*; <http://science.ksc.nasa.gov/shuttle/missions/sts-87/mission-sts-87.html>
- [52] Y. Tsujimoto, T. Higuchi and S. Ueno, "Relation of initial conditions of debris capture with super multi-link space manipulator," *Proceedings of 7th Asia-Pacific International Symposium on Aerospace Technology*, pp. 1-17 (2015).
- [53] T. Higuchi, T. Yoshimura, W. Nakao, O. Fuchiwaki and K. Goto, "Motion simulation of debris capture with super multi-link space manipulator," *Proceedings of 29th International Symposium on Space Technology and Science*, p. 2013-d-40 (2013).
- [54] S. Tanaka, T. Higuchi, Y. Tsujimoto and S. Ueno, "3-dimensional motion simulation and control of super multi-link debris capture," *Proceedings of SICE Annual Conference 2014*, pp. 2047-2052 (2014).
- [55] Y. Tsujimoto, T. Higuchi, W. Nakao, O. Fuchiwaki, K. Goto and S. Ueno, "Motion and control of debris capture with super multi-link space manipulator," *Proceedings of 65th International Astronautical Congress*, p. 25025 (2014).
- [56] S. Kuroda, T. Higuchi, Y. Tsujimoto and S. Ueno, "Capturing simulation of space debris with super multi-link space manipulator," *Proceedings of SICE Annual Conference 2016*, p. We3I.7 (2016).

## 謝辞

本研究は、横浜国立大学大学院 工学府 機能発現工学専攻 物質とエネルギーの創生工学コース 博士課程後期の在籍中に、中尾航教授の下で行われた。以下に示す多くの方々に支えて頂いた。

6年間指導教員としてお世話になりました中尾航教授には、学部課程入学から現在に至るまで多大なる御指導を賜りました。研究活動に対する御指導・御鞭撻のみならず、研究者としての生き方を御教授賜りましたことに、厚く御礼申し上げます。

樋口丈浩准教授、淵脇大海准教授には、スペースデブリキャプチャ開発の共同研究者として多大なる御助言を賜りましたことに、感謝の意を表します。

尾崎伸吾准教授には、有限要素法に関する御指導と御助言を賜りました。心より御礼申し上げます。山本勲教授には水素貯蔵合金物性に関する御助言を賜ると共に、PCT 測定装置を使わせて頂きましたことに御礼申し上げます。また、それぞれの御専門に関して様々な御助言を賜りました高橋宏治教授及び岡崎慎司教授に感謝の意を表します。御多用中にも関わらず、中尾航教授と上記4名の先生方には、学位論文の審査に御尽力賜りました。重ねて御礼申し上げます。

当研究室での唯一の同期として、博士課程後期課程を共に過ごした吉岡俊介氏は、最大の友であり好敵手です。お互いに切磋琢磨し合い、時には慰め励まし合える友の存在には、精神的にも他大に助けられました。深く感謝の意を表します。

ポストドクかつ博士の先輩として研究や進路に関する御助言を賜りました東北大学 丸岡大佑助教、工学院大学 柳迫徹郎助教、本学 竹尾恭平産学官連携研究院に御礼申し上げます。平田智之氏には、共に取り組んだ水素貯蔵合金アクチュエータに関する研究を通して、議論を行い、多大なる御助力を賜りましたことに感謝致します。また、研究室生活の中で共に切磋琢磨した当研究室の学生諸子に感謝の意を表します。本学 航空宇宙システム研究室の田中聖也氏、辻本允人氏、黒田竣介氏、桑原直希氏には、スペースデブリキャプチャ開発に関する議論を通して宇宙工学の視点から御助言を賜りましたことに御礼申し上げます。

その他にも、本学内外の博士課程の諸氏、試料・実験装置を作製頂いた企業の皆様、国内外でお世話になった先生方等、多くの方々にご支援、ご助力を賜りました。厚く感謝申し上げます。また、本学 工学府（2014年4月－2015年3月）及び日本学術振興会（2015年4月－2017年3月）から特別研究員制度を通じて経済的な援助を賜りました。

最後に、博士課程後期への進学に理解を示し、陰ながら応援し続けてくれる両親と妹 千恵、弟 康太に最大限の謝意を表します。

2017年2月