水素吸蔵合金による蓄冷式冷凍機

松原 洋一, 金子 充宏*

日本大学原子力研究所 船橋市習志野台 7-24-1

* (株)鈴木商館 (委託研究員) 川越市芳野台 2-8-52

(1987年10月15日受理)

Regenerative Cryocooler with Hydride Absorption Compressor

Yoichi MATSUBARA and Mitsuhiro KANEKO*

Atomic Energy Research Institute, Nihon University, 7-24-1 Narashinodai, Funabashi 274

* Suzukishokan Co., Ltd. (Research Assistant), 2-8-52 Yoshinodai, Kawagoe 350

(Received October 15, 1987)

Synopsis :

This paper describes the feasibility study of the regenerative cryocooler operating directly by the hydride absorption compressor. The gas compression parts of the split Stirling or Vuilleumier cycle could be replaced with the gas absorption compressor, if the pressure response of the absorption compressor is high enough to drive the regenerative cryocooler directly. Our simplified theory indicate that the pressure response of the order of seconds could be obtained by increasing the heat transfer area keeping heat capacity of the hydride and the wall material constant. We found a number of flattened capillary tubes as the hydride receptacle was suitable to the high response hydride compressor system. As the experimental results of this compressor system connected with pneumatic controlled expander, the minimum temperature of 95K was obtained when the heating and cooling temperature of the hydride receptacle was 90 and 20°C, and the cycle frequency of 0.5 Hz.

1. はじめに

小型冷凍機の信頼性を阻害させている要因のなかで、最も大きな問題となっている部分として、作業流体を圧縮させる機構が挙げられる。G-M サイクルにおいては別置き油潤滑式圧縮機が用いられるが、この場合には油分離器、吸着器等の不完全さに基づく油蒸気の低温部への混入により、冷凍能力の劣化を誘起する。

Stirling サイクルにおいては、ドライシール圧縮ピストンが用いられるが、シールの摩耗や機械的振動発生の問題がある。VM サイクルにおいては、高温部が存在するために構成材料の寿命や壁面からのガス発生の問題が考えられる。

以上のような問題をさける方法の一つとして、気体の吸蔵合金や各種吸着材を用いた熱的な圧縮機構が考えられている¹⁻⁴⁾。しかし従来の方式では、いずれも複数台の熱的圧縮ユニットを、吸入吐出弁を介して相

互に接続し、一定の高圧、低圧源を発生させる方式であり、冷凍機としては J-T サイクルおよび G-M サイクルにのみ適応が可能な方式である。

われわれは、水素吸蔵合金を用いた熱的圧縮機において加熱冷却の周期を検討した結果、これを Stirling サイクルや VM サイクルの圧縮機部分に置き換えられる可能性のあることを見いだした⁵⁾。本論文では、その基本的な考察および予備的な実験結果について述べる。

2. 圧縮部の基本モデル

一定容積内の水素ガス雰囲気中にある吸蔵合金を加熱冷却すると、その温度に対応して水素ガスの圧力変動が生ずるが、その圧力応答性を知るために、Fig. 1 に示す基本モデルを考える。このモデルにおける水素ガスの吸蔵行程は、使用される吸蔵合金の特性を表す PCT 線図上で示される。

Fig. 2 は、代表的な水素吸蔵合金である LaNi₅ の

Fig. 1 Fundamental model of the pressure swing generator.

Fig. 2 PCT diagram of LaNi.

PCT 線図で、横軸は合金中の水素量を重量パーセントで示してある。実線は、一定温度で圧力を増加させた場合の平衡状態（吸蔵圧力）を示し、破線は圧力を減少させた場合の平衡状態（解離圧力）を示している。このように吸蔵・解離特性間には、ヒステリシスが見られるが、本研究のように加熱・冷却によって圧力変化をさせる場合の特性は、以下のようにして求められる。まず、状態Aにおいて Fig. 1 の伝熱面が加熱されると、合金中に吸蔵されていた水素ガスが解離して放出されるため容器内圧力が上昇する。したがって合金内の水素ガスの状態は、図中AからBに移動する。同様に、伝熱面が冷却されると合金中の水素ガスは、再び平衡を保とうとするために吸蔵が開始されBからAに戻り、1サイクルが完了する。

一般に、冷却行程では反応熱 (Q_h) が発生し、加熱

行程では吸熱効果 ($-Q_h$) が生ずる。したがって水素ガスの温度を T_s 、加熱冷却流体（以下2次流体と記す）の温度を T_t とするとき、Fig. 1 のモデルでは、水素ガスの温度変化を次式で表すことができる。

$$(C_s + C_w) \frac{dT_s}{dt} = \kappa \cdot S (T_t - T_s) + Q_h \quad (1)$$

ここで C_s は水素化物の熱容量、 C_w は伝熱壁材の熱容量、 κ は熱伝達率、 S は伝熱表面積である。なお、熱伝達率 κ には、2次流体と伝熱面との間の熱伝達係数および伝熱面と水素化物との間の熱伝達が考慮されているものとする。平衡状態における圧力 P (kg/cm²) と温度 T_s の関係は、PCT 線図上のプラトー領域内ならば

$$\ln(P) = \frac{\Delta H}{RT_s} - \frac{\Delta S}{R} \quad (2)$$

で表される⁶⁾。ここで ΔH は反応熱に基づく水素化物のエンタルピー変化、 ΔS はエントロピー変化、 R は気体定数である。

室温付近の水素ガスを理想気体近似すれば、Fig. 1 の気体容積 V が温度 T にあるとき

$$PV = 0.098(m - m_s)RT \quad (3)$$

と置く。ここで m は全系の水素量、 m_s は水素化物中の水素量で反応熱の定義から

$$Q_h = \Delta H \frac{dm_s}{dt} \quad (4)$$

の関係にあるものとする（ただし ΔH は負の値である）。

以上の関係をまとめると

$$\begin{aligned} \frac{dT_s}{dt} = & \left\{ C_s + C_w + 0.098 \frac{V}{T} \left(\frac{\Delta H}{RT_s} \right)^2 \right. \\ & \times \exp \left(\frac{\Delta H}{RT_s} - \frac{\Delta S}{R} \right)^{-1} \kappa \cdot S (T_t - T_s) \left. \right\} \quad (5) \end{aligned}$$

Fig. 3 Pressure response following the step change of the second fluid temperature.

Table 1 Fixed parameters used in Fig. 3 to 4.

Enthalpy change of LaNi ₅	ΔH	-1560 (J/g)
Entropy change of LaNi ₅	ΔS	-55.6 (J/g·K)
Max. temperature of secondary fluid	T_h	353 (K)
Min. temperature of secondary fluid	T_c	298 (K)
Sum of heat capacities	$\sum C_i$	1.0 (J/K)
Min. gas volume	$V_{\min}$	1.0 (cc)
Max. gas volume (for Fig. 4)	$V_{\max}$	6.0 (cc)
Heat transfer rate (for Fig. 4)	$\kappa \cdot S$	10.0 (W/K)

を得る。ここで $T=\text{const}$ (気体容積と水素化物との間に効率のよい蓄熱器が挿入されていることを意味する) を仮定すれば、2次流体の温度変化に対応する水素化物の温度が求められる。

Fig. 3は(5), (2)式の関係から Table 1 のパラメータを用いて T_f のステップ変化 (20~80 °C) に対する圧力応答を Runge-Kutta 法によって求めたもので、各パラメータの設定を適切に行えば1秒程度での圧力平衡も可能であることを示している。また、このとき得られる圧縮機としての処理流量は、水素化物を出入する量に等しいから

$$\frac{dm_s}{dt} = \frac{1}{0.098} \frac{V}{T} \frac{\Delta H}{(RT_s)^2} \left(\frac{dT_s}{dt} \right) \times \exp \left(\frac{\Delta H}{RT_s} - \frac{\Delta S}{R} \right) \quad (6)$$

で与えられる。

3. 蓄冷式冷凍機への応用

蓄冷式冷凍機の膨張機部分にディスプレイサを使用する形式があるが、この場合、膨張機部全体の容積はパルス管冷凍機と同様に一定である。しかし膨張空間の温度が所定の低温度に保たれている場合には、圧縮部から流入する作業流体から見れば、膨張機部分に室温の変容空間があるのと等価と見なすことができる。そこで(5)式の V を

$$V = V_0 + \frac{1}{2} (V_{\max} - V_0) (1 - \cos(\omega t + \phi)) \quad (7)$$

と置くことにより、冷凍機用圧縮機としての水素化物の特性を知ることができる。ここで $V_{\max}$ は仮想可変空間の最大容積、 V_0 は、それ以外の一定容積、 ϕ は2次流体温度変化との位相角である。

Fig. 4は2次流体として30 rpmの台形の変化を仮定した場合の計算結果の一例で、この場合位相角 ϕ は40度で、図示ようになる (T_f の最小値に対する $V_{\max}$ の進みを正とする)。その他のパラメータは

Fig. 4 Cyclic response of the pressure.

Table 1の値を用いた。結果として得られた最大圧力差は約1.4 MPaで、これは2次流体の最高、最低温度における各平衡圧力の差に対して96%を示している。

一方、水素化物の吸蔵、解離の状態は一定容積で考えた場合の Fig. 2 の変化とは異なり、Fig. 5 のように PCT 線図上で反時計回りのループを描くようになる。これは冷凍発生に必要な熱的な仕事量がこのループの大きさに関係していることを意味している。

Fig. 5 PCT plane of metal hydride for pressure swing (in case of variable volume).

Fig. 6 は仮想空間に対する PV 線図を異なる位相角についてプロットしたもので $\phi=0$ のとき Stirling や VM サイクルと類似の形となっている。一方, ϕ を 40 度近くまで増大させると PV の形はむしろ G-M サイクル的になり単位可変容積当りの冷凍能力が増大することを示している。

Fig. 6 PV diagrams of the regenerative cycle.

4. 特性試験方法および結果

(5), (2) 式の関係から明らかなように, 圧力応答性を上げるためには水素化物および伝熱壁材の熱容量当りの熱伝達割合を大きく設定する必要がある。その具体例として Fig. 7 に示すような複数本の薄肉キャピラリー管内に水素吸蔵合金の粉末 (約 60 mesh) を充填する方式を検討した。幸い水素ガスは粘性が低いいため圧力損失が起きにくいことから, キャピラリー管を

Fig. 7 Details of the pressure swing generator.

図示のように偏平にして, 熱容量当りの伝熱面積を大きくさせることが可能である。

使用したキャピラリー管は外径 1.6 mm, 肉厚 0.15 mm で 1 本当たり 0.2 g の LaNi_5 を充填し, 合計 35 本で 7 g を使用した。伝熱面の加熱冷却には, 温水冷水を交互に流す方式とした。

Fig. 8 Experimental result of cyclic pressure response.

初めに圧縮部のみの単体テストを行った。Fig. 8 は, キャピラリー部のガス容積約 0.8 cc に, 1 cc の外部一定容積を加えた場合の圧力応答性を測定したもので, 20 °C の冷水 50 cc と 90 °C の温水 40 cc を 1 秒間隔で流した場合, 最大圧力差 15.1 atm, 圧縮比 8.2 を得た。これは熱平衡状態のときに得られる値に対して約 75 % に達している。

次に冷凍機としての特性試験を Fig. 9 に示す方法で行った。構造を簡単にするために膨張機には気体圧制御方式を採用した。シリンダーは外径 12 mm, 肉厚

Fig. 9 Schematic of the cryocooler coupled with the hydride compressor.

Fig. 10 Experimental results of test cryocooler (at 290 K).

0.3 mm, 全長 60 cm の SUS 304 管で膨張ピストンは布入りベークライトを用いた。ピストン, シリンダー間の隙間はギャップ蓄冷器として利用されている。膨張ピストンの温端部には, ストローク測定用の差動トランスのコアを取り付けてあり, ストロークの調節はバッファ容積入口に設けた絞り弁によって行った。圧縮部と膨張部は内径 1 mm の銅管で接続されている。膨張ピストンの移動速度は, ピストン両端の圧力差によって制御されているため, 2 次流体の切替え時間と位相を合わせる必要性はとくにない。

Fig. 10, 11 に 2 次流体の切替え周期 1 s (30 rpm) のときの実測データを示す。(a) は 2 次流体温度と, 水素ガス圧力の関係, (b) はその圧力と膨張機の容積変化との関係, (c) はその PV 線図を示している。膨張機の低温端が室温 (290 K) のときはストローク 15 mm で冷凍発生量 350 mm が得られた。PV の形はほぼ矩形となり, この膨張機で得られる最大冷凍発生量, $V_{\max} (P_h - P_l)$ の約 80% を得ている。

今回の実験で得られた最低到達温度は 95 K で, 冷凍発生量は約 250 mm に減少している。これは膨張機の駆動に必要な圧力差を保たせるために, 気体圧制御系の調節弁を絞り込むことによってストロークを減少

Fig. 11 Experimental results of test cryocooler (at 95 K).

させたことによる。また Fig. 11 (b) の PV の形が右上がりになっているのは, この種の気体圧制御系の欠点であって蓄冷器の効率の観点からは, むしろ Fig. 6 のように右下がりになっていることが望まれる。この PV 線図の形を改善させるためには, 次の 2 点についてさらに検討を加える必要がある。

- 1) 膨張ピストンの圧力波に対する位相をさらに遅らせることが可能となるような制御系に変更する (今回試作した装置では, この位相を遅らせるとストロークが減少するという欠点をもっている)。
- 2) 水素吸蔵合金の加熱冷却系を改善し, 圧力波形を sin 波あるいは台形波に近づける。

5. ま と め

水素吸蔵合金を室温付近で加熱冷却することにより生ずる水素ガスの圧力波を用いて蓄冷式冷凍機を直接駆動させる方式が可能であることが実証された。

計算の示すところによれば水素吸蔵合金の単位量当りの伝熱面積を大きくすること, および伝熱面を構成する壁材の熱容量を小さくすることが同時に成立するような構造が, 圧力応答性を上げるための必要条件となっている。

具体的な方法として今回実験に用いた偏平キャピラリー管はこの条件をほぼ満足しており、気体圧制御方式による膨張機との組合せで最低到達温度 95 K を得た。しかし試験装置の最適運転周波数は 0.5 Hz 程度であって蓄冷器式冷凍機を効率よく直接駆動させるための周波数としては、まだ十分とはいえない。現在のキャピラリー方式でさらに周波数を上げるためには、(5)~(7)式の関係で明らかなように、膨張機の高さに対するキャピラリーの本数をさらに増やすか、あるいは蓄冷器の無効容積を減らす必要がある。

今後検討を進めていくべき問題点としては、

- 1) 吸蔵合金の体積膨張に基づく粉碎化が性能劣化に与える影響
- 2) 2次流体による伝熱面の加熱冷却方法の改善と冷凍機としての総合効率の評価
- 3) 高速化をさらに進めることによるパルス管冷凍方式への適応性の検討
- 4) 従来から検討が進められている J-T サイクル Gifford-McMahon サイクルへの応用

等が考えられる。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、そのきっかけを与えていただいた電総研の川田正国氏、鈴木商館(株)の馬場彬暢氏および材料を提供していただいた鈴木 譲氏に謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) W. H. Hartwig: NBSSP-508 (1978) 135
- 2) K. B. Sigurdson: NASACP-2287 (1983) 343
- 3) C. K. Chan: Proceedings of the Third Cryocooler Conference, NBSSP-698 (1985) 42
- 4) J. A. Jones: Proceedings of the Third Cryocooler Conference, NBSSP-698 (1985) 53
- 5) Y. Matsubara, M. Kaneko, J. Suzuki and K. Hirosawa: International Cryocooler Conference at Eaton, MD (1986), to be press
- 6) 大角泰章: 金属水素化物—その物性と応用—, 化学工業社, 東京 (1983) 35