

# 摩擦攪拌プロセスによりナノ組織化された マグネシウム系水素吸蔵合金の創製

大阪市立工業研究所 加工技術研究部  
研究員 木元 慶久  
(平成 26 年度一般研究開発助成 AF-2014019)

キーワード：摩擦攪拌プロセス，マグネシウム，水素吸蔵合金

## 1. 研究の目的と背景

エネルギー媒体としての水素は、家庭用エネファームや燃料電池自動車などで既に実用化されており、天然ガス／水素の混合燃料による水素火力発電も海外で実証段階を迎えている。このような中で水素吸蔵合金は、Ni 水素電池負極の高性能化、車載水素吸蔵タンクや水素供給ステーション等の安全性向上、低温低压動作、省スペース化等を通じて、福島原発事故後の日本において、温室効果ガスや難処理廃棄物を増やさない持続可能な水素社会を構築するためのキーマテリアルの一つである<sup>1)</sup>。

Mg 合金は軽量で水素吸蔵量が多く、比較的安価であるため車載水素吸蔵材料として有望とされてきたが、水素の吸蔵・放出の際の温度が高く、速度が遅いという課題があり、触媒作用を有する Ni, Cu, 希土類, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 等を添加し Mg 合金粉末の内部や表面を改質することで課題の解決が図られてきた。このような成分の最適化に加え、近年、金属組織の微細化・非晶質化が水素吸蔵特性の向上に重要であることが指摘され、ボールミリング (BM) を用いたメカニカルアロイング、メカニカルグラインディング、ナノ積層化等の、ナノ組織化プロセスによる水素吸蔵合金の創製が盛んに行われている<sup>2)</sup>。

そこで本研究では、摩擦攪拌接合 (FSW) を表面改質に応用した摩擦攪拌プロセス (FSP)<sup>3)</sup> を発展させ、Mg または Mg 合金基材と第二元素板材を重ね摩擦攪拌プロセス (FSLP) により合金化するプロセス<sup>4)</sup>、さらに所定量のセラミックスナノ粒子を攪拌部に複合化し組織を微細化する摩擦攪拌粉末プロセス (FSPP)<sup>2)</sup> を確立し、攪拌部に超微細粒組織を有する Mg 基ナノ組織合金の創製を試み、水素吸蔵特性の評価を行った。

## 2. 実験方法

### 2.1 FSLP による合金創製<sup>4)</sup>

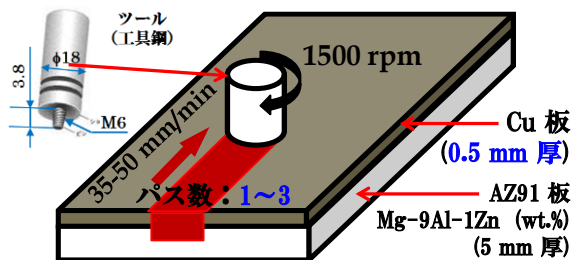


図 1 Cu/AZ91 系 FSLP

図 1 に示す条件を用いて Mg 合金 AZ91 と Cu の合金化を行った。攪拌部に均質な合金を得るために同一線上に 1～3 パスの重複処理を実施した。

### 2.2 FSPP による複合材料創製<sup>2)</sup>

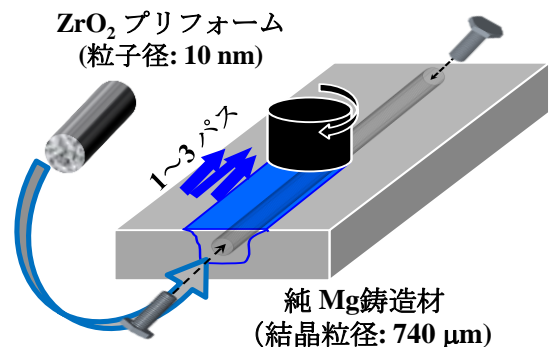


図 2 Mg/nano-ZrO<sub>2</sub> 系 FSPP

従来の FSPP の研究では、板表面に溝加工しそこへ粉末を充填する方式が大半であったが、工具回転により粉末の一部が溝から外へ飛散するため、添加量を制御できていなかった。そこで本研究では図 2 に示すように、横穴加工後に粉末またはプリフォームを充填し両端からねじ止めする簡単な方法で、粒子の添加量 (体積率) を制御することに成功した。ZrO<sub>2</sub> ナノ粒子の体積率は 1.7 vol% または 5.3 vol% に設定した。ツール回転数 1500rpm、送り速度 50mm/min とした。

### 2.3 組織評価

攪拌部断面の組織観察は光学顕微鏡 (OM) Nikon AZ100, レーザー顕微鏡 (LM) KEYENCE VK-8500, 走査型電子顕微鏡 (SEM) JEOL JSM-6610 LA, 透過型電子顕微鏡 (TEM) JEOL JEM-2100 IM により行った。結晶粒径は LM 像または TEM 像に切片法を適用して求めた。多点プログラム対応の微小ピッカース硬さ測定システム Future-Tech FM-300/ASV-90 により攪拌部の組織の均質性を評価した。

Rigaku SmartLab の微小部 X 線回折を用いて攪拌部の構成相を同定し、Williamson-Hall プロットにより結晶子サイズを求め、RIR 法により構成相の質量比を求めた。

### 2.4 水素吸蔵量評価

攪拌部から厚さ約 6μm、約 2g の薄片試料をエンドミル加工により削出し、図 3 の水素吸蔵量測定装置 ROUND SCIENCE SH-1000 の試料容器に入れ、Sieverts 法により温度 300°C、圧力 2 MPa における水素吸蔵量を評価した<sup>4)</sup>。

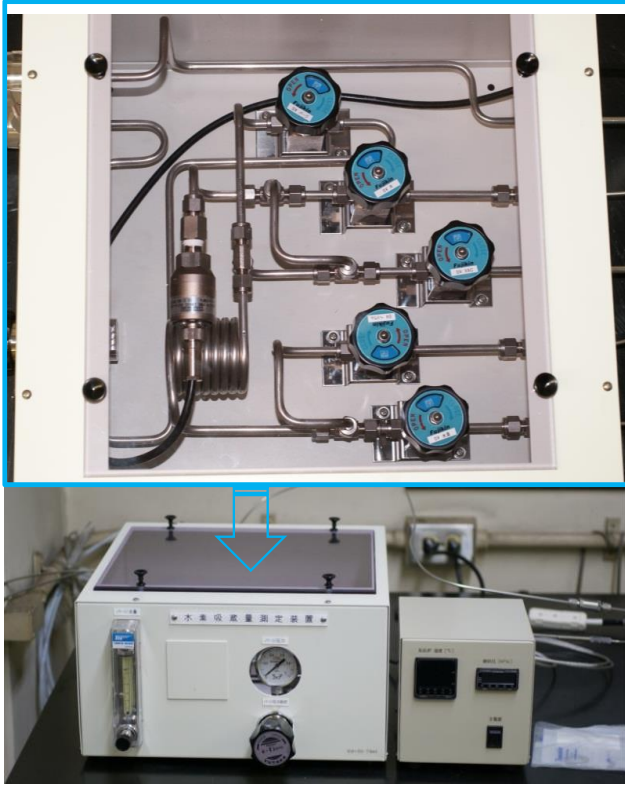


図3 水素吸蔵量測定装置

### 3. 実験結果および考察

#### 3・1 FSLPによる合金創製<sup>[1]</sup>

図1に示したCuおよびAZ91を重ねて攪拌するFSLPにより得られた1パス後、3パス後の断面マクロ組織を図4の(a),(d)に、硬さマップを(b),(e)に、攪拌部中央のSEM像を(c),(f)にそれぞれ示す。1パス後の攪拌部は不均質であったものの、攪拌が進行した領域では(c)に示すようにオニオンリング内に層間隔10 $\mu\text{m}$ 程度のMg/Cu多層組織が発達し、柴田ら<sup>5)</sup>が超積層法で作製した組織に近い組織が簡便に得られた。Mg-rich層には300nm以下の析出物が、Cu-rich層には1 $\mu\text{m}$ 以下の結晶粒または析出物が見られた。この多層組織は3パス後には消失し、析出物の径が3 $\mu\text{m}$ 以下の均質な組織が攪拌部全域に生成した。3パス後の攪拌部の平均硬さは116HVであり、これはAZ91母材の約2倍であった。硬さのばらつき(標準偏差)も約半分に低減した。攪拌部中央の微小部X線回折によると、径3 $\mu\text{m}$ 以下の析出物は三元系金属間化合物CuMgAlと同定され、豊富な界面を有する24wt.%Mg/76wt.%CuMgAl複合材料がその場生成した。

以上は上板が0.5mm厚のCuの場合であるが、高合金化を目的として1.0mm厚のCuを用いたAZ91とのFSLPも試行した。この場合3パス後も攪拌部は均質化しなかったが、32%Cuの視野では析出物が約1 $\mu\text{m}$ 以下まで微細化し、67%Cuの視野では析出物粒子のみからなる多孔質組織が確認された。

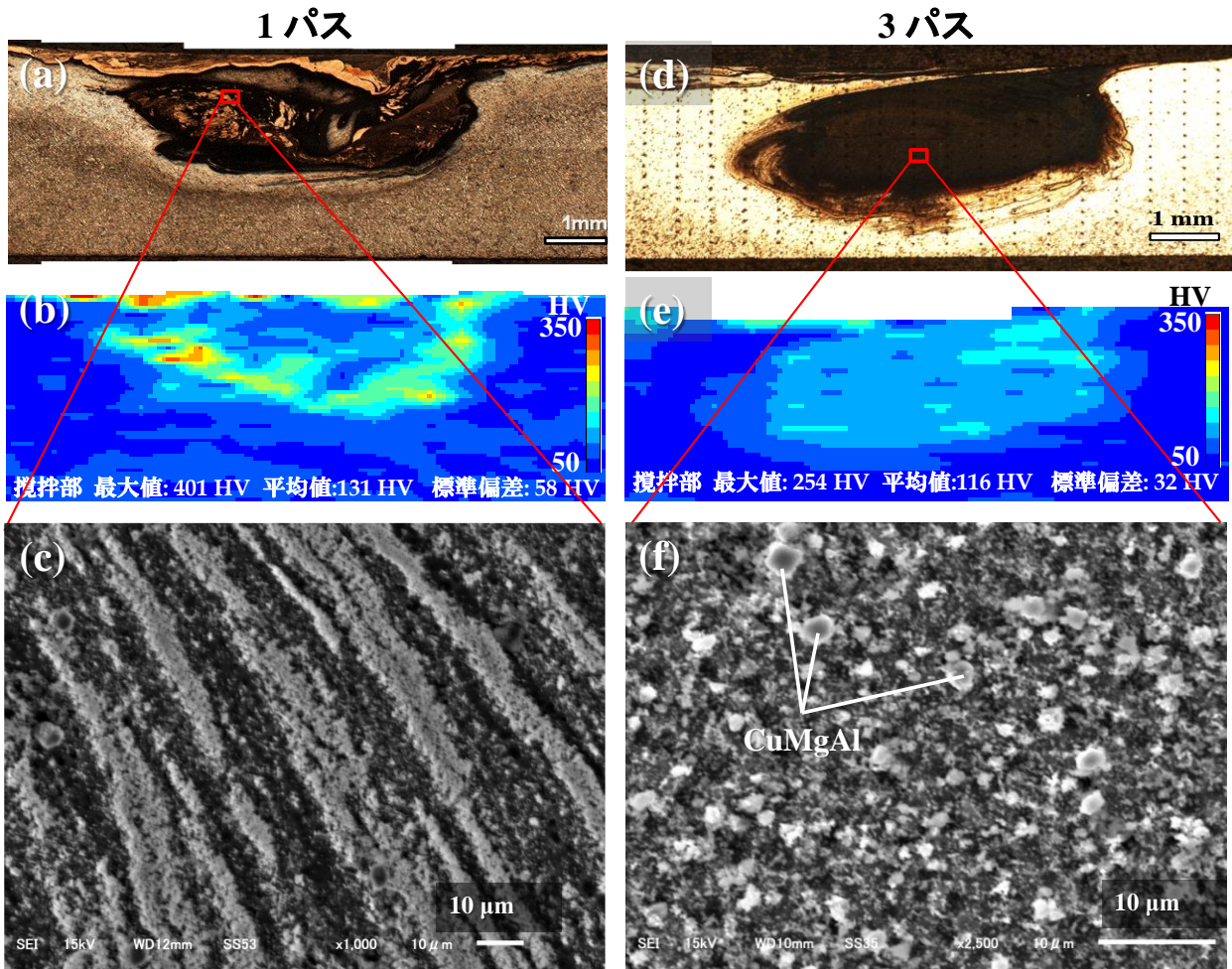


図4 Cu/AZ91系FSLP試料の1パスおよび3パス処理後の断面マクロ組織、硬さマップおよび微細組織



### 3・2 FSPPによる複合材料創製 [2]

図2に示した体積率制御FSPPにより得られた3パス後のMg/nano-ZrO<sub>2</sub>複合材料の断面組織を図5に示す。

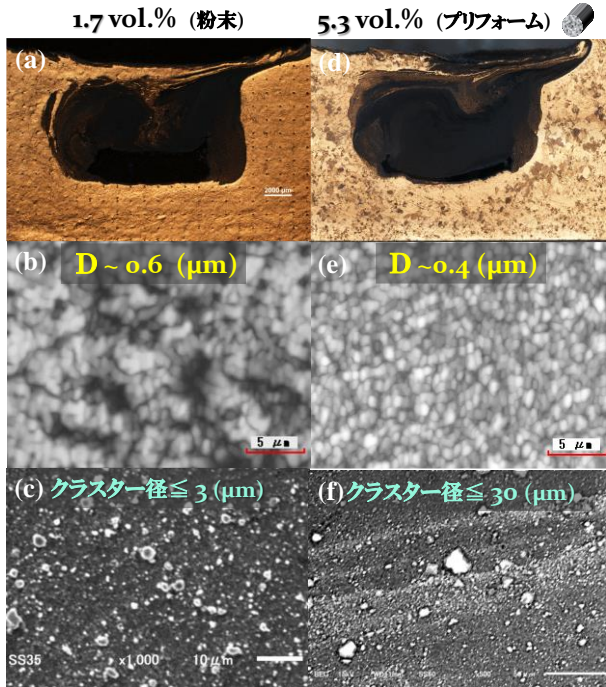


図5 体積率制御FSPPにより得られたMg/nano-ZrO<sub>2</sub>複合材料の断面組織

1.7vol.%および5.3vol.%のZrO<sub>2</sub>を添加した断面マクロ組織(a), (b)では、いずれもZrO<sub>2</sub>ナノ粒子が攪拌部に広域に分散していたが、攪拌部中央のSEM像(c), (d)によれば、添加粒子の一部が凝集粒子(クラスター)として残留していた。プリフォームとして添加した場合より粉末状で添加した場合の方がクラスター径は小さかった。LM像(b), (e)における攪拌部の結晶粒径はいずれも1μm以下の超微細粒であった。FSPP前のMg鋳造材の結晶粒径は740μmと粗大であったが、添加したナノ粒子が結晶粒成長を抑制するピンニング効果によって、1/1000オーダーの結晶粒微細化が達成された。

Mg/5.3vol.%nano-ZrO<sub>2</sub>複合材料の攪拌部中央のTEM像を図6に示す。

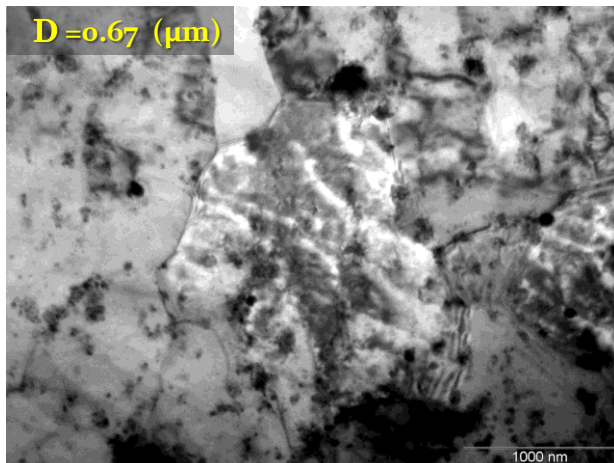


図6 Mg/5.3vol.%nano-ZrO<sub>2</sub>複合材料の攪拌部TEM像

線分法による結晶粒径は0.67μmであった。TEM像内で比較的小さな結晶粒はひずみが小さく、動的再結晶後の段階にあり、粒界に存在するZrO<sub>2</sub>粒子によって粒成長がピン止めされていた。一方、比較的大きな粒子では粒内にもZrO<sub>2</sub>粒子が見られ、転位をトラップして動的再結晶を遅らせている様子が見受けられた。

Zennerによると、半径rの粒子が体積率fで均一に分散した金属・合金における定常粒成長において最終的に到達する結晶粒径D<sub>f</sub>は、ピン止め力と粒成長の駆動力のつり合いから次式で与えられる[6]。

$$D_f = 4r / (3f)$$

粒子体積率の値が明示されたFSPPの過去の文献[7-9]および本研究で得られている結晶粒径と粒子径/体積率の関係を示す図7を、上式のZennerの関係式の直線とともにプロットしたのが図7である。本研究が最もZenner pinning limitに近い結晶粒微細化を実現していることが分かる。

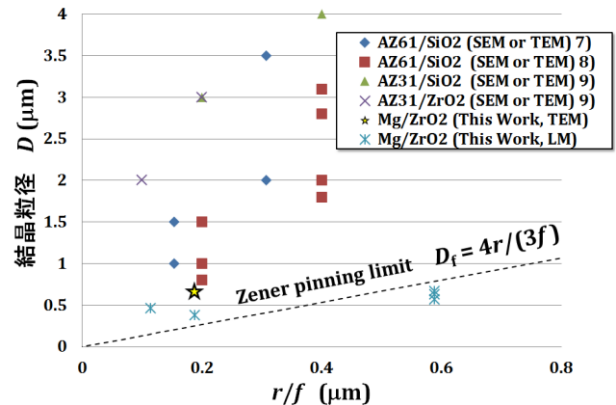


図7 粒子体積率が既知のFSPPにおいて得られた結晶粒径と添加粒子径/体積率の関係

図8は過去の約40件のFSPPの文献および本研究における添加粒子径と結晶粒径の関係を示すものである[2,3] (大半の研究において粒子体積率は明示されていない)。本研究により添加粒子径10nmの領域に初めてデータがプロットされた。添加粒子径50nmで3~4パスのFSPPで得られた最小結晶粒径に匹敵する微細化が本研究では2~3パスのFSPPで得られている。今後、粒子体積率の向上等の方策により、100nm以下のナノ結晶組織の実現による水素吸蔵・放出特性の向上を目指す。

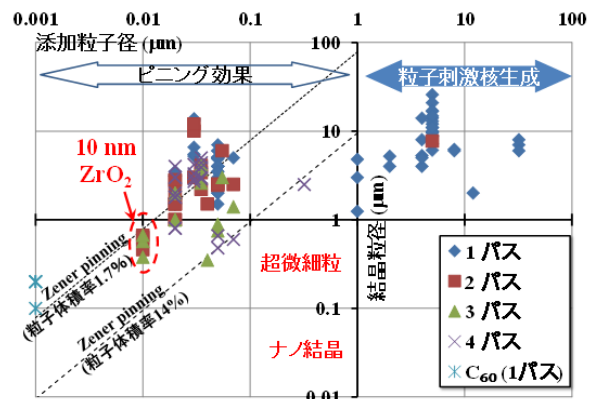


図8 FSPPの文献調査および本研究において得られた添加粒子径と結晶粒径の関係 [2,3]

### 3.3 水素吸蔵特性

図9にBMおよび本研究のFSPPにより得られたMg/酸化物複合材料の水素吸蔵曲線を示す<sup>10)</sup>。BMによりナノ組織化されたMg/酸化物複合材料ではおよそ1分で4~6質量%の水素を吸蔵しているのに対し、今回得られたFSPP複合材料の削出試料では、瞬時に水素を吸蔵したものの、300℃、2MPaにおける水素吸蔵量は1.4質量%にとどまった。

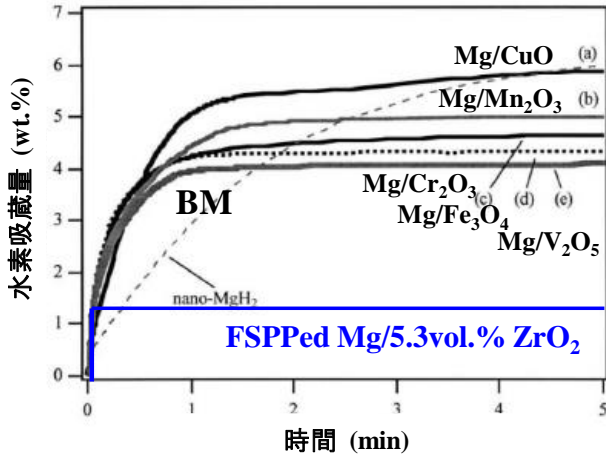


図9 BMおよびFSPPにより作製されたMg/酸化物複合材料の300℃における水素吸蔵曲線<sup>10)</sup>

図10に、BMによりナノ組織化されたMgH<sub>2</sub>のミリング時間と結晶子サイズの関係を示したグラフ<sup>11)</sup>内に、今回FSPPにより得られたMg/5.3vol.%nano-ZrO<sub>2</sub>複合材料の結晶子サイズを重ねて示す。本研究で得られた複合材料の結晶子サイズは17nmであった。これはBMによるナノ組織化でおよそ2時間かかる組織であり、FSPP(送り速度50mm/min, 攪拌部幅12mm)では削出工程を含めても2分程度で得られている。今後FSPPにより結晶子径10nm以下のナノ組織化が可能となれば、水素吸蔵量、吸蔵速度の向上だけでなく、水素吸蔵合金の実用化への重要課題である合金生産速度を一桁以上向上させることが期待できる。

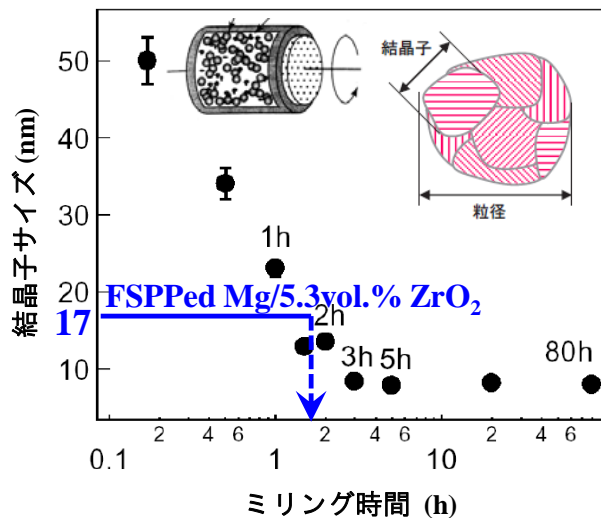


図10 BMにより作製されたMgH<sub>2</sub>のミリング時間と結晶子サイズの関係<sup>11)</sup>

### 4. 結言

水素吸蔵合金の新たな製法として摩擦攪拌プロセスの活用を検討し、以下の結論を得た。

- 1) 異種金属を重ねて攪拌するFSLPにより、Mg-Cu系合金が攪拌部にその場生成できることを示し、水素吸蔵に有利とされる多様な組織(多層組織, 微細複合組織, 多孔質組織)が創製された。
- 2) 粒子体積率が制御可能なFSPP方法を考案し、粗大結晶粒を有する安価な純Mg casting材にZrO<sub>2</sub>ナノ粒子を5.3vol.%添加し3パスの重複処理を施すことで、攪拌部の結晶粒径は0.67μmまで超微細化された。
- 3) FSPPにより作製されたMg/5.3vol.%nano-ZrO<sub>2</sub>複合材料の水素吸蔵量は1.4質量%にとどまったものの、吸蔵速度は十分であり、従来法のBMと比較して合金生産速度を向上させる可能性が示された。

### 謝辞

本研究は天田財団の一般研究開発助成(AF-2014019)ならびに(独)科学技術振興機構(JST)による産学共創基盤研究「ヘテロ構造制御」の支援により実施されたことをここに深謝する。

### 文献

- [1] Y. Kimoto, et al., Materials Science Forum 838-839 (2016) 332-337.
- [2] 木元慶久, 『先端部材への応用に向けた最新粉体プロセス技術』(2017) p.119-137, シーエムシー出版
- [3] Y. Kimoto, et al., Proc 4th Int Conf on Scientific and Technical Advances on Friction Stir Welding & Processing, San Sebastian, Spain, October 2015, pp. 60-64.

### 参考文献

- 1) NEDO「水素利用技術研究開発事業」基本計画 <http://www.nedo.go.jp/content/100546428.pdf>
- 2) B. Sakintuna et al., Int. J. Hydrogen Energy 32 (2007) 1121-1140.
- 3) R.S. Mishra and Z.Y. Ma, Mater. Sci. Eng. R 50 (2005), 1-78.
- 4) Y. Miyagawa et al., THE SCIENCE AND ENGINEERING REVIEW OF DOSHISHA UNIVERSITY, 48 (2007) 55-60.
- 5) 柴田ら, 日本金属学会誌 77 (2013) 631-635.
- 6) J. F. Guo, et al., Mater. Sci. Eng. A602 (2014), 143-149.
- 7) C. J. Lee, et al., Key Eng. Mater. 313 (2006) 69-74.
- 8) C. J. Lee, et al., Scr. Mater. 54 (2006) 1415-1420.
- 9) C. I. Chang, et al., Key Engineering Materials, 351 (2007) 114-119.
- 10) W. Oelerich et al., Mater. Trans. 42 (2001) 1588-1592.
- 11) N. Hanada, et al., J. Alloys and Compounds 366 (2004) 269-273.