



Y. Kimoto

摩擦攪拌技術を活用した 水素吸蔵合金の高性能化・量産化

木元 慶久*

1. まえがき

1.1 エネルギー安全保障をめぐる国際情勢

1973年のオイルショックと電力需要の高まりを受けて、東欧のオーストリアでは、1978年に最初の原子力発電所の稼働の是非を問う国民投票が行われ、50.5%が反対、49.5%が賛成の僅差で否決された¹⁾。オーストリア国民党の政策担当責任者は、原発の安全性や放射性廃棄物の処理コストがどの程度か国民に十分説明できなかったことが否決の要因と指摘した。1980年代前半は原発稼働賛成派が反対派を上回る世論調査もあったが、1986年のソ連のチェルノブイリ原発事故以降、オーストリアは「反原発国家」の立場を確立し、2021年現在の電力構成は再生可能エネルギー（再エネ）が78%（水力60%、風力10%、バイオマス6%、太陽光2%）を占めている²⁾。

1991年のソ連崩壊後、原発事故の影響緩和・社会保障の巨額な費用はソ連の一共和国であったウクライナが背負うことになった³⁾。ウラジミール・プーチン氏は1997年に博士論文「市場関係形成の条件下における地域の鉱物・原料資源的基礎の再生産の戦略的計画」の中で、ロシアが恵まれた天然資源を国家管理下に置き、内政・外交に役立てる意義を強調し、1999年に大統領に就任した⁴⁾。

2020年、EUでは再エネ発電量が全体の38%に達し、化石燃料を抜いて主要電源となった²⁾。2022年2月、ウクライナ送電会社はベラルーシ・ロシアの送電網を切り離し、ロシアからの侵攻を機に、3月にEUの広域送電網に接続し、安定な電力供給を確保した⁵⁾。このような国際情勢の下で、外憂に翻弄されない持続可能なエネルギーインフラの構築が世界的に急務となっている。

1.2 電力の脱炭素化に向けた国内の動向

2011年に東日本大震災に伴う原発事故を経験した日本では、翌年開始された再エネ固定価格買取制度の追い風を受け、2021年時点で全電力に占めるシェアが2割を超えた⁶⁾（図1）。出力変動が大きい再エネを貯蔵し利用するには、現行の揚水発電に加え、水素蓄電も大規模化に有利な選択肢の1つである。現在実用または開発中の水素キャリアとしては、高圧水素（燃料電池自動車用）、液体水素、アンモニア、メチルシクロヘキサン、水素吸蔵合金等があり、それぞれ性能や取扱い易さに一長一短がある⁷⁾。

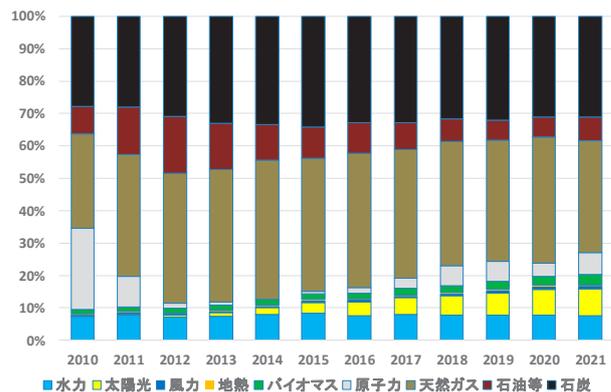


図1 日本の電源構成（発電量）の推移

水素吸蔵合金を用いた水素蓄電の応用例としては、自立型エネルギー供給システム⁸⁾がある。水素吸蔵合金が大規模、長期間、コンパクトに貯蔵できる特徴を生かし、夏場の余剰な再エネ電力で水を電気分解して得られた水素を水素吸蔵合金に貯蔵し、冬場に燃料電池の発電に使うことで、年単位の時間スケールで再エネの出力準化を可能にしたゼロエネルギービルが実証された。大規模災害時に外部からの電源供給が断たれてもライフラインを維持できるBCP電源としての活躍も期待されている。

1.3 摩擦攪拌技術の応用展開

図2に摩擦攪拌技術の応用展開を示す⁹⁾。本研究では、摩擦攪拌接合(Friction stir welding; FSW)を改質技術に応用した摩擦攪拌プロセス(Friction stir processing; FSP)を高度化し、FSPおよび摩擦攪拌合金化/複合化(Friction stir alloying/compositing; FSA/C)を用いた水素貯蔵材料の高性能化・量産化技術の開発を進めている。

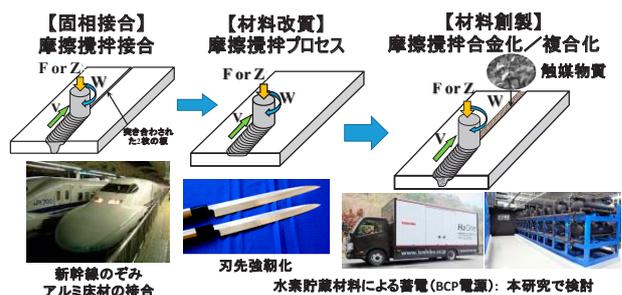


図2 摩擦攪拌技術の応用展開

*大阪産業技術研究所 物質・材料研究部 主任研究員

2. 実験・解析方法

2.1 強ひずみ加工による水素吸蔵合金の高性能化

Mg 合金 ZK60 (Mg-5 wt.%Zn-0.8 wt.%Zr) パルク材に対し等チャンネル角押し (Equal channel angular pressing; ECAP), 高圧ねじり加工 (High pressure torsion; HPT) または摩擦攪拌プロセス (FSP) を施し, 水素吸蔵特性を比較した. 図 3 に試料作製から水素吸蔵・放出サイクル特性評価までの流れを示す.

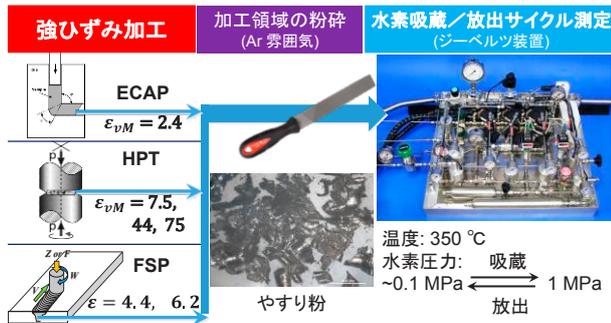


図 3 試料作製および水素貯蔵特性評価

本稿では加工条件を表す指標として相当ひずみを用いる. ECAP および HPT における相当ひずみはそれぞれ式 (1) および (2) を用いて計算した^{10, 11)}.

$$\varepsilon_{vM} = \frac{N}{\sqrt{3}} \left[2 \cot \left(\frac{\Phi}{2} + \frac{\Psi}{2} \right) + \Psi \operatorname{cosec} \left(\frac{\Phi}{2} + \frac{\Psi}{2} \right) \right] \quad (1)$$

$$\varepsilon_{vM} = \frac{2\pi \cdot n}{a \cdot t} r \quad (2)$$

Reynolds¹²⁾ によると FSP の回転工具 (ツール) のピン (突起) が通過する領域におけるひずみは, ピン後退側 (RS) からの距離 x の関数となる. 本研究では FSP における相当ひずみを $\varepsilon(x)$ のピン直径 D にわたる平均値から算出した.

$$\varepsilon(x) = \ln \left(\frac{l}{APR} \right) + \left| \ln \left(\frac{APR}{l} \right) \right|$$

$$l = 2r \cos^{-1} \left(\frac{D-x}{D} \right)$$

$$APR = \frac{\text{ツール送り速度 } V \text{ [mm/min]}}{\text{ツール回転数 } W \text{ [rev./min]}}$$

$$\varepsilon = \frac{1}{\sqrt{3}D} \int_0^D \varepsilon(x) dx \quad (3)$$

式 (1) ~ (3) の各変数の定義は文献を参照されたい.

強ひずみ加工を図 3 に示す相当ひずみの条件下で施した. FSP には図 4 の大阪大学接合科学研究所 FSW3 号機を用いた. 加工領域を金属やすりで削り出し, けずり粉を水素吸蔵・放出サイクル測定装置の試料容器に入れるまでの工程を Ar 雰囲気下のグローブボックス内で行い, 温度 350°C で一定, 吸蔵時の水素圧力 1 MPa の条件で水素吸蔵・放出サイクル測定を 100 サイクル実施した.



図 4 摩擦攪拌装置

2.2 摩擦攪拌とボールミルにおける水素吸蔵合金の生産速度・電力コスト比較

水素吸蔵合金の新製法として検討する FSP の生産速度および電力コストを実験的に評価した. 従来法のボールミリングに対しては, 過去の文献に基づき生産速度および電力コストのオーダーエスティメーションを試みた.

FSP は板厚 10 mm および 20 mm の Mg に対し表 1 の条件にて行った. 生産速度 (kg/日) は次式にて評価した.

$$\text{生産速度} = \frac{\text{攪拌部質量 (kg)}}{\{\text{FSP 時間} + \text{攪拌部切削時間}\} (\text{日})}$$

$$\text{攪拌部質量 (kg)} = \text{合金密度 (g/cm}^3) \times \text{攪拌部 (ピン) 断面積 (mm}^2) \times \text{FSP 距離 (mm)} / 10^6$$

$$\text{FSP 時間 (min)} = \text{FSP 距離 (mm)} / \text{ツール送り速度 (mm/min)}$$

$$\text{攪拌部切削時間 (min)} = \text{FSP 距離 (mm)} / \text{フライス盤送り速度 (mm/min)}$$

表 1 FSP 実験条件

FSP 条件	ケース 1	ケース 2
Mg 板厚	10 mm	20 mm
工具寸法 (mm)	φ25-φ8×8	φ40-φ13×19
FSP 距離	240 mm	240 mm
加工領域の質量	10 g	34 g
プロセス時間	288 s	288 s
相当ひずみ	22	23

FSPにおける消費電力量は消費電力 $P=\Omega M$ (Ω : スピンドル速度 $=2\pi W/60$, M : FSW 装置から出力されるツールトルク) をツール挿入時間 ($t_1 \sim t_2$) で積算し求めた¹³⁾.

$$P_e = \int_{t_1}^{t_2} P \Delta t = \int_{t_1}^{t_2} \frac{2\pi WM}{60} \Delta t \quad (4)$$

ボールミリングにおける消費電力は、表 2 に示す Mg-Ni 合金 40 g¹⁴⁾ および鋳体 Li-Mg-N-H 1.3 g¹⁵⁾ を製造する 2 つのケースについて、下記に掲げる衝突理論式^{16, 17)}を用いて推算した. 各変数の定義は表 2 および文献を参照されたい.

$$P_e^* = P_e' t / (K PW)$$

$$P_e = P_e' - P_e^0$$

$$P_e^0 = 1.8073 W_p^{1.25}$$

$$P_e = \varphi_b \Delta E_b N_b \psi$$

$$\Delta E_b = \frac{1}{2} m_b V_b^2 - \frac{1}{2} m_b V_s^2$$

$$V_b = \left[(W_p R_p)^2 + W_v^2 (R_v - d_b/2)^2 (1 - 2W_v/W_p) \right]^{1/2}$$

$$V_s = \left[(W_p R_p)^2 + W_v^2 (R_v - d_b/2)^2 + 2W_p W_v R_p (R_v - d_b/2) \right]^{1/2}$$

表 2 ボールミル推算条件

推算条件	ケース 3	ケース 4
材料	Mg-Ni	Li-Mg-N-H
ボール直径 d_b	10 mm	10 mm
ボール/碎料 質量比	10	185
ボール数 N_b	99	60
公転数 W_p	230 rpm	250 rpm
自転数 W_v	-288 rpm	-313 rpm
バイアル容積	250 cc	250 cc
碎料の質量 PW	40 g	1.3 g
ミル時間	200 h	2 h

3. 実験・解析結果

3.1 強ひずみ加工による水素吸蔵合金の高性能化

図 5 に Mg 合金 ZK60 に FSP および HPT を施した加工領域から削り出した粉末の第 5 吸蔵サイクルにおける水素吸蔵量の時間変化を示す. HPT 試料は相当ひずみを 7.5 から 44 に増加させても吸蔵速度がほぼ変わらない一方, FSP 試料では相当ひずみを 4.4 から 6.2 に増加させることで吸蔵速度が向上し, 吸蔵量も 6.2 wt.% に達した.

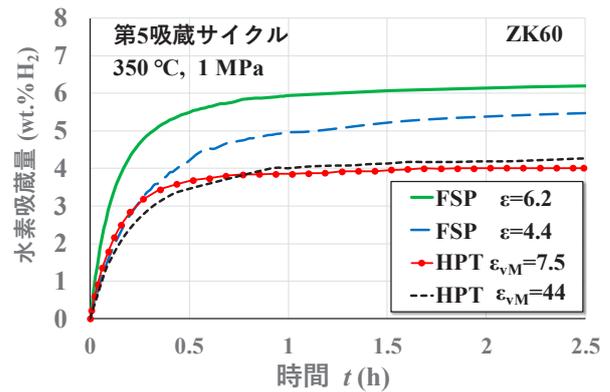


図 5 FSP および HPT の加工領域から削り出した粉末の水素吸蔵特性 (第 5 吸蔵サイクル)

図 6 に FSP, ECAP および HPT を施した加工領域ならびに焼鈍材から削り出した粉末の第 100 吸蔵サイクルにおける水素吸蔵特性を示す. ECAP 試料および HPT 試料はサイクル劣化が進み, 水素吸蔵量がそれぞれ約 5 wt.%, 3.6 wt.% 程度まで低下した一方, FSP 試料は 100 サイクル後も 6 wt.% を超える水素吸蔵量を維持した.

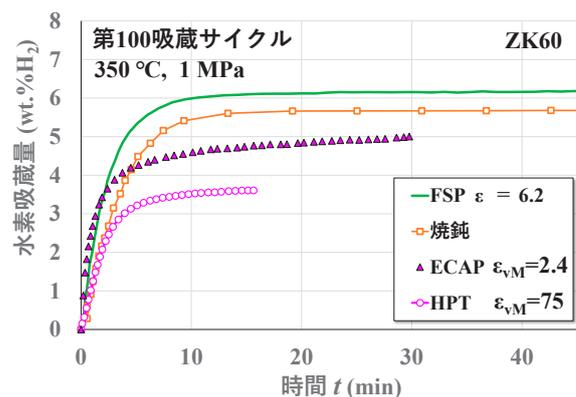


図 6 強ひずみ加工領域および焼鈍材から削り出した粉末の水素吸蔵特性 (第 100 吸蔵サイクル)

3.2 摩擦攪拌とボールミルにおける水素吸蔵合金の生産速度・電力コスト比較

表 3 に新製法 (摩擦攪拌) と従来法 (ボールミル) の生産速度の比較を示す. 数~数 10 g の合金を処理するのにボールミルでは数~数 100 時間を要する一方, 摩擦攪拌では数分で処理が完了し, 攪拌部の削り出し工程を含めても 1 日数 kg の水素吸蔵合金を製造できる見通しが得られた. これは従来法のボールミルと比較し 1~3 桁の生産速度向上に相当する.

表 3 水素吸蔵合金の生産速度比較

プロセス	摩擦攪拌		ボールミル	
	ケース 1	ケース 2	ケース 3	ケース 4
ケース	ケース 1	ケース 2	ケース 3	ケース 4
材料	Mg 合金	Mg 基複合材	Mg-Ni	Li-Mg-N-H
合金の質量	10 g	34 g	40 g	1.3 g
プロセス時間	288 s	288 s	200 h	2 h
合金 1 kg の製造にかかる期間 (日)*	1.14	0.25	208	64
合金生産速度 (kg/日)*	0.88	3.99	0.0048	0.0156

*) 摩擦攪拌は攪拌部削り出し工程含む

表 4 に新製法と従来法の電力量 (料金) の比較を示す。数〜数 10 g の合金を処理する際に、摩擦攪拌の最大消費電力はボールミルと比較して 2 桁程度大きいものの、処理時間は 2〜4 桁短いため、合金 1kg の製造に要する消費電力量および電力量 (料金) は 1〜2 桁少ない (安い) 推算結果が得られた。摩擦攪拌が水素吸蔵合金の新たな省エネ・低コスト製法となり得る見通しが示された。

表 4 水素吸蔵合金製造時の電力量 (料金) 比較

プロセス	摩擦攪拌		ボールミル	
	ケース 1	ケース 2	ケース 3	ケース 4
ケース	ケース 1	ケース 2	ケース 3	ケース 4
材料	Mg 合金	Mg 基複合材	Mg-Ni	Li-Mg-N-H
合金の質量	10 g	34 g	40 g	1.3 g
プロセス時間	288 s	288 s	200 h	2 h
最大消費電力 (kW)	9.03	15.3	0.179	0.181
消費電力量 (kWh)	0.386	0.800	35.9	0.362
合金 1 kg 製造時の電力量 (kWh/kg)	38.7	23.4	598	186
合金 1 kg 製造時の電力量料金*	¥ 679 /kg	¥ 411 /kg	¥ 10,500 /kg	¥ 3,260 /kg

*) 東京電力管内 事業所向け電力量料金

4. 総括

水素吸蔵合金の新しい製造法として、摩擦攪拌は下記の複数の観点から従来法 (ボールミリング) に対する優位性が認められた。

- 1) FSP を施した Mg 合金 ZK60 試料は、HPT 試料および ECAP 試料と同等かそれ以上の水素吸蔵速度を示した。
- 2) 同 FSP 試料は 100 サイクル水素吸蔵/放出測定においても優れた長期耐久性を示した。
- 3) 今回の試算条件では、摩擦攪拌の消費電力量はボールミルより 1〜2 桁程度少なく、生産速度は 1〜3 桁程度速くなる見通しが得られた。

5. 今後の展望と課題

5.1 水素サプライチェーンの将来像



図 7 水素サプライチェーンの将来像

図 7 に筆者が実現を目指す水素サプライチェーンの将来像を描いた。夏季の余剰の再生可能エネルギーを使用して水を電気分解し生成した (CO₂ 発生を伴わない) グリーン水素を、摩擦攪拌装置で製造した水素吸蔵合金を充填したタンクまたはカセットに貯蔵する。水素吸蔵合金カセットを既存の物流網を利用して店舗や家庭に設置した純水素型燃料電池に供給する実証事業が富谷市で行われた¹⁸⁾。現在、燃料電池自動車を除く燃料電池システムの多くは天然ガス等を改質して得られる (CO₂ 発生を伴う) グレー水素であるが、水素吸蔵合金を用いてグリーン水素のまま供給することで、脱炭素・水素社会の構築を推進する。

5.2 Mg 系水素吸蔵合金の実用化に向けた開発課題

富谷市の事業で用いられた水素吸蔵合金は AB₅ 系合金 (A = La, Mm または Ca, B = Ni) であり、トラックでの輸送コストを下げるにはより軽量の合金が有利であるが、本研究が検討中の Mg 系水素吸蔵合金の水素放出温度は現状 300°C 前後である。触媒物質との摩擦攪拌合金化/複合化等を駆使し、水素放出温度を少なくともリン酸形燃料電池の作動温度 (約 200°C) まで下げることが、今後の重要な課題の一つである。

5.3 Ti 系水素吸蔵合金の実用化に向けた開発課題

図 7 のビルの地下室への定置用途 (ゼロエネルギービル向け自立型エネルギー供給システム) では、軽量化よりもレアメタル使用量削減による低コスト化が求められ、Ti-Fe 系水素吸蔵合金が採用され始めている¹⁹⁾。溶製された TiFe 金属間化合物は高硬度で粉砕加工コストがかかる。また、Ti および Fe 原料粉末のボールミルによるメカニカルアロイングには 1 kg の TiFe 粉末製造に 50 時間程度を要する²⁰⁾ (生産速度約 0.5 kg/日) 等の技術的課題があり、摩擦攪拌を活用することでこれらの課題解決を図る。その際には、Ti や Fe のような高融点材料の摩擦攪拌に必要な、1000°C を超える高温に耐えるツール材料の探索・開発にも並行して取り組む必要がある。

謝 辞

本研究は、公益財団法人天田財団の重点・一般研究開発助成、国際交流助成、ならびに一般財団法人トヨタ・モビリティ基金「水素社会構築に向けた革新研究助成」により実施されました。ここに深謝申し上げます。

参考文献

- 1) 東原正明：福岡大学法学論叢，64（2020）931 - 960.
- 2) Charles Moore, European Electricity Review 2022 <https://ember-climate.org/insights/research/european-electricity-review-2022/>
- 3) KUR REPORT OF KYOTO UNIVERSITY RESEARCH REACTOR INSTITUTE (2016), 5: iii-405
- 4) 木村 汎：プーチンのエネルギー戦略，北星堂書店（2008）
- 5) 瀧口 信一郎：月刊事業構想 2022年6月号
- 6) 経済産業省資源エネルギー庁 総合エネルギー統計時系列表 https://www.enecho.meti.go.jp/statistics/total_energy/results.html#headline7
- 7) NEDO 水素エネルギー白書 https://www.nedo.go.jp/library/suiso_ne_hakusyo.html
- 8) 橘高 大悟ら：東芝レビュー 71（2016）37 - 40.
- 9) 木元 慶久：科学と工業 95（2021）122 - 130.
- 10) Y. Iwahashi, et al., Scripta Materialia 35(1996)143-146.
- 11) Bulk Nanostructured Materials. Edited by M. J. Zehetbauer and Y.T. Zhu, Chap. 9（2009）p.217.
- 12) A.P. Reynolds, Scripta Materialia 58（2008）338-342.
- 13) T. W. Nelson, et al., Sci. Technol. Weld. Join. 12（2007）341-347.
- 14) T. Klassen et al., US Pat. No. US 6,387,152 B1（2002）
- 15) K. Okamoto, et al., J. Alloys. Compd. 432（2007）289-292.
- 16) N. Burio, et al., Il Nuovo Cimento 13（1991）459-476.
- 17) M. Magini and A. Iasonna, Mater. Trans. JIM 36（1995）123-133.
- 18) 日立評論 104（2022）302 - 309.
- 19) N. Endo et al., Int. J. Hydrogen Energy, 44（2019）14596-14604.
- 20) 阿部 真丈ら：特許第 4497471 号.