

摩擦攪拌プロセスによるチタン系ナノ組織水素吸蔵合金の創製

大阪産業技術研究所 物質・材料研究部
主任研究員 木元 慶久
(平成 29 年度 一般研究開発助成 AF-2017034)

キーワード：摩擦攪拌プロセス，チタン合金，水素吸蔵合金

1. 研究の目的と背景

東日本大震災に端を発した福島第一原発事故に見舞われた日本では、地球温暖化および核廃棄物増加の問題を同時に解決しうるエネルギーシステムの開発が急務である。出力変動が大きい再生可能エネルギーを拡大させるには、エネルギー貯蔵技術の普及が必須である。大規模および年単位のシステムとしては、夏に太陽光発電で得た電気で水素を作り水素吸蔵合金に貯蔵し、冬に水素を燃料電池に供給して発電する自立型エネルギー供給システムが採用され始めている。また、燃料電池自動車向け水素貯蔵媒体として、低圧で作動する安全な水素吸蔵合金が検討されてきたが、製造コスト等の問題から高压水素タンクに先行された。定置用、移動用を問わず、高性能な水素吸蔵合金を実用化するためには、ボールミリング等の従来のナノ組織化プロセスでは数 g～数 kg オーダーでしか製造できないことがボトルネックであり、水素吸蔵合金の製造技術の革新が必須である¹⁾。

弊所では平成 26 年より助成を受けた天田財団一般研究開発助成 AF-2014109「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合金の水素吸蔵特性」において、粗大結晶粒を有する安価な Mg 鋳造材に量産化が進む ZrO₂ ナノ粒子を体積率 5.3%で複合化する摩擦攪拌粉末プロセス (Friction stir powder processing; FSPP) を施し、攪拌部から削出した薄片試料は 2 MPa、300 °C で瞬時に 1.5 重量%の水素を吸蔵した。このとき試料の結晶粒径は 670 nm、結晶子サイズは 17 nm まで微細化しており、従来のボールミリング法では約 2 時間を要していたナノ組織が約 2 分で作製でき、ボールミリング (数 g/数～数 100h) と比較して 1 桁以上の生産速度向上が見込まれた。攪拌部から削り出した粉末試料は数秒で水素を吸蔵し、300°C、2 MPa における水素吸蔵量は 1.4 質量%であった。

燃料電池自動車用の水素貯蔵媒体には軽量かつ高い水素吸蔵量を有する Mg 系合金が検討されてきたが、水素放出温度を 100°C 以下に下げることが難しいため、トヨタ自動車らが開発した Ti-Cr-V 合金等の Ti 系水素吸蔵合金が有望視されている。また、大量の水素吸蔵合金を必要とする自立型水素エネルギー供給システムには現状 La-Ni-Mg 系合金が採用されているが、レアメタル使用量が多く高価なため、Ti-Fe 合金等の安価な水素吸蔵材料が求められる。堀田ら²⁾は金属間化合物 TiFe に高压ねじり加工 (High pressure torsion; HPT) を施すことで TiFe がナノ組織化し、

長時間を要する初期活性化処理を省略できることを見出した。しかし HPT では試料の形状寸法 (直径 10 mm 程度、厚さ 2 mm 程度以下の円板) に制約があり、数～数 10 g 単位の水素吸蔵合金しか製造できない。そこで本研究では、HPT と同じく材料に圧縮とねじりのひずみを与えることができ、なおかつ大面積化、スケールアップが可能な摩擦攪拌プロセス (Friction stir processing; FSP) について、Mg 系合金にとどまらず Ti 系水素吸蔵合金の製造に適用範囲を拡大するにあたっての技術的課題を明確化し、課題解決に取り組んだ。

2. 実験方法

2・1 摩擦攪拌技術を利用した水素吸蔵合金の創製

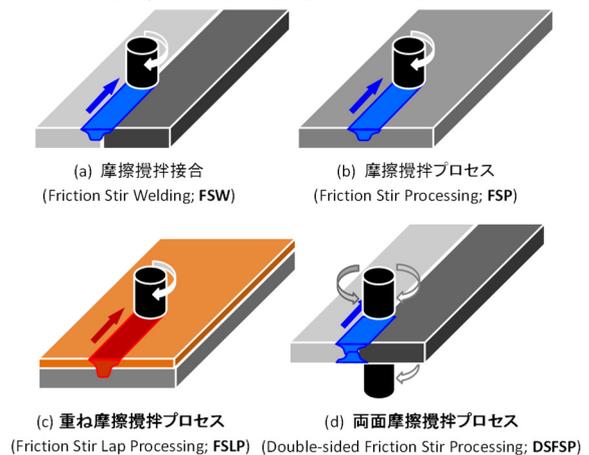


図 1 摩擦攪拌技術の発展

図 1 に近年研究開発が進む摩擦攪拌技術を示す^{4,5)}。摩擦攪拌接合 (Friction stir welding; FSW) は近年新幹線の床材や自動車のドアのスポット接合に実用されている固相接合技術で、突起 (プローブと呼ばれる) を有し高速回転する工具 (ツールと呼ばれる) を 2 枚の板の突き合わせ部に挿入し、摩擦熱で軟化した材料を固体のまま回転工具でかき混ぜ (塑性流動させ) ながら接合方向に送ることで 2 枚の板を一体化する技術であり、同種材料だけでなく異種材料の接合にも用いられる。この時攪拌部では加熱、強ひずみ、急冷的作用により動的再結晶が起こり、金属組織が微細化される。この材料改質効果を 1 枚の板に処理するのが FSP である。異種金属間の FSW では接合部の強度に悪影響を及ぼす脆い金属間化合物の生成を避けるため、図 1(a) に示すようにプローブの端部を接合線上に沿わせて

片方の材料側に挿入するが、本研究では、摩擦攪拌による熱、強ひずみ、塑性流動を、合金化ならびに金属間化合物生成の反応促進に積極的に利用するため、図 1 (c)および図 1 (d)のように両側の材料に攪拌部がまたがる位置にツールを挿入する。前回の一般研究開発助成 AF-2014109 では、Cu を上板、マグネシウム合金 AZ91 板を下板として図 1 (c)に示す重ね摩擦攪拌プロセス (Friction stir lap processing; FSLP) を施し³⁾、攪拌部に水素吸蔵能を有する Mg₂Cu を含む合金層を形成した。この攪拌部について、後述の通り板厚方向の合金組成の均質性を評価したところ、Cu 濃度の傾斜が確認された。そこで、板厚方向の合金濃度の均一化を図るべく、今回初めて図 1 (d)に示す両面摩擦攪拌プロセス (Double-sided friction stir processing; DSFSP) を試み、攪拌部に水素吸蔵能を有する Ti-Fe 合金を創製した。しかしながら、高融点金属を対象とした FSW と同様に、ツールの耐久性に問題が生じたため、高融点金属用摩擦攪拌ツール材の開発にも取り組んだ。

2・2 溶製された Ti 合金への FSP 適用の試み

溶製された鋳塊からスライスした板材に図 1(b)の FSP を施すことで水素吸蔵特性を向上できれば、均質な合金が容易に作製でき、低廉で実用的な水素吸蔵合金の製造プロセスとなり得る。図 2 の高周波誘導真空溶解炉 (富士電波工業株式会社製) を用いて、鉄 1kg に対しスポンジチタン 857 g を計量し化学両論組成の金属間化合物 TiFe (Ti-50 at.%Fe) を溶製した。



図 2 高周波誘導真空溶解炉

精密切断機および放電加工機による鋳塊のスライスを試みた。鋳塊の一部を切断、樹脂埋め、研磨し、微小ピッカース硬さ測定システム Future-Tech FM-300/ASV-90 を用いてピッカース硬さを測定した。

2・3 FSLP により作製された Mg-Cu 系合金の均質性評価

前回の一般研究開発助成 AF-2014109 において、0.5 mm 厚の Cu 板を上板、5 mm 厚の Mg 合金 AZ91(Mg-9wt.%Al-1wt.%Zn)を下板とする FSLP により作製された試料に対し、攪拌部の板厚方向の Cu, Mg 濃度の均質性を SEM/EDX によって評価した。FSLP 条件はツール回転数 1500 rpm, 送り速度 20-50 mm/min., 荷重 600~800 kgf (5.9~7.8 kN), 同一直線上の重複パス数 1~3 パスとした。ツール寸法はショルダー径 18 mm, プロブ径 M6 (ねじ付き), プロブ高さ 3.8 mm の工具鋼製ツールを用いた。板厚方向の合金組成の均質性の評価は分析型走査電子顕微鏡 JEOL JSM-6610 LA を用いて行った。

2・4 DSFSP による Ti-Fe 系水素吸蔵合金創製の試み

攪拌部の板厚方向の合金組成の均質性を改善するため、Ti 板と Fe 板の突き合わせ部の上下からツールを挿入する DSFSP による Ti-Fe 合金の創製を試みた。両面摩擦攪拌は接合分野で研究されており⁵⁾、これまで FSP あるいは合金化に適用した事例はない。FSW 装置は図 3 の大阪大学接合科学研究所の FSW3 号機を用いた。図 4 にワーク設置前の下側ツールを示す。上下のツールの回転数は 1000 rpm, 回転方向は上側ツールは時計回り, 下側ツールは反時計回りとし、上側ツールの荷重は 2000 kgf (20 kN), 下側ツールは位置制御, 送り速度 50 mm/min の条件で DSFSP を行った。上下のツールは直径 12 mm の超硬合金(WC-Co)製の平ツールを用いた。攪拌部が化学量論組成の TiFe 金属間化合物 (Ti-50at.%Fe) に近い組成となるように、Ti 板と Fe 板の突き合わせ部の Ti 側に 7.2 mm, Fe 側に 4.8 mm がかかる位置に上下のツールを挿入した。

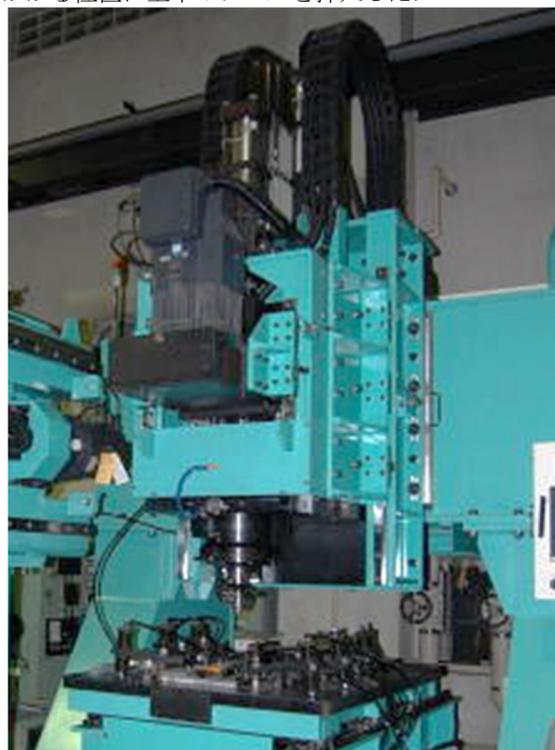


図 3 FSW 装置

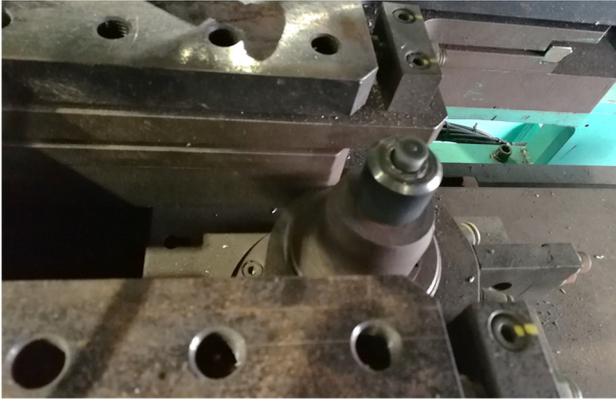


図4 下側ツール（ワーク設置前）

2・5 高融点材料用摩擦攪拌ツール材の開発

放電プラズマ焼結(Spark plasma sintering; SPS)装置を用いて、3元系合金のツール材を開発した。大阪産業大学ハイテクリサーチセンターにおいて 1000°Cまでの高温ビッカース硬さを測定した。ツール材の高温硬さの開発目標としては、高融点金属の典型的な FSW 温度である 1000°Cにおいて、ジョルダー径 12mm のツール材が 5t の荷重に耐えうる降伏応力 $\sigma_y = 433$ (MPa)に相当するビッカース硬さ 144 (HV)を設定した。(経験則 $HV \approx \sigma_y/3$ を利用した。)

3. 実験結果および考察

3・1 溶製された Ti 合金への FSP 適用の試み

溶製された TiFe の鋳塊を図 5 に示す。得られた鋳塊のサイズは縦 50 mm、横 50 mm であり、板材がスライス可能な実質的な厚さは約 30 mm であった。ビッカース硬さは 710 HV であった。精密切断機で常用する切断砥石 (Disco BDNA1004 WA120NB10) では砥石の消耗が速く板材のスライスが困難であった。放電加工機によるスライスも試みたが、アークが安定せず、ワイヤーも切れやすく、作業は難航した。本研究が目指す水素吸蔵合金製造の高速化・低廉化の目的に合致しないため、TiFe 鋳塊からスライスした板材に FSP を適用する試みは一旦断念した。金属間化合物は一般に高硬度で難加工材となるため、今後はトヨタ自動車らが開発した固溶体合金 (Ti-Cr-V 等) にこの工程の適用を検討する予定である。



図5 Ti-Fe 合金の鋳塊

3・2 FSLP により作製された Mg-Cu 系合金の均質性評価

前回の一般研究開発助成 AF-2014109 において実施した Cu/AZ91 系 FSLP の 1 パス後の攪拌部のマクロ組織、ミクロ組織、板厚方向の Mg, Cu 等の濃度分布をそれぞれ図 6 (a), (b), (c)に、3 パス後のそれらを図 7 (a), (b), (c)にそれぞれ示す。

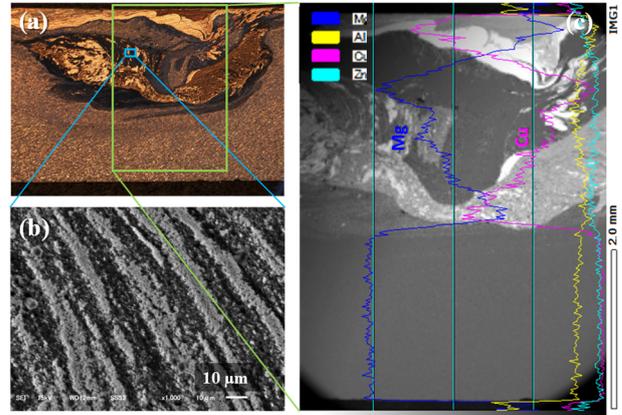


図6 Cu/AZ91 系 FSLP1 パス後の断面組織と元素分布

1 パス後のミクロ組織図 6(b)において、攪拌部のオニオンリング内には Mg/Cu 多層組織が見られ、長時間を要する超積層法⁶⁾により作製した試料に類似した構造が短時間で得られたものの、図 6(c)に示す通り、攪拌部全体としては合金濃度が不均質であった。

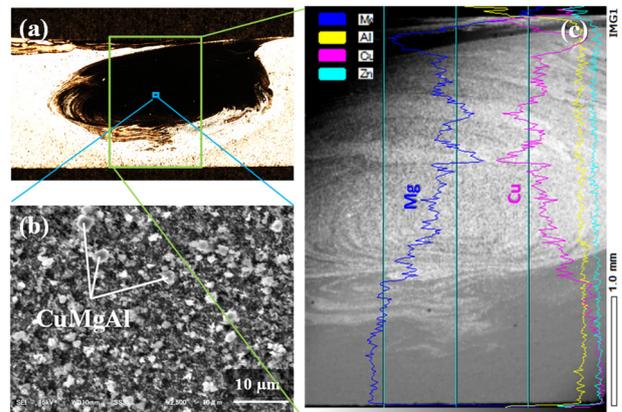


図7 Cu/AZ91 系 FSLP3 パス後の断面組織と元素分布

3 パス後の攪拌部では 1 パスに見られた多層構造が消失し、図 7 (b)のように径 2 μm 以下の微細な金属間化合物 CuMgAl 粒子がその場析出し、攪拌部内の組織の均質性は向上したものの、図 7 (c)に示す通り、合金濃度が均質な領域は表面からの深さ 0.5 mm~1.5 mm の幅約 1 mm の領域に限られ、それより深い領域では板の裏面に向かって Mg および Cu 濃度が傾斜した。

そこで、板厚方向の合金濃度をさらに均質化するため、上下の両側からツールを挿入し、Ti 板と Fe 板の突き合わせ部を攪拌する DSFSP を検討するに至った。

3・3 DSFSP による Ti-Fe 系水素吸蔵合金創製の試み

図 8 にツール挿入直後の DSFSP の状況を示す。合金化を促進するため 1000 rpm の高回転数、20 kN の高荷重に設定したが、Ti および Fe に対する FSW および FSP の条件としては入熱が過多であったこともあり、ツール送り量

10 mm ならずで下側の超合金製ツールが破損したため、処理を中断した。

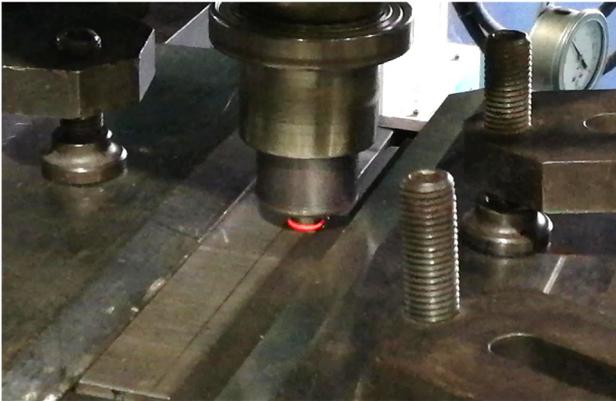


図 8 DSFSP

図 9 に攪拌部表面付近のマイクロ組織を示す。図 6 (b) の Cu/AZ91 系 FSLP の攪拌部と同様に、層間隔 10 μm 前後の多層組織が確認された。また、破損した超合金製ツールに由来する W が攪拌部の所々に検出され、摩耗粉等の形で攪拌部に取り込まれたものと推測される。同一直線上の重複処理により合金の均質性を高め、金属間化合物 TiFe の生成を促進するには、ツールの高寿命化が必須であることから、高融点金属用摩擦攪拌ツール材の開発を進めることにした。

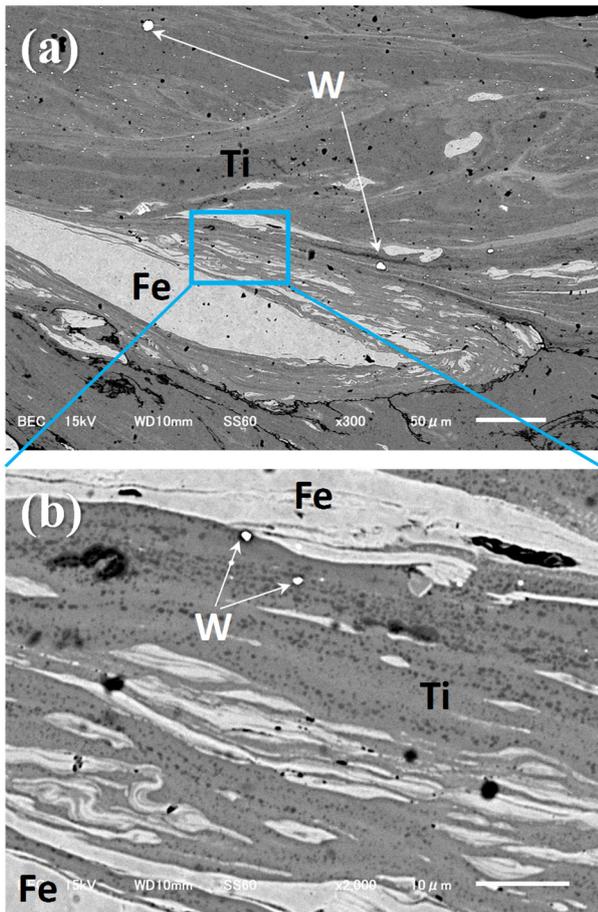


図 9 Ti/Fe 系 DSFSP により得られた攪拌部マイクロ組織

3・4 高融点材料用摩擦攪拌ツール材の開発

図 10 に本研究における 3 元系合金の開発材の高温硬さを示す。開発材 1 および開発材 2 の高温硬さは、Ni 系超合金⁷⁾ および Co 系耐熱合金⁸⁾ の中間レベルの高温硬さを有し、1000 $^{\circ}\text{C}$ における高温硬さ開発目標値を達成した。現在、開発材をツール形状に加工しツール寿命評価試験を行う準備を進めている。今後この合金系をベースとした種々の元素添加等により、高融点材料用摩擦攪拌ツールの材料開発を進めていく。

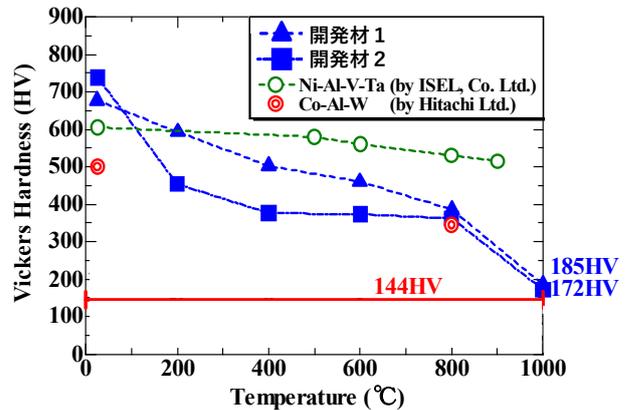


図 10 開発材の高温硬さ

4. 結言

チタン系水素吸蔵合金の高速で低廉な製造法として摩擦攪拌プロセス (FSP) の活用を検討した。

- 1) TiFe 鋳塊は難加工材であり、板材を切出した FSP により改質する工程は実用化困難と判断した。
- 2) 両面摩擦攪拌プロセス (DSFSP) による水素吸蔵合金の生成を試みたが、重複パスにより攪拌部の均質化を図るにあたり、ツール寿命の問題が顕在化した。
- 3) 高融点材料用摩擦攪拌ツール材の候補となり得る 3 元系合金を見出した。

謝辞

本研究は公益財団法人天田財団の一般研究開発助成 (AF-2014019 および AF-2017034) ならびに国際会議参加助成 (AF-2017069) の多大なご支援により実施されたことをここに深謝する。

参考文献

- 1) NEDO 「水素利用技術研究開発事業」基本計画
<https://www.nedo.go.jp/content/100546428.pdf>
- 2) K. Edalati, Z. Horita, et al., Int. J. Hydrogen Energy 38 (2013) 4622-4627.
- 3) Y. Kimoto, et al., Materials Science Forum 838-839 (2016) 332-337.
- 4) 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
- 5) M. Zhou, et al., J. Magnesium and Alloys, 8 (2020) 91-102
- 6) 田中孝治ら, 日本金属学会誌 72 (2008)188-194.
- 7) 金野泰幸, 第 1 回関西ものづくりシーズ発表会(2014)
https://www.kansai.meti.go.jp/5ginis/t_seeds/no1/06_kaneno.pdf
- 8) 朴勝煥ら, 特開 2011-062731.