

## 水素吸蔵合金の新製造技術の開発に関する研究

## — レーザ熱源を用いた反応性ガスアトマイズ法による合金粉体の作製 —

友近 宏 藤本俊二

Development of a new production technique of hydrogen-storing alloy

-Fabrication of an intermetallic compound powder by a reactive gas laser atomization process-

TOMOCHIKA Hiroshi and FUJIMOTO Syunji

「水素エネルギーを利用した省エネルギー型小型冷凍機等の開発」にあたって、コアとなる課題の水素吸蔵合金の低価格化のため、レーザを熱源とした当該合金の新しい製造技術について検討し、その実現が可能であるとの知見が得られたので報告する。

キーワード：水素吸蔵合金 レーザアトマイズ 複合ワイヤ

## はじめに

水素エネルギーは化石燃料の代替資源として、また環境問題を解決するクリーンな次世代のエネルギー資源として最も有力である。

しかし、各産業分野における水素エネルギーの実用化にあたっては、当該エネルギーシステムを実現するための要素技術の一つである水素貯蔵に関する技術開発が大きな課題であるとされており、そのため民生用のエネルギーとしての実用化例は少ない。

水素吸蔵合金は、その合金中に蓄えられる水素の密度が従来のガスボンベや液体水素に比べて優れていることから、例えば燃料電池自動車等の輸送型水素貯蔵タンクやガスコージェネレーション冷凍システム等での水素の貯蔵媒体として注目され期待されている材料であるが、水素貯蔵量と動作環境(水素放出温度等)の両方を満足する合金が見出されていないことなどの理由から産業機器への利用は限定されている。

水素吸蔵合金は一般に溶解法である高周波真空溶解法やプラズマ溶解法で製造されているため、活性金属が容器と反応して歩留りが悪いことや原材料の比重差によって組織の均一性に問題がある。

一方、メカニカルアロイングなどの粉末冶金法による製造方法についても検討されているが、容器からの汚染やコストが高いなどの問題があり、実用化に至っていない。

そこで、本研究では水素吸蔵合金の原材料として原材料が安価な Ti-Fe 系合金について、Ti と Fe ワイヤを縋り線にした複合ワイヤを試作し、複合ワイヤをアルゴン雰囲気下でレーザ焦点部に連続的に供給することによりレーザアトマイズを行い、燃焼合成した TiFe 合金粉体を作製する新しい合成法の開発を試みた。

この方法は、金属ワイヤに直接レーザを照射し、ワイヤを瞬時に熔融、反応させ、熔融 TiFe 粒子をアルゴン雰囲気中で凝固させるため、容器からの汚染がなく、また真空容器を必要としないメリットがある。

複合ワイヤの組成は、Ti ワイヤと Ni ワイヤ径を一定とし、縋り合わせるワイヤの本数により所定組成となるよう設計し、作製した粉体組成と複合ワイヤ組成との関連性について検討を行った。

## 実験方法

## 1. 供試材料

## 1.1 供試材料

TiFe 合金は図1に示す Ti-Fe<sub>2</sub> 元系状態図<sup>1)</sup>のように、高温でやや広い組成域を有し、その組成域が Ti 側に広がっており、温度の低下に伴う組成幅の減少及び 400℃以下の温度で化学量論的に近い組成の高温安定相である。反応性ガスアトマイズ法で TiFe 合金粉体を作製するには目的の組成を有する供試材料を設計、作製する必要がある。

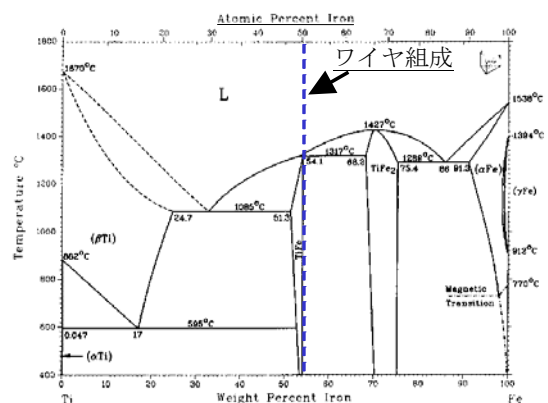


図1 Ti-Fe<sub>2</sub>元系状態図<sup>1)</sup>

本研究では、レーザー照射による連続的な粉体回収を考慮して線材であり、直径 300 $\mu$ m、純度 99.8mass%以上の Ti ワイヤ 4 本と Fe ワイヤ 3 本を図2に示すように、Ti ワイヤ を中心に交互に配置した Ti-Fe 複合ワイヤを設計し、供試材料とした。

なお、Ti ワイヤは直径 2.2mm から 0.3mm に細線化する工程で 300 $^{\circ}$ C~700 $^{\circ}$ Cの焼鈍を行うが、この際に Ti ワイヤ表面の酸化を防止するため、伸線前に膜厚約 25 $\mu$ m の Ni コーティングを施しており、試作した複合ワイヤの Ti ワイヤの酸素量は 100massppm である。

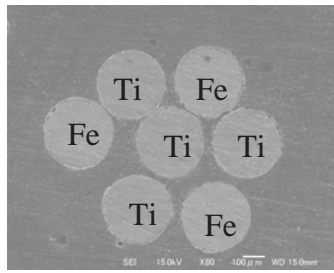


図2 Ti-Fe 複合ワイヤ

コーティングを加味した複合ワイヤの組成の算出は次式から導いた。

A 及び B 金属ならびにコーティング C 金属の質量% ( $W_A, W_B, W_C$ ) は、A 及び B 金属のワイヤ径、本数及び密度をそれぞれ  $R_A, R_B, x, y$  及び  $\rho_A, \rho_B$  とし、C 金属の密度を  $\rho_C$  とすれば、それぞれ式 (1)~式 (3) で与えられる。

$$W_B = \frac{R_B^2 \rho_B y}{\alpha R_A^2 \rho_A x + R_B^2 \rho_B y + \beta R_A^2 \rho_C x} \times 100 \quad (1)$$

$$W_A = \frac{\alpha R_A^2 \rho_A x}{\alpha R_A^2 \rho_A x + R_B^2 \rho_B y + \beta R_A^2 \rho_C x} \times 100 \quad (2)$$

$$W_C = \frac{\beta R_A^2 \rho_C x}{\alpha R_A^2 \rho_A x + R_B^2 \rho_B y + \beta R_A^2 \rho_C x} \times 100 \quad (3)$$

また、 $W_A, W_B, W_C$  の原子% ( $A_A, A_B, A_C$ ) は、A、B、C 金属の原子量を X、Y、Z とすれば、それぞれ式 (4)~式 (6) で与えられる。

$$A_A = \frac{100W_A}{W_A + \frac{X}{Y}W_B + \frac{X}{Z}W_C} \quad (4)$$

$$A_B = \frac{100W_B}{W_B + \frac{Y}{X}W_A + \frac{Y}{Z}W_C} \quad (5)$$

$$A_C = \frac{100W_C}{W_C + \frac{Z}{X}W_A + \frac{Z}{Y}W_B} \quad (6)$$

ここで、 $\alpha$  は Ti ワイヤ中の Ni に対する Ti の質量割合、 $\beta$  は Ti ワイヤ中の Ti に対する Ni の重量割合とし、 $\alpha=90.3\%$ 、 $\beta=9.7\%$  である。

本実験では Ti ワイヤと Fe ワイヤの線径を 300 $\mu$ m とし、この複合ワイヤの線径から算出した組成の設計値は Fe-51.5at.%Ti である。この組成は状態図より、液相から急冷すると TiFe 相の粉体が得られると考えられる。

### 1.2 実験装置

粉体生成用熱源はマルチモードタイプの YAG レーザ

発振器から発振された直径 15mm のレーザー光を直径 0.3mm に集光した YAG レーザを用いた。

粉体は図3に示すように Ti と Fe の複合ワイヤを送給装置にてレーザー集光部中心に送給し、溶融及び反応を起こすと同時にワイヤ送給ノズルと同心円上に設けた二重ノズルから噴出したアトマイズ用アルゴンガスにより溶滴を粒子化させ作製した。

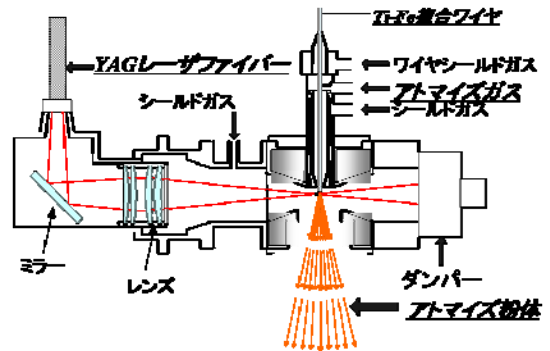


図3 粉体の製造方法

### 1.3 粉体作製方法

Ti と Fe の反応は Ti 及び Fe の融点より低い温度で発熱を伴いながら進行するが、粉体の反応では粉体粒径が大きいと反応が停止することも実験的に知られている。本研究で用いた直径 300 $\mu$ m の Ti 及び Fe ワイヤを縊り線にした複合ワイヤで連続的に TiFe が作製しうるかどうかを検討するため、レーザーアトマイズ法で作製した粉体を回収し調査した。

粉体作製条件はワイヤ送給速度を 30mm/s、アルゴンガス圧力を 490kPa、ガス流量 200l/min 一定とし、レーザー出力を 1.0~1.8kW に変化させた。なお、粉体はアルゴンガス雰囲気中の酸素濃度が 30massppm 以下の簡易チャンバー内で回収し酸化を防止した。

回収粉体は乾式篩い分けにより 50 $\mu$ m 以下、50~90 $\mu$ m、90~160 $\mu$ m、160 $\mu$ m 以上の 4 種類に分離した。粒度分布は重量測定法により算出した。

電子顕微鏡 (SEM) にて外観観察後、構成相の同定ならびにその組成の分析は X 線回折 (XRD)、蛍光 X 線 (XRF) 及びエネルギー分散型分析装置 (EDX) で行った。X 線回折は管球を Cu、管電圧 40 kV、管電流 30mA とし発生した  $CuK\alpha$  を回折湾曲モノクロメーター (グラファイト) を用いて単色化して使用した。粉体

に生成した相の同定はX線回折で得られた回折ピークをASTM及びJCPDSカードと比較して行った。

## 結果と考察

### 1 粉体の形状及び粒度分布

回収粉体は図4に示すようにいずれの粒径においても銀色を呈し、粒径が160 $\mu\text{m}$ 以下では表面が滑らかな粉体であった。粒度分布は図5に示すようにレーザー出力を変化させても分布形態にはほとんど変化が見られなかったが、レーザー出力が高いほど粒径の小さい粉体が多く存在する傾向が認められた。

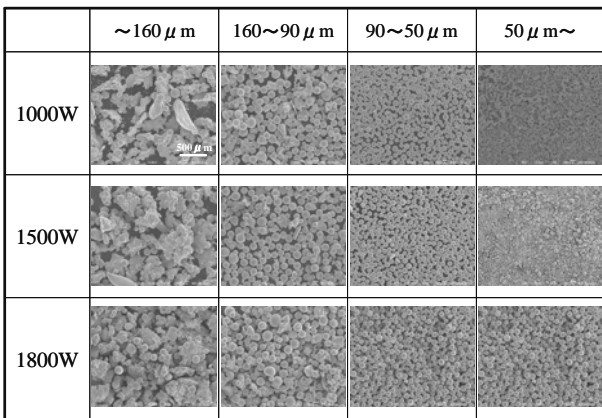


図4 粉体の外観写真

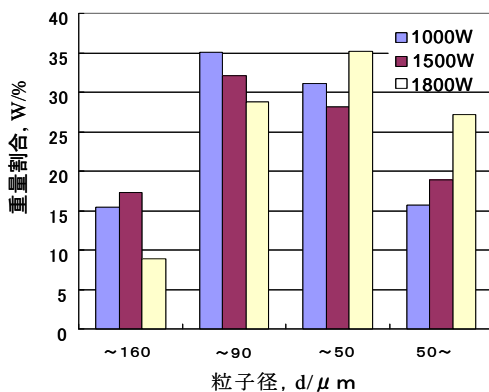


図5 粉体の粒度分布

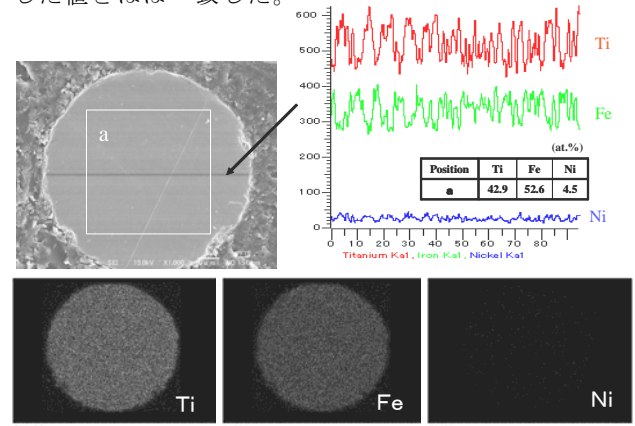
このようにレーザー出力を増加させることによって粒径が微細化するの次のように考えられる。

ガスアトマイズ粉体粒径に及ぼす因子としてはLubanska<sup>2)</sup>の実験式が知られている。この式によれば、粒径はノズル直径及び溶湯の密度の増加とともに増加し、溶湯に衝突するガス速度の増加とともに減少する。

本研究では、複合ワイヤ径をノズル径とすれば一定であり、したがってガス流量を一定にしてレーザー出力を増加させることは溶湯の密度が減少することであり、粉体が微細化したためである。

### 2 粉体の組織と組成

図6は作製した粉体の断面組織と組成分析値を示す。TiとFeは均一に分散しており粉体内には組成の偏りや偏析は存在せずTiワイヤとFeワイヤが熔融反応していた。また、図中に示すように粉体の組成はFe-52.6at.%Tiであり、この値は線径より推定した値とほぼ一致した。



粉体断面の元素分布(1000W 90-50  $\mu\text{m}$ )

図6 粉体断面の組成

しかし、粒度毎に分類した粉体間にはTi量のバラツキが3~4at.%程度認められ、図7に示すX線回折結果から、粉体の構成相はTiFeとTiFe<sub>2</sub>であった。

このように粉体の合成燃焼法に用いられている粒径が50 $\mu\text{m}$ 以下の素粉末<sup>3)</sup>に比べ、300 $\mu\text{m}$ と太い線径

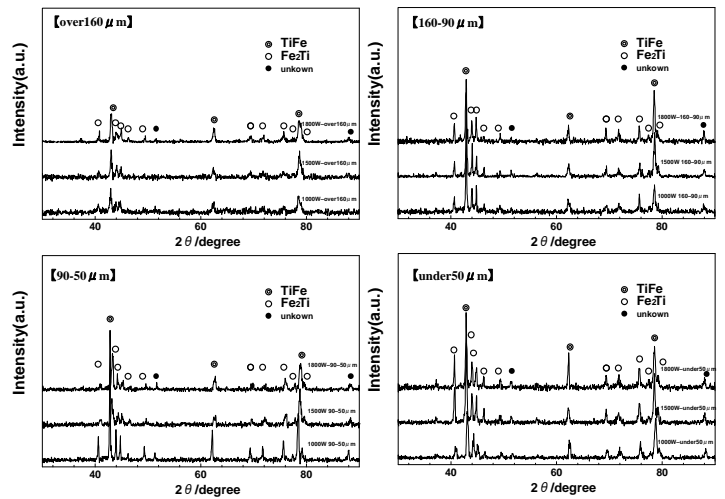


図7 粉体のX線回折パターン

のワイヤを使用しても所定組成の粉体が得られることが明らかとなった。

### 3 生成過程

図8はレーザーを照射した複合ワイヤ断面の組織と組成ならびにこの領域の線分析結果を示す。

静止した複合ワイヤにレーザーを0.5秒間照射した複合ワイヤにはレーザー出力が小さい場合、熔融・反応した相がワイヤの隙間に流れ込んで反応相を形成しているのが認められる。

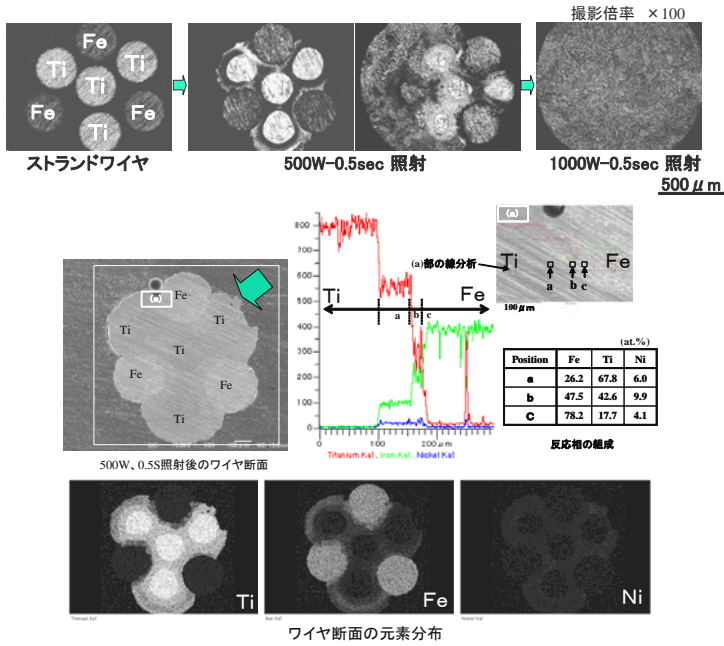


図8 熔融ワイヤ断面の組織と組成

Ti ワイヤと Fe ワイヤの間には Ti 及び Fe とも一定濃度を示す領域が存在した。この領域の濃度を求めると、Ti 側に存在する相は 67.8at.%Ti、26.2at.%Fe であり、Fe 側に存在する相は 17.7at.%Ti、78.2at.%Fe、中間に存在する相は 42.6at.%Ti、47.5at.%Fe であった。

これらの組成と状態図から推定するとこの中間相は TiFe であり、さらにレーザー出力を大きくすると Ti 及び Fe は熔融してワイヤ全体に反応相が認められた。これらの観察より、Ti ワイヤと Fe ワイヤとの反応は次のように考えられる。

レーザー照射により、Ti 及び Fe ワイヤが加熱され熔融すると熔融した Ti と Fe が反応する。Ti ワイヤと Fe ワイヤとの反応は燃焼合成反応であり、レーザーの照射により熔融した Ti ワイヤ及び Fe ワイヤが近接するワイヤと反応し反応相を形成する。この反応により発生する熱は 40.6kJ/mol<sup>4)</sup> と大きいためさらに温度が上昇し、Fe 及び Ti が相互拡散して液相が形成される。液相の出現とともに反応が急激に進行し熔融域を広げる。この反応が伝播して熔融部に近接する固体部の温度も上昇し燃焼合成が進行する。約 1100℃以上においては、Fe の Ti への拡散係数が Ti の Fe への拡散係数に比べて大きい<sup>5)</sup> ことから、Fe が Ti 側への拡散速度が増加して固相 Ti の反応も起こる。この繰り返しによって反応が進行する。

この Fe と Ti の熔融及び反応過程において高速度のアルゴンガスを熔融部に吹き付け急冷しているため、過飽和に Fe または Ti を固溶した粒子も存在するため先述したように組成の偏りが生じたためであるが、粉体の平均組成は線径で推測した値と一致しており、熔融中での金属の気化による損失はほとんどないと思われ、ワイヤの線径を調整することによ

って所定組成が得られることが明らかとなった。

4 粉体の水素化特性とワイヤ設計

本研究で用いた複合ワイヤは直径 300μm の Ti ワイヤ 4 本と Fe ワイヤ 3 本を縫り線にした直径 900μm の線材である。このワイヤ組成は化学量論的組成より 1~2at.%Fe 側に偏っていること、また作製した粉体間の Ti 量のバラツキが 3~4at.%程度あったことから TiFe<sub>2</sub> 相の粉体が混在していた。

この粉体は水素圧 0.5MPa で 400℃までの温度条件下での試験 (1 サイクル) では水素化を確認するには至らなかったが TiFe は状態図より、高温で Ti 側に 3~4at.%程度の組成幅を有していることから Ti ワイヤあるいは Fe ワイヤの線径を 10μm の精度でこの組成域内となるよう調整することにより TiFe 相のみで構成する粉体を作製し得ると考えられる。具体的には Fe ワイヤを 300μm 一定として Ti の線径を 280μm に変化させることで化学量論的組成の粉体作製が可能であるとの知見が得られた。

これらの結果を踏まえて、今後は実用化を見据えた視点から当該粉体製造法におけるコストダウンに関する検討は必要不可欠であり、複合ワイヤ製造に関して新たな設計思想による製造可能性について予備的な検討を併せて行った。

図 9 に示すワイヤの断面形状は粉体を外皮金属で包み込んだコストパフォーマンスに優れたワイヤ構造とされており、溶接業界ではフラックス入溶接用ワイヤとして広く供されている。

今回、このワイヤ構造を参考として粉体 Ti を外皮金属 Fe で包み込んだ直径 1.2mm の複合ワイヤを試作し、同様の方法でこのワイヤにレーザーを照射したところ縫り線の複合ワイヤで見られた反応と同様に熔融した Fe 金属と Ti 粉体とが反応相を形成しており、この反応相はレーザー出力を大きくするとワイヤ全体に認められ、Ti と Fe は一定濃度を示した。これらの結果から、ワイヤ製造に係るコスト低減に係る実現可能性に関する知見が得られた。

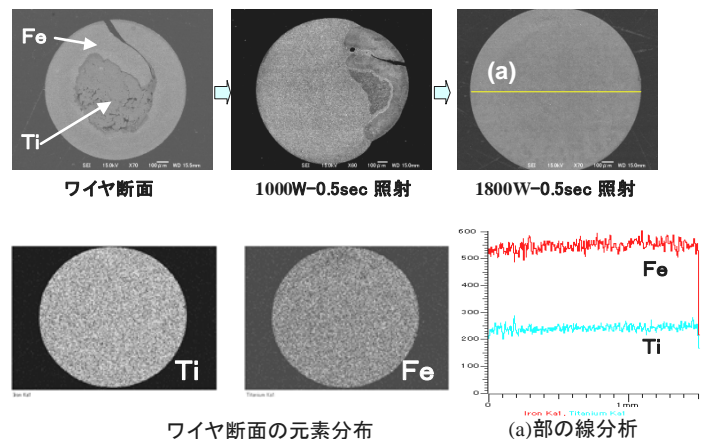


図9 新設計ワイヤの熔融ワイヤ断面の組織と組成

## ま と め

複合ワイヤにレーザを照射する反応性ガスアトマイズ法により TiFe 粉体を生成することができた。また、作製した粉体の組織と組成を調査した結果、次のことが明らかとなった。

- (1) 純 Ti と純 Fe ワイヤを縊りあわせた直径 900 $\mu\text{m}$  の Ti-Fe 複合ワイヤにレーザを照射することによって TiFe 粉体を連続的に作製することができた。
- (2) 作製した粉体は、粒径が 50~160 $\mu\text{m}$  を主体とし 160 $\mu\text{m}$  以下の粉体が 85%以上の粒度分布を示した。
- (3) 粉体形状は銀色を呈し表面に凹凸のない滑らかな球状粒子であった。
- (4) 状態図から推定し設計した Ti-Fe 複合ワイヤから所定組成の TiFe 粉体が作製できた。
- (5) 複合ワイヤを縊り線からフラックス入り溶接ワイヤ形状とすることで、ワイヤ製造に係るコスト低減に関する知見が得られた。

## 文 献

- 1) T.B.Massalski, et al.: Binary Alloy Phase Diagrams Volume 2, American Society for Metals, 1118(1986).
- 2) H.Lubanska: Correlation of spray ring data for gas atomization of liquid metals: Journal of Metals, 20,45(1970).
- 3) 太田口 稔, 海江田 義也, 小黒 信高, 志手 秀司, 尾家正: “燃焼合成法による NiTi 金属間化合物製造の可能性” 日本金属学会誌, 54-2, 214-223(1990).
- 4) 海江田 義也: 金属, 10, 77, (1992).
- 5) The Japan Institute of Metals: Metals Data Book, Maruzen, 20-25(2004).