

水素吸蔵合金新製造技術等研究開発(第1報)

—レーザー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創製—

藤本俊二 友近 宏*¹ 仙波浩雅 栗田啓二郎*²

Development of a new production technique of hydrogen-storing alloy(Part1)

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

FUJIMOTO Syunji、TOMOCHIKA Hiroshi、SENBA Hiromasa and KURITA Keijirou

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おり、燃料電池自動車等の水素貯蔵タンクや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。

県内においては、東予地域の中小企業者等が水素吸蔵合金冷凍機グループを形成し、「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と製造」に取り組んでいるが、この開発にあたってはコアとなる水素吸蔵合金の低価格化が大きな課題とされている。

そこで、チタンと鉄の複合ワイヤを対象に、YAG レーザを用いた水素吸蔵合金の製造技術について研究した結果、酸化の影響の無い微細なTi・Fe合金粉体を回収することが出来たので報告する。

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、安価なTi-Fe系合金について、TiチューブにFeワイヤを挿入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ーアトマイズを行い、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ーを照射し、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。

実験方法

1. 実験材料

TiチューブにFeのワイヤを挿入し、外径1.2mmに線引き成型した複合ワイヤを使用することとした。その断面形状を写真1に示す。製造は、日本ウェルディング・ロッド(株)で試作し、TiとFeの重量比はTi:Fe=45:55とした。

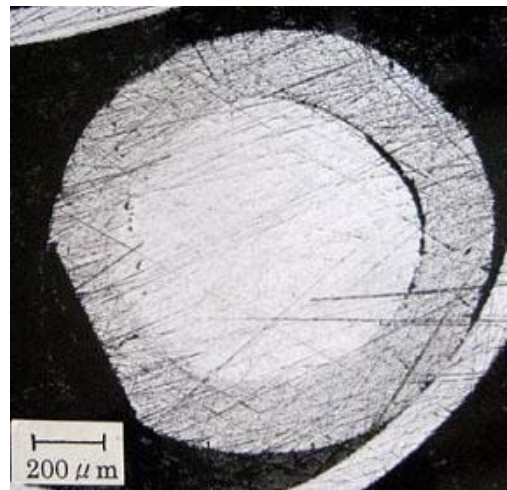


写真1 ワイヤ断面(金属顕微鏡50倍)

*1(現) 愛媛県経済労働部産業支援局産業創出課 技術課長補佐 *2 平成21年度末で退職
この研究は、「水素吸蔵合金新製造技術等研究開発」の予算で実施した。

2. 実験装置

粉体の製造は、図1に示すように、複合ワイヤに垂直方向からYAGレーザを照射して瞬時に熔融・凝固させる方法を用いた。

レーザアトマイズ法による粉体製造方法

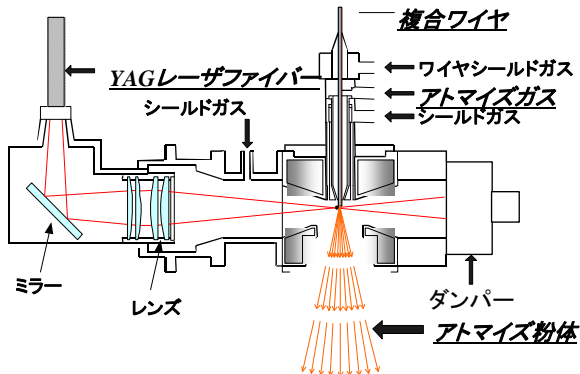


図1 レーザ照射部

3. 実験条件

(1) 実験は、粉体の酸化を防止するため、レーザ照射部から回収用デシケータまでを、大型のビニール袋で包んで、アルゴンガスを供給した。袋の破裂を防止するため、底の4カ所にガス抜き穴を開けた。袋内には酸素センサーを挿入し、酸素濃度が30ppm以下になるようにした。極力酸素を排除するため、ワイヤ送給口からもアルゴンを供給した。

(2) レーザ出力は最大2000Wであり、本研究では1600～1900Wの範囲で使用した。ワイヤの送給速度は、ストランド形式の場合に比べて、やや遅い2.5cm/secに設定した。これは、外径1.2mmの複合ワイヤがソリッドであるため、送給が速過ぎると、安定した反応が得られないためである。1回の連続照射は30秒間であり、照射部の過熱を防ぐため、時間間隔を空けて、複数回レーザ照射し、粉体回収を行った。

結果と考察



写真2 照射中の状態

1. レーザアトマイズ

出力1700Wでレーザ照射した結果を以下に示す。

(1) 照射状況

レーザ照射と同時に、ビニール内にはオレンジ色の火花が発生した。写真2に、照射中の状態を示す。照射直前の酸素濃度は30ppmであり、照射中は10ppm以下まで、酸素濃度は低下していた。これは、残存していた酸素がワイヤと反応したためと思われる。90秒間レーザ照射して回収した粉体は、約6.9gであった。ワイヤの全送給量は、計算上14gであり、粉体の回収率

は約51%であった。回収率が低い原因としては、デシケータ内面や縁に、溶着した粉体があり、それは回収不能であったことと、ワイヤの捻れ等により、レーザがワイヤ中心に照射されず、空送りが生じたためと思われる。回収率の向上には、デシケータのサイズアップと回収距離を延長する必要があると思われる。照射時間90秒で、レーザ出力による粉体回収率を比較した結果を表1に示す。

表1 レーザ出力と粉体回収率の関係

出力(W)	1700	1800	1900
回収率(%)	51	49	51

1800Wの場合が若干低い値になっているが、出力が変化しても回収率はあまり影響がないことが分かった。

2. 粉体回収

(1) 外観

出力1700Wで回収した粉体を、金属顕微鏡で100倍で撮影したものを写真3に示す。

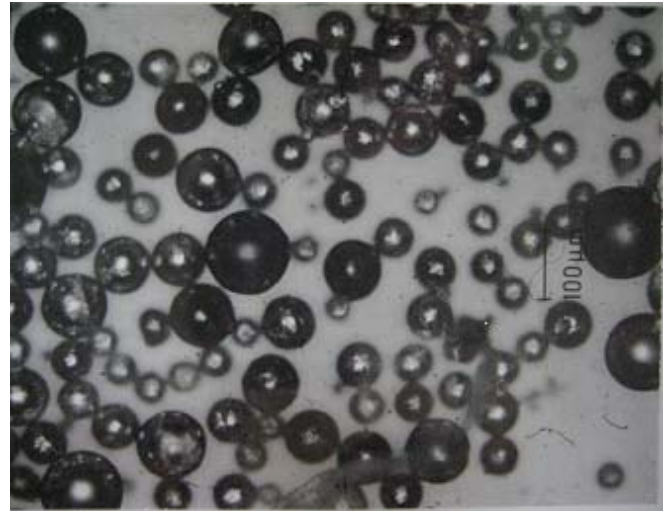


写真3 回収粉体（金属顕微鏡100倍）

写真3から、粉体は球形をしており、粒径は20～100μmであることが分かった。レーザ出力による粒径の比較を、表2に示す。

表2 レーザ出力と粒径の関係

出力(W)	1700	1800	1900
粒径(μm)	20～100	50～100	50～180

表2から、出力1700Wの場合が微細な粒子になっており、出力の増加に従って、粒径も大きくなることが分かった。特に1900Wでは、球形以外のいびつな溶融形状になっているものが多く含まれていた。この結果から、レーザアトマイズには1700～1800Wが適していると考えられる。

(2) 化学成分

1800Wでレーザアトマイズした粉体を樹脂に埋め込み、研磨して粉体の断面をEPMAで分析した結果を、写真4～6に示す。写真4はTiの分布状況であり、高濃度で均一に分布していることが分かった。写真5から、Feも粒子全体に高濃度に存在していることが分かった。写真6から、酸素の分布レベルは非常に低くなっており、アルゴンによる置換が効果的に行われていたことが分かった。

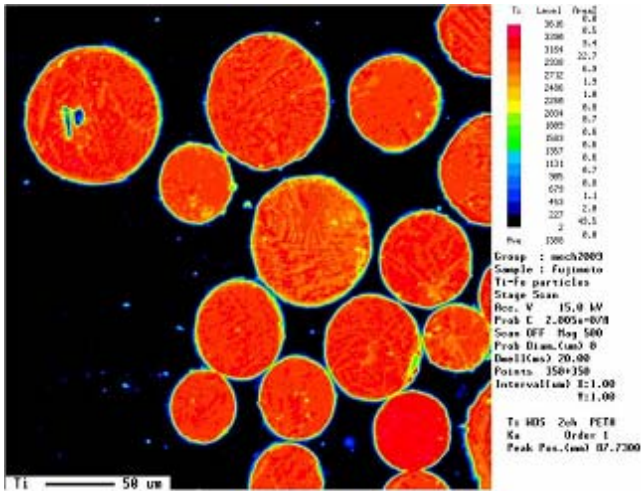


写真4 Tiの分布

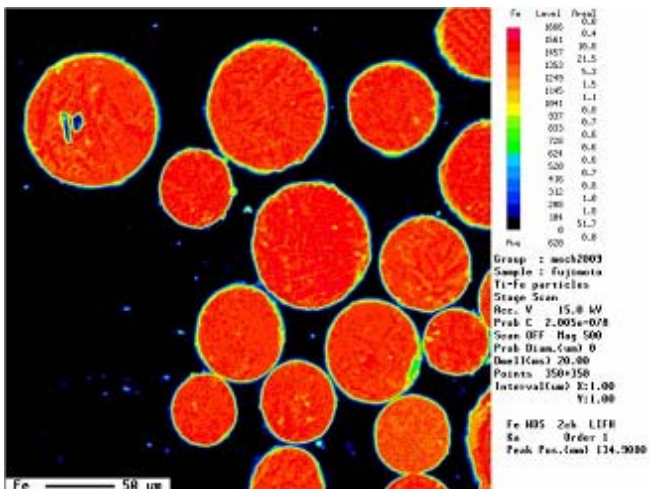


写真5 Feの分布

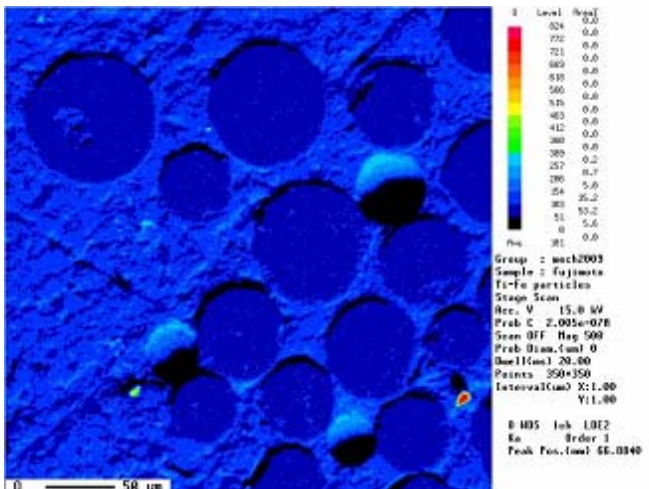


写真6 酸素の分布

また、EPMA での定量分析の結果、Ti は 44.3%、Fe は

52.9% (Atomic%) であることが分かった。Ti の比率が少ないのは、複合ワイヤの構造上、外側に Ti が存在するため、レーザ照射により Fe と反応する前に、Ti 単独で溶融・凝固したためと考えられる。表3に、レーザ出力と Ti、Fe の化学成分の関係を示す。

表3 レーザ出力とTi、Fe化学成分の関係

出力(W)	1700	1800	1900
Ti(%)	44.4	44.3	44.0
Fe(%)	51.8	52.9	53.0

この表から、Ti と Fe の成分比はレーザ出力が変化しても、ほとんど変わらないことが分かった。

(3)レーザ出力

本実験装置において、YAG レーザの出力が 1700~1800W の範囲で、球形粉体の回収が可能であることが分かった。レーザ出力が 1600W では、ワイヤの溶融が不十分で、粉体回収が出来なかった。ただし、ワイヤの送給速度を遅くすれば、1600W 以下でも回収可能と思われる。

ま と め

レーザアトマイズ法により、Ti と Fe の複合ワイヤから粉体を回収した結果、以下のことが分かった。

1. YAGレーザを照射することにより、Ti・Fe の粉体を回収することが可能となり、回収率は約 50% であった。
2. 回収した粉体の粒径は、20~100 μm であり、酸化の影響はほとんど無いことが分かった。特に出力1700W の場合は、微細な粉体を回収することが出来た。
3. レーザアトマイズ法により、Ti・Fe の粉体製造が可能であることが分かった。

謝 辞

複合ワイヤの製造・供給に関して、日本ウェルディングロッド(株)取締役技術本部長の伊藤 正氏に大変お世話になりましたので、深く御礼申し上げます。

YAG レーザの運転に関して、住友重機械メカトロニクス(株)村川 享 氏に大変お世話になりましたので、深く御礼申し上げます。

文 献

- 1) 秋葉悦男:水素エネルギーと材料技術(シーエムシー出版) P112(2005).

Abstract

Hydrogen-storing alloy is attracting a great deal of notice in new energy source. Although several kinds of Hydrogen-storing alloy are developed, production cost is very expensive. In this report, YAG-laser is adapted for low cost production of Ti-Fe Hydrogen-storing alloy.