

平成 30 年 6 月 15 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06519

研究課題名(和文) 極強加工と水素誘起分解再結合を利用した高機能積層型水素吸蔵合金の開発

研究課題名(英文) Development of high performance laminate type hydrogen storage alloys by using extreme severe plastic deformation (ESPD) and hydrogenation disproportionation desorption recombination (HDDR)

研究代表者

田中 孝治 (Tanaka, Koji)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エネルギー・環境領域・主任研究員

研究者番号：40357439

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：Mg/Cu超積層体(Mg:Cu = 2:1)では、繰り返し圧延を5回以上行えば、極強加工のために高密度に欠陥が導入されると共に、再結晶による微細粒化が起こる。このため、MgとCuの合金化速度はMg-Cu拡散対と比較して4桁程度向上することが解った。また、圧延回数の増加と共にMgとCuの層厚さは減少するが、圧延後のMgの厚さにより初期活性化時の水素化のメカニズムが変化し、Mgが厚い場合はMgの水素化が主となり、Mgが薄い場合はMg₂Cuの水素化が主となることが解った。Mg + Cuの平均厚さが初期活性化時の水素吸蔵特性と組織形成メカニズムに大きな影響を持つことが解った。

研究成果の概要(英文)：It is found that the growth rate constants of Mg₂Cu in Mg/Cu super-laminate composites (SLCs) is approximately ten to the second - forth order larger than that of Mg-Cu diffusion couples. It is because that extreme severe plastic deformation such as accumulative roll bonding (ARB) with more than 5 cycles can enhance atomic diffusion and promote solid-state reactions because of an increase in the density of lattice defects such as vacancies, dislocations and grain boundaries. It is also found that hydrogenation of Mg was dominant in Mg/Cu SLCs during initial hydrogenation of Mg/Cu SLCs when Mg was thick, whereas that of Mg₂Cu was dominant in Mg/Cu SLCs when Mg was thin. It is considered that the average thickness of Mg + Cu layers in as-rolled Mg/Cu SLCs as a function of ARB cycles has a large influence on initial hydrogenation properties and microstructure formation processes.

研究分野：材料工学

キーワード：積層型 水素吸蔵合金 極強加工 水素誘起分解再結合 低温合金化 合金化速度 競合反応 微細組織

1. 研究開始当初の背景

水素エネルギーはクリーンエネルギーの代表候補の一つであり、我が国が、脱原発、脱石油、低炭素、エネルギー立国を目指すためには、水素エネルギーの利用は欠かせない手段である。

Mgは7.6 wt%と高容量に水素を吸蔵すること、クラーク数が大きくどこにでもあり、軽くて比較的安価で、かつリサイクルが容易な材料であることから、水素吸蔵合金として注目されている。しかしながら、実用上十分な反応速度を得るためには573 K以上の温度が必要であり、実用化のためには、水素吸蔵・放出温度の低下、反応速度の向上が必須である。

申請者らの研究グループは、Mg₂Cu粉体では、473 Kでの水素吸蔵・放出は起こらないが、極強加工(Extreme Severe Deformation, ESD)と水素誘起分解再結合(Hydrogenation Disproportionation Desorption Recombination, HDDR)により組織制御されたMg/Cu積層型水素吸蔵合金(Mg:Cu = 2:1)で、473 Kで2.7 wt%の繰返し水素吸蔵・放出を実現した【上田 完ら、日本金属学会概要2004年春期大会、p. 170】。そこでは、主として2Mg₂Cu + 3H₂ <-> 3MgH₂ + MgCu₂の反応が実現している。

Mg/Cu超積層体では、今までの研究から以下のことが解っている。Mg:40 μm、Cu:10 μmの箔を交互に重ね合わせ、繰返し圧延を20回程度行くと、Mg:0.1 ~ 2.0 μm、Cu:0.05 ~ 1.0 μm程度と、sub-μmオーダーの微細組織が得られる(ESDの効果)。初期活性化(水素吸蔵条件:573 K、H₂ 3.3 MPa、48 h、水素放出条件:573 K、真空、48 h)後は、積層構造を持ったMg₂Cuになる。このMg₂Cu超積層体では、sub-μmサイズのポアが均一に分散しており、転位密度も非常に高い。さらに、結晶粒も粗大化せず、平均粒径1 μm程度を保っている(HDDRの効果)。微細な結晶粒や高密度の欠陥、均一に分散したポアの存在が、比表面積の増大や拡散距離の減少を実現し、水素吸蔵・放出温度の低下や反応速度の向上に寄与している【K. Tanaka, et al., J. Mater. Sci. 43 (2008) 3812-3816】。この系では、十分に焼鈍したMg箔とCu箔を出発材料として用いるが、ESD-HDDR法による初期活性化プロセスの際、MgとCuの直接反応により水素吸蔵能に乏しいMgCu₂の生成と未反応Cuの残留が不可避免的に起こってしまうことが、水素吸蔵・放出特性向上の阻害因子となっている【K. Tanaka, et al., Mater. Trans. 55 (2014) 1122-1128】。そのため、Mg₂Cu超積層体製造プロセスにおいて、このようなMgCu₂とCuを無くすことが、重要な課題であった。

初期水素化過程において、水素雰囲気下での加熱中に、MgとCuのMg₂Cuへの合金化とそれに続くMg₂Cuの水素化と、Mgの直接水素化が競合する。Mg₂Cuは水素吸蔵後、MgH₂ + MgCu₂に不均化するが、その存在形態は、(a)

網目状、(b)鞘構造を持った網目状、(c)層状の3つある【K. Tanaka, et al., J. Alloy. Compd. 43 (2013) S222-S225】。ESD後の層の厚さが不均一であるため、Mgが直接水素化するタイミングが異なり、これらの組織の違いが現れると考えている。また、これらの組織を示す試料の水素化特性は大きく異なる。同じ組成であっても、微細組織の違いにより競合反応の優劣が変化し、水素吸蔵特性が大きく変化することは非常に興味深い。異なる組織の形成メカニズムを解明出来れば、拡散や相変態が速やかに起こる組織を意図的に作製することが可能になり、超積層体の水素吸蔵・放出特性のさらなる向上が可能であると考えた。

2. 研究の目的

我々は、繰返し圧延による極強加工(ESD)と水素誘起分解再結合(HDDR)により組織制御された積層型水素吸蔵合金(超積層体)が、水素吸蔵・放出温度の低下や反応速度の向上を示す等、通常のパルク体や粉体には見られない優れた特性を持つことを見出し、微細構造と水素吸蔵・放出特性の関係について研究を進めてきた。Mg/Cu超積層体の研究を通して、強加工の程度による微細化度の違いにより水素化の経路が3通りあること、水素圧制御により、放出過程の反応経路が制御可能であることが解って来た。本研究では、モデル実験により微細組織や水素圧による反応経路の違いを証明するとともに、その知見を元にしてさらに優れた水素吸蔵・放出特性を持つ材料を開発することを目的とする。

3. 研究の方法

(1)低温熱処理によるMg₂Cu生成の活性化エネルギーと頻度因子の決定

極強加工(ESD)の効果により低温で速やかにMg₂Cuが生成・成長する。393 ~ 453 Kの温度領域において、一定時間保持したMg/Cu超積層体におけるMg₂Cuの生成量をXRD測定とSEM観察から見積もり、Mg₂Cu生成の活性化エネルギーと頻度因子を正確に求め、時間と温度によるMg₂Cu生成量を見積もり、極強加工中の焼鈍条件の指針とする。また、SEM、TEM観察を駆使して、低温での合金化を可能とする因子の抽出も行う。

(2)初期水素化過程における競合反応の解明

Mg/Cu超積層体の初期活性化過程における競合反応では、Mgの水素化のタイミングにより、3通りの組織形成プロセスが起こると考えている。それぞれの場合をCase(a)、(b)、(c)とし、各Caseでどのような組織形成が成されるのか確かめる。

Case(a): MgとCuの合金化とその後のMg₂Cuの水素化が主反応として起こる場合。このプロセスが起こるためには、低温での迅速なMgとCuの合金化が必須条件である。

Mg/Cu 超積層体では、Mg と Cu の合金化は 393K という低温から始まること、水素吸蔵は 453K 程度から始まるということが解っている。これは、Mg₂Cu 単独の水素化と同じであり、MgH₂ + MgCu₂ の網目構造になることが解っているが、さらに正確を期すため、Mg 粉と Mg₂Cu 粉を圧粉成型機にてペレットにし、これを水素雰囲気下で 453 K 程度の温度で加熱保持し、鞘構造ではない網目構造を作るかどうか確認する。

Case(b) : Mg と Cu の合金化後、Mg₂Cu の水素化の前に Mg の水素が始まる場合。Mg₂Cu の水素化により生成する MgH₂ が、先に Mg の水素化により生成した周りの MgH₂ とエピタキシャル的に成長し、MgCu₂ の鞘構造(Sheath)ができると考えている。この仮説を検証するため、MgH₂ 粉と Mg₂Cu 粉を圧粉成型機にてペレットにし、これを水素雰囲気下で加熱保持し、MgCu₂ の鞘構造(Sheath)が出来るかどうか確かめる。

Case(c) : Mg の水素化が主として起こる場合。MgH₂ と Cu が、MgH₂ + 2Cu → MgCu₂ + H₂ という反応を起こして層状の MgCu₂ を生成すると推測し、以前の科研費 C の研究において、この反応が起こることは確かめた【柴田和也ら、日本金属学会誌、77 (2013) 631-635】。

4. 研究成果

(1) 低温熱処理による Mg₂Cu 生成の活性化エネルギーと頻度因子の決定

Mg/Cu 超積層体の低温熱処理による Mg₂Cu の成長の活性化エネルギーと頻度因子の決定を主に行った。繰り返し圧延回数による変化の可能性を考慮に入れ、標準試料として繰り返し圧延を 20 回行った物、参照試料として繰り返し圧延を 10 回、30 回行った物を作製した。試料を Ar 雰囲気下で石英管に封入し、オイルバスにて熱処理温度 373 ~ 453K、熱処理時間 1.8 ks (0.5 h) ~ 2,592 ks (720 h) の範囲で熱処理して Mg₂Cu を成長させた。Mg₂Cu の成長厚さは、SEM による断面観察と XRD 測定を組み合わせて見積もった。成長厚さと熱処理時間の関係から、Mg/Cu 超積層体における Mg₂Cu の成長は、Mg-Cu 拡散対同様に拡散律速であると解った。成長厚さと熱処理時間から各温度での成長係数を求め、これらの値を元にアレニウスプロットから Mg₂Cu の成長の活性化エネルギーと頻度因子を求めた所、繰り返し圧延回数、10、20、30 回の試料がそれぞれ、 $103 \pm 12 \text{ kJmol}^{-1}$ 、 $8.1 \times 10^{-7} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ 、 $101 \pm 6 \text{ kJmol}^{-1}$ 、 $1.8 \times 10^{-7} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ 、 $107 \pm 2 \text{ kJmol}^{-1}$ 、 $1.7 \times 10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ となり、活性化エネルギーに圧延回数による顕著な差は見られなかった。これは、繰り返し圧延により、Mg も Cu も動的再結晶を起こし、結晶粒径や欠陥密度の差が、活性化エネルギーに差が出るほどでは無いためと思われる。先行研究の Mg-Cu 拡散では、それぞれ $156 \pm 10 \text{ kJmol}^{-1}$ 、 $1.5 \times 10^{-3} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ である。Mg-Cu 拡散対に比べ活性化エネルギーが低いので、

Mg/Cu 超積層体では 400 K 程度の低温で合金化が起こることが解った。また、頻度因子は、Mg と Cu の界面密度と関連があると推測される。

(2) 初期水素化過程における競合反応の解明

今までの研究から、Mg/Cu 超積層体では、その初期構造が水素吸蔵・放出特性に大きな影響を及ぼすことが解っていた。そこで本研究では、初期活性化時の組織形成メカニズムを明らかにすることにより、高機能積層型水素吸蔵合金を開発することを目的とした。Mg/Cu 超積層体では、繰り返し圧延の回数により初期活性化時の水素吸蔵特性や水素吸蔵後の微細組織が大きく異なることから、繰り返し圧延中に起こった何らかの変化が水素吸蔵特性や微細組織の違いを生み出していると考え、繰り返し圧延回数の異なる試料の as-rolled と初期水素吸蔵後の組織を比較した。繰り返し圧延中に Mg も Cu も再結晶を起こすため、5 回以上繰り返し圧延すれば、as-rolled の試料は繰り返し圧延回数によらず結晶粒径や転位密度に大きな差が無いこと、Mg/Cu 超積層体の合金化の活性化エネルギーは Mg-Cu 拡散対よりはるかに低くなるが、10 回以上の繰り返し圧延でほぼ同程度になること、組織的な大きな違いは、Mg と Cu の層の厚さであり、合金化に必要な拡散距離が組織形成に大きな影響を与えていることが解った。また、初期水素化時は水素雰囲気下で室温から加熱するので、Mg と Cu の合金化とそれに続く Mg₂Cu の水素化および Mg の水素化が競合する。初期水素化時の組織形成メカニズムは Mg の水素化のタイミングにより次の 3 つの場合に分けられ、それぞれ水素吸蔵特性が異なることが解った。Mg の水素化が Mg と Cu の水素化より先に起こる場合。Mg の水素化が Mg と Cu の合金化よりは遅いが Mg₂Cu の水素化より早い場合。Mg の水素化が Mg₂Cu の水素化より遅い場合。高機能積層型水素吸蔵合金作製のためにはこの場合に必要があり、そのためには、各層を薄くして拡散距離を短くすること、欠陥を大量に導入し拡散速度を向上させることが最も重要な因子であることが解った。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 6 件)

Koji Tanaka, Daiji Nishino, Kousei Hayashi, Shuki Ikeuchi, Ryota Kondo and Hiroyuki T. Takeshita, "Formation of Mg₂Cu at low temperature in Mg/Cu super-laminate composites during initial hydrogenation", INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY, 査読有、Vol. 42, 2017, pp. 22502 ~ 22510,

<http://dx.doi.org/10.1016/j.ihydene.2017.02.193>

Koji Tanaka, Daiji Nishino, Ryota Kondo, Hiroyuki T. Takeshita, "Formation of Mg₂Cu at low temperature in Mg/Cu super-laminate composites made by accumulative roll bonding", Proceedings of International Workshop on Giant Straining Process for Advanced Materials (GSAM2016), Promoting Functionality by Severe Plastic Deformation (SPD), 査読無、2016, pp. 11-13

由井慎太郎、青山達貴、近藤亮太、田中孝治、竹下博之、「マグネシウムハイドライドの水素放出における潜伏期に及ぼす比表面積の影響」, 日本金属学会会誌、査読有、Vol. 80, 2016, pp. 740-744, DOI:10.2320/jinstmet.JD201604

近藤亮太、佐竹俊祐、田中孝治、竹下博之、「純MgおよびMg-Al-Zn合金における金属内部でのMg水素化物の生成」, 日本金属学会会誌、査読有、Vol. 80, 2016, pp. 753-758, DOI:10.2320/jinstmet.JD201603

〔学会発表〕(計 37 件)

K. Tanaka, D. Nishino, R. Kondo and H.T. Takeshita, "Relationship between Initial Hydrogen Absorption Properties and Microstructures of Mg/Cu Super-laminate Composites with Different Accumulative Roll Bonding Cycles", 18th International Conference on Texture of Material (ICOTOM-18), 2017 年

Koji Tanaka, Daiji Nishino, Ryota Kondo, Hiroyuki T. Takeshita, "Formation of Mg₂Cu at low temperature in Mg/Cu super-laminate composites made by accumulative roll bonding", International Workshop on Giant Straining Process for Advanced Materials in 2016 (GSAM2016), 2016 年

Koji Tanaka, Daiji Nishino, Kosei Hayashi, Shuki Ikeuchi, Ryota Kondo, Hiroyuki T. Takeshita, "Formation of Mg₂Cu at low temperature in Mg/Cu super-laminate composites during initial hydrogenation", 15th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems, 2016 年

Koji Tanaka, Daiki Kuniyama, Shuki Ikeuchi, Ryota Kondo, Hiroyuki T. Takeshita, "Elucidation of mechanism of selective Mg₂Cu formation at low temperature in Mg/Cu super-laminate composites", Microscopy Conference 2015,

2015 年

Shunsuke Satake, Koji Tanaka, Ryota Kondo, Hiroyuki T. Takeshita, "Microstructure of plastic deformed Mg plate after hydrogenation", The 6th World Hydrogen Technologies Convention (WHTC), 2015 年

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田中 孝治 (TANAKA, Koji)
国立研究開発法人産業技術総合研究所・工
ネルギー・環境領域・主任研究員
研究者番号：40357439

(2) 研究分担者

竹下 博之 (TAKESHITA, Hiroyuki)
関西大学・化学生命工学部・教授
研究者番号：20351497

近藤 亮太 (KONDO, Ryota)
関西大学・化学生命工学部・助教
研究者番号：60709088