

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 5 月 22 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14398

研究課題名(和文)超音波接合による水素吸蔵Mg/Cu超積層体の開発原理

研究課題名(英文)Development principle of hydrogen storage Mg/Cu super laminate composite utilizing ultrasonic welding

研究代表者

藤井 啓道(Fujii, Hiromichi)

東北大学・工学研究科・助教

研究者番号：70560225

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 2,700,000円

研究成果の概要(和文): MgとCuを超音波接合によって積層することより、Mg<sub>2</sub>Cuナノ合金層を有する積層体を作製し、従来の常識を超えた特性を持つ水素吸蔵合金を開発するための基礎学理を究明することを目的として実験を行った。MgとCuの超音波接合により試料を作製し、接合界面における温度測定、反応相の同定、ミクロ組織観察を行った結果、超音波接合界面においてナノサイズのMg<sub>2</sub>Cu反応相の形成が可能であることが明らかになった。超音波接合中の反応相の形成速度は、従来の速度の1万倍以上大きいことが分かった。また、一度の超音波接合によりナノサイズのMg<sub>2</sub>Cu反応相を有するMg/Cu積層体の作製も実現可能であることが明らかになった。

研究成果の概要(英文): The goal of this study was to obtain fundamental knowledge for the development of high performance hydrogen storage Mg/Cu super laminate composites utilizing ultrasonic welding technique. Temperature measurements, identification of reaction layers and microstructural characterization were conducted using ultrasonic welds between Mg and Cu. Consequently, nanosized Mg<sub>2</sub>Cu intermetallic compound layer could be obtained at the ultrasonic weld interface. The growth rate of the intermetallic compound layer was found to be larger than ten thousand times in comparison with the normal growth rate of Mg<sub>2</sub>Cu layer. Additionally, Mg/Cu laminates with nanosized Mg<sub>2</sub>Cu intermetallic compound layers in every interface could be achieved in a single ultrasonic welding.

研究分野：溶接・接合工学

キーワード：超音波接合 積層造形 マグネシウム 銅 金属間化合物 ナノ結晶 水素吸蔵合金

### 1. 研究開始当初の背景

近年、環境問題やエネルギー問題に対応して、水素インフラを整備し、水素エネルギーシステムを実現した「水素社会」を構築することが強く求められ、水素の輸送・貯蔵技術の開発が急務となっている。水素吸蔵性に優れた材料の一つとしてMgが知られているが、反応速度が遅く、水素放出に573 Kという高い温度が必要なことが課題となっている。反応促進の方法としては、合金化やナノ構造化が知られており、様々な材料開発が精力的に行なわれている。これまで、Mg<sub>2</sub>Cuのナノ構造体は、Mg薄膜とCu薄膜を積層圧延し、低温で初期活性化させ sub- $\mu$ m サイズのMg<sub>2</sub>Cu合金相を形成させることにより得られることが報告されているが、繰り返し圧延や水素雰囲気における初期活性化により時間やコストがかかる点が問題となっている。申請者らの研究により、超音波接合により異種金属の接合を実施すると、接合時間1秒程度かつ消費電力1 kW以下で接合界面において厚さ数十 nm 程度の金属間化合物相が形成することが示唆された。そのため、MgとCuの薄膜を超音波接合により積層造型することにより、優れた水素吸蔵特性を有するMg/Cu超積層体の生産コストや消費エネルギーを劇的に低減できると期待される。

### 2. 研究の目的

水素社会を実現するための水素貯蔵や輸送の技術開発の加速が強く求められている。Mgは水素吸蔵性に優れた材料として知られているが、反応速度が遅く、水素放出に573 Kという高い温度が必要なことが課題となっている。反応促進の方法として、合金化やナノ構造化が知られているが、既存の技術ではコストや作製時間に問題が生じている。申請者らの最近の研究より、低環境負荷・省エネルギープロセスとして知られる超音波接合を利用すると、異種金属界面にナノサイズの金属間化合物相が形成することが示唆された。本研究では、MgとCuの薄膜を超音波接合によって積層造型することにより、Mg<sub>2</sub>Cuナノ合金層を有するMg/Cu超積層体を作製し、従来の常識を超えた特性を持つ水素吸蔵合金を開発するための基礎学理を究明することを目的とする。

### 3. 研究の方法

実験試料は、厚さ1.0 mmのCuと厚さ0.1 mmのMgシート材を用い、共に圧延方向が長手方向となるように10 mm x 10 mmの寸法に切り出した。Mg/Cu接合試料は、超音波スポット接合機を用いて作製した。接合に用いた超音波接合機の発振周波数は19.15 kHzで振幅は51  $\mu$ mである。超音波ホーン先端は、6 mm x 6 mmの正方形となっており、ホーンとアンピルの表面にはそれぞれ1.5 mmピッチのローレット加工が施されている。試験片の接合は、超音波振動方向と圧延方向が垂直

となるよう試料を配置し、接合時間を0.5 s~3.0sの間で変化させて実施した。本研究では、シート材の法線方向をND(Normal Direction)、試料の圧延方向をRD(Rolling Direction)、この両方に垂直な方向であり超音波振動を印加した方向をTD(Transverse Direction)と定義した。また、厚さ0.05 mmのCuと厚さ0.1 mmのMgを用いて5枚の積層体の作製も実施した。作製した試料の接合界面における微細組織は、FE-SEMを用いて観察し、界面反応相はEDS法およびXRD法により同定した。最後に、アンピル側のCuとMgの試験片間にK型熱電対を埋め込んで接合することにより、超音波接合中の温度を測定し、接合部の特性およびプロセス中の温度上昇との関係性を検討した。

### 4. 研究成果

(1) Mg/Cu超音波接合界面における発熱挙動と金属間化合物形成：図1は、超音波接合中における各接合時間のMg/Cu接合界面における温度履歴を示している。温度は、超音波振動開始と同時に上昇し、超音波振動が終わる時にピークに達することが明らかになった。また、温度がピークに達した後は、数秒で100以下まで冷却されることも分かった。ピーク温度は、接合時間に対してほぼ線形に増加し、接合時間3秒においては、500程度まで達していた。MgとCuの状態図から考えると、MgとMg<sub>2</sub>Cuの共晶点が485であるため、接合時間3秒においては液相が形成されている可能性もあると思われる。

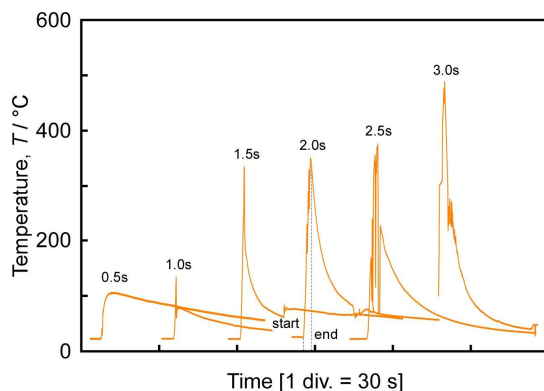


図1 Mg/Cu超音波接合中の温度履歴

図2は、XRDにより接合時間1.5秒、2秒、2.5秒における接合界面近傍の相を同定した結果を示している。接合時間2秒までは、Mg<sub>2</sub>Cuのみの金属間化合物が形成されていたのに対し、2.5秒に達するとMgCu<sub>2</sub>も形成され始めることが明らかになった。図3は、接合界面近傍における(a)-(d) SEM写真と(e) EDS分析による元素分布を示している。接合界面において観察された反応相は、EDSによる定量分析の結果、Mg<sub>2</sub>Cu金属間化合物相であることが明らかになった。Mg<sub>2</sub>Cu相の厚さは、接合時間と共に増加していく様子が観察された。しかしながら、XRDで確認された

MgCu<sub>2</sub> 金属間化合物相は、接合時間 2.5 秒の試料においても確認されなかった。これは、接合時間 2.5 秒においては MgCu<sub>2</sub> 相の形成の初期段階であり、断続的に形成されている可能性があることを示唆している。

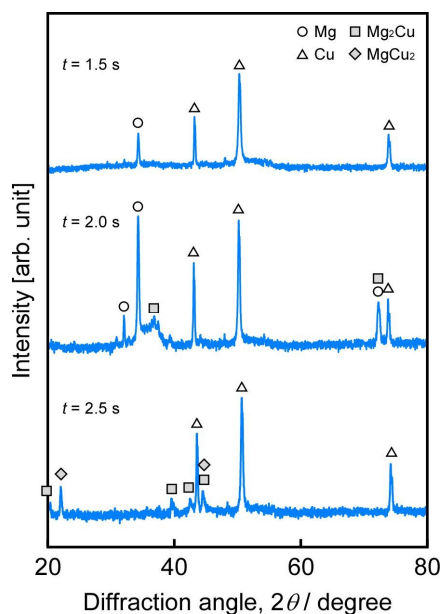


図2 X線回折法による Mg/Cu 超音波接合界面反応相の同定

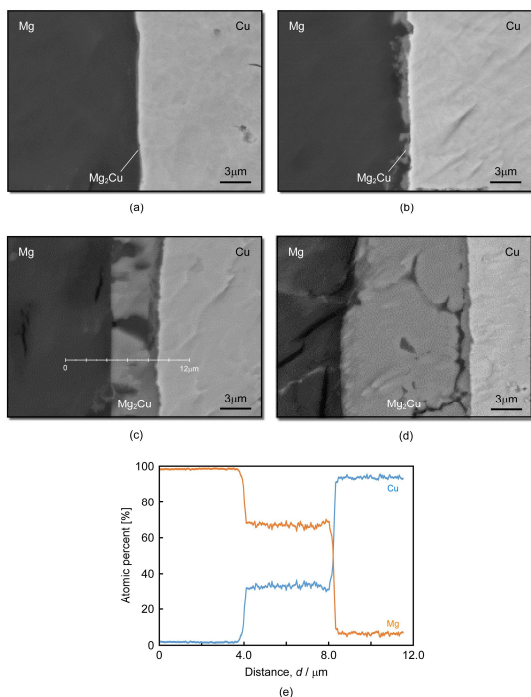


図3 Mg/Cu 超音波接合界面における金属間化合物相；それぞれの接合時間は (a)  $t = 1.2$  s, (b)  $t = 1.5$  s, (c)  $t = 2.0$  s, (d)  $t = 2.5$  s. (e) は EDS による (c) 中の組成分析結果

(2) 金属間化合物相の成長挙動：図4は、SEM 写真から Mg<sub>2</sub>Cu 相の厚さを測定し、接合時間との関係を調べた結果を示している。Mg<sub>2</sub>Cu 相は、接合時間の増加と共に指数関数的に厚くなっていくことが明らかになった。

図5は、Mg<sub>2</sub>Cu の厚さの対数と接合時間の関係を示している。また、従来の報告されていた Mg<sub>2</sub>Cu 相の厚さと比較するため、各接合時間のピーク温度に対応した拡散係数から計算した結果も示している。その結果、超音波接合中においては、従来の Mg<sub>2</sub>Cu 相の厚さと比較して4桁程度大きくなっていることが分かった。金属材料の超音波接合においては、約  $10^3 \text{ s}^{-1}$  という非常に高速なひずみ速度により材料に塑性ひずみが導入されることが知られている。例えば、Kulemin らは Al 合金と Cu の超音波接合において、固相拡散が著しく促進されることを報告している<sup>1)</sup>。報告された拡散係数は  $1.4 \times 10^3 \mu\text{m}^2/\text{s}$  であり、測定された接合中の温度 773 K における通常の格子拡散の  $10^7$  倍程度の大きさであった。この他にも、Militzer ら<sup>2)</sup> による物理モデルや Murty ら<sup>3)</sup> による NMR 技術を用いた高ひずみ速度下における空孔濃度測定などの研究により拡散の促進効果が生じる可能性が指摘されている。さらに、Gundaz らは、Al 合金と Zn の超音波接合における Zn の Al 中の拡散を実験的に調べ、拡散係数が従来の5桁も大きくなっていることを確認している<sup>4)</sup>。これは、接合界面近傍において空孔濃度が著しく高くなったことに起因した現象であると考えられており、本研究においても同様の現象が起きていることが予想される。

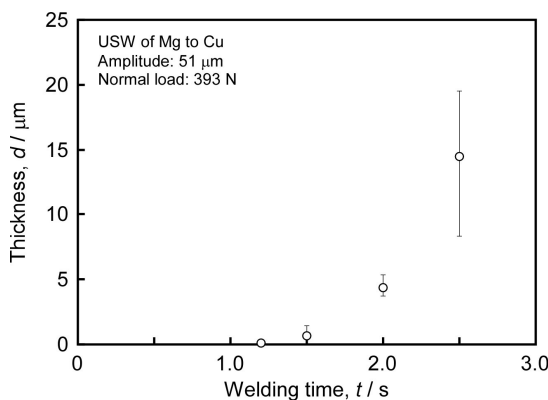


図4 Mg/Cu 接合界面における反応相の成長

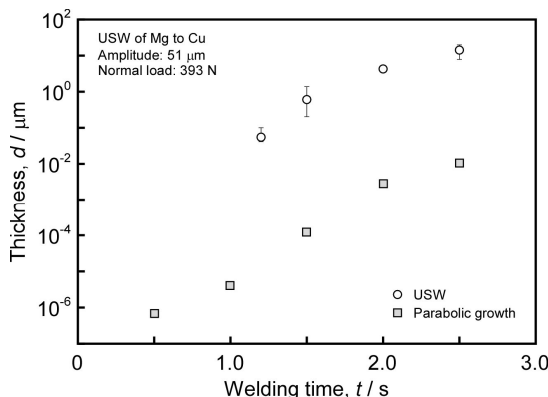


図5 反応相の厚さの対数と接合時間の関係

ここで、図5に示すように、厚さの時間依存性に関しては、従来と同じ傾向を示していたことから、 $Mg_2Cu$ 相の成長が式(1)に示す放物線則に従っていると仮定して、見かけの拡散係数を導出した。

$$d = \sqrt{kt} \quad (1)$$

ここで、 $d$ は $Mg_2Cu$ 相の厚さ、 $k$ は見かけの速度定数、 $t$ は接合時間(温度上昇していた時間)を表している。図6は、見かけの速度係数をアレニウスプロットした結果を示している。速度係数と温度の逆数が良い直線関係を示したことから、超音波接合における反応相成長の活性化エネルギーを導出すると、約98.4 kJ/molであることが確認された。 $Mg/Cu$ 拡散対により測定した反応相成長の活性化エネルギーは約150 kJ/molであるため、超音波接合を用いると、従来の約6~7割程度のエネルギー消費で反応相の成長を進行させることができると考えられる。

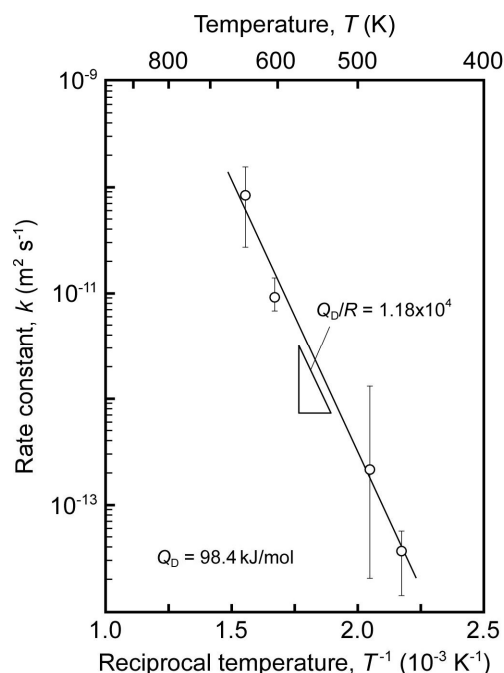


図6  $Mg_2Cu$  反応相の速度定数のアレニウスプロット

(3) 超音波接合による  $Mg/Cu$  積層体の作製：最後に、複数の試料を同時に超音波接合することにより、ナノ界面反応相を有する積層体の実現可能性を明らかにするため、5枚の  $Mg$  と  $Cu$  の箔材を厚さ1 mmの  $Cu$  間に挟んで超音波接合を実施した。図7は、接合時間(a)1.5秒、(b)2.0秒および(c)2.5秒で超音波接合した積層体のSEM写真である。どの条件においても接合は達成され、 $Mg/Cu$ 接合界面近傍においては、 $Mg_2Cu$ の金属間化合物相が形成されることが明らかになった。また、接合時間が2.0秒に達すると、ホーン側の  $Mg/Cu$ 接合界面において、 $Mg_2Cu$ と  $Mg$ の共晶組織が形成されていることが確認された。さらに、接合時間が2.5秒に達すると、ほとんどの  $Mg$ は融解し、接合部中心では

$Mg$ の厚さが著しく減少していた。これは、上述の  $Mg$  と  $Cu$  の超音波接合と比較して、複数の材料を積層した場合の方が反応が促進されていることを示唆している。そのため、超音波振動の伝播挙動や箔材間の相対運動等を詳細に解析し、エネルギー伝達を議論する必要があると考えられる。

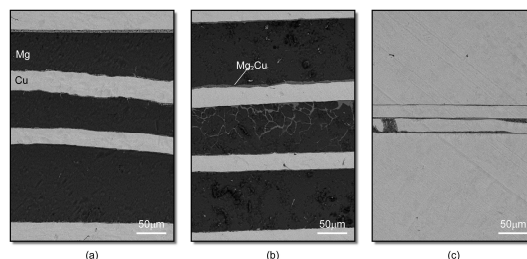


図7 超音波接合により作製した  $Mg/Cu$  積層体；それぞれの接合時間は (a)  $t = 1.5$  s, (b)  $t = 2.0$  s, (c)  $t = 2.5$  s

図8は、図7(b)の各接合界面におけるミクロ組織観察結果を示している。a-fは、それぞれ接合工具側からアンビル側までの接合界面と対応する。すべての接合界面において、 $Mg_2Cu$ 金属間化合物相が形成されており、厚さは数十nmから2  $\mu m$ 程度であることが確認された。また、接合工具に最も近い接合界面においては、金属間化合物相の厚さが最も厚く、物理的に分断されている様子が観察された。その他の界面における金属間化合物相の厚さに大きな差は観察されなかったため、超音波振動による試料間の摺動運動の影響は、接合工具に最も近い接合界面のみに及ぼされていると考えられる。そのため、その他の接合界面における金属間化合物相は、超音波接合中に発生する加工発熱と垂直荷重により形成したものと推察される。

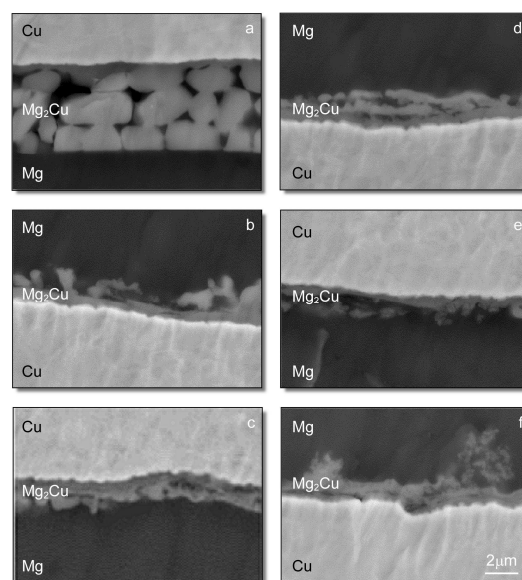


図8 超音波接合により作製した  $Mg/Cu$  積層体の各接合界面におけるミクロ組織

(4)まとめ：これまで線材と端子の接合等の電子機器産業の一部にしか応用されてこなかった超音波接合技術を、水素吸蔵合金 Mg/Cu 積層体の作製技術として確立し、実用化に結びつけることを目指しており、同分野の応用研究を推進するための学術基盤となる先駆的研究を行った。金属材料の超音波接合技術をナノ界面の創製に利用する試みは、世界で初めての取り組みであり、プロセス時間が1秒程度で消費電力が1kW程度の省エネルギー・低環境負荷の技術である点は、今後の持続可能な革新的ものづくり技術開発として幅広い工業展開の可能性を有している。本研究では、超音波接合により Mg/Cu 接合界面においてナノサイズの Mg<sub>2</sub>Cu 金属間化合物相が形成可能であり、一度の接合で積層体の作製が実現できることが明らかになった。今後は、ナノ結晶 Mg<sub>2</sub>Cu 相の形成体積を増やしていくことが工業展開への課題となる。そのため、Mg<sub>2</sub>Cu 相形成過程における基礎現象を系統的に整理し、Mg<sub>2</sub>Cu の異常成長に及ぼす超音波振動の影響を学術的に明らかにしていくことが重要になると考えられる。

#### <引用文献>

- 1) A.V. Kulemin and Y.V. Kholopov: *Avt. Svarka*, **6** (1980), 13.
- 2) M. Militzer, W.P. Sun, J.J. Jonas: *Acta Metal. Mater.*, **42** (1994), 133.
- 3) K.L. Murty, K. Detemple, O. Kanert and J.T.M. Dehossan: *Metal. Mater. Trans. A*, **29** (1998), 153.
- 4) I.E. Gunduz, T. Ando, E. Shattuck, P.Y. Wong and C.C. Doumanidis: *Scripta Mater.*, **52** (2005), 939.

#### 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0件)

〔学会発表〕(計3件)

永瀬 椋, 藤井 啓道, 植村 勇太, 田中 孝治, 佐藤 裕, 粉川 博之, 「Mg/Cu 超音波接合界面における金属間化合物相の成長過程」, 『平成 30 年度溶接学会秋季全国大会』, 愛媛大学, (2018 年 9 月).

藤井 啓道, 佐藤 裕, 粉川 博之, 「超音波接合を利用したマルチマテリアル化技術の開発」, 『日本金属学会 2018 年春季全国講演大会』, 千葉工業大学 習志野キャンパス, (2018 年 3 月 20 日). **[基調講演]**

藤井 啓道, 佐藤 裕, 粉川 博之, 「軽量化に貢献する異種金属超音波接合技術の開発」, 『第 5 回グリーンエネルギー材料のマルチスケール創製研究会』, 太宰府, (2017 年 12 月 28 日).

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.material.tohoku.ac.jp/~setsugo/english/fujiiprofileE.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤井 啓道 (FUJII, Hiromichi)  
東北大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号：70560225

(2) 研究分担者

田中 孝治 (TANAKA, Koji)  
国立研究開発法人産業技術総合研究所・電池技術研究部門・主任研究員  
研究者番号：40357439

(3) 連携研究者

粉川 博之 (KOKAWA, Hiroyuki)  
東北大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：10133050

佐藤 裕 (SATO, Yutaka)

東北大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号：00292243

(4) 研究協力者

なし