

ボールミリングと水素吸蔵合金

阿部 真丈

那須電機鉄工株式会社 研究開発部

〒136-0075 東京都江東区新砂3-5-28

Ball-milling and Metal hydride

Masatake Abe

NASU DENKI-TEKKO Co., LTD.

5-28, SHINSUNA 3-CHOME, KOTO-KU, TOKYO, 136-0075

1. はじめに

ボールミリングと鉄をキーワードに、私が水素吸蔵合金の開発を始めたのはもう8年前のことである。当時、水素貯蔵材料と言えば金属系の研究が主流であったと思うが、今では有機系や非金属系などあらゆる選択肢が活発に議論されるようになった。高圧や液体水素を含め、様々な貯蔵方法が検討されることは、水素のより多面的な利用方法の検討に繋がることも期待され、水素ならではの長所であると思う。一方、私が一貫して開発しているボールミリングと水素吸蔵合金といえば、新しい印象こそないかもしれないが実に幅広い応用があって、当初は想定していなかった用途も考えられるようになってきた。本稿では貴重な紙面をお借りして、ボールミリングを通じてこれまで開発した水素吸蔵合金の経緯と、その実用化に向けた私見を述べさせていただきたい。

2. ボールミリングによる水素吸蔵合金開発の始まり

ボールミリングはセラミックス原料の粉砕や混合用として古くから利用され、工業化されている。原理は至って簡単で、粉砕媒体となる硬質ボールと対象となる原料を容器に入れ、容器ごと攪拌、回転などしてボールから原料に機械的エネルギーを加え、粉砕、混合する。この原料が金属粉末で合金化すれば、特にメカニカルアロイイング (MA : Mechanical alloying) と称している。MA法の研究が活発化したのは各種合金でナノ構造やアモルファス相を作製できることが報告された90年代以降であり、さまざまな材料分野で応用されるようになった。

私がボールミルで水素吸蔵合金を作ってみようと考えたのも、一見、この簡便な手軽さの中に大きな可能性があるように感じられたことと、当社に大型ボールミルを扱ったセラミックス工場があったことが理由である。また、開発対象とする材料には水素吸蔵合金を第一に挙げ、鉄工会社らしく鉄チタン合金を選択した。この合金は1970年ごろに発見されている合金で決して新しくはないが、本合金の難点である水素との最初の反応性をボールミリングで改善できれば、比較的優れた特性を示すということを知り、MA法の工業化もほとんど見当たらなかったことから、当社でやってみようと思った次第である。従って、私の研究の発端は先人の成果を寄せ集めて実用化しようとしたに過ぎず、当初はこれほど多くの研究要素があって、まさか当の本人が大学院まで行って基礎から研究することになるうとは夢にも思わなかった。

3. ボールミリングでの試行錯誤

実際にボールミリングで合金を作り始めると、やはりそう簡単にはいかず、いろいろなボールミル装置で試行錯誤した。ある程度は予想していたとは言え、同じミリング条件で合金を作製しているつもりでも、毎回できあがる合金の特性が違う。こうなったら、とことん回転数を上げて容器内の均一性を高めようとした結果、粉末が容器内にべったりと固着し、全く回収できないということもあった。簡便なボールミルのはずが、まさに蓋を開けてみるまでわからず、実用化はほど遠いように思われた。しかしながら、このような失敗を繰り返すうちに、それらの再現性も得られてきて、こういうときは粉末状況から

して合金特性は良くないというようなことが徐々にわかかってきた。そうすると、いよいよ裏付け実験ということになり、大学の研究設備で鉄チタンをはじめ他の合金系でも何度となくMA実験を繰り返した。マグネシウムなどの軽金属から希土類系金属まで、さまざまな合金系を試したが、材料が変わると容器内の様相もまた一変する。しかしながら、これらの結果も鉄チタン合金のボールミリングプロセスをとことん検証していたので、一見好ましくない結果であっても次の段階では改善のポイントがわかっていた。ようやく、各種合金で所望の特性が安定して得られるようになったのは、開発を始めてから5年以上も費やしていた。

こうして合金開発の段階をほぼ終了することができたが、検証の中で失敗と思われた多くの結果を見直してみると、ボールミルではミリング条件次第で合金の水素吸蔵特性がいろいろと変化することに気付く。全く反応しないものや水素を一度吸蔵したら放出しないものなど使い物にならない合金から、可逆的に水素と反応し、溶解法で作製した鉄チタン合金と比較して水素平衡圧が低くなっている理想的な合金まである。これらの結果を整理してくるとミリング条件のわずかな違いと出来る合金特性の相関も把握できてきて、制御すべき重要なミリング条件というものも見えてくる。その結果、失敗と思われた実験の蓄積があったおかげで、今では数種の鉄チタン合金を作製できるようになり、用途に応じて合金の選択肢が広がった。

4. 鉄チタン合金の検証と実用化に向けて

現在、当社のボールミリング装置で製造された鉄チタン水素吸蔵合金は写真1に示す水素製造・利用システムで試験的に利用されている。風力・太陽光発電によって製造した水電解水素（純度99.99%、水分除く）を燃料電池発電して夜間照明等に利用し、消灯時は合金タンクに水素を貯蔵するシステムである。周辺はのどかな住宅地であり、太陽光発電と当社開発の静寂な風力発電機で水素ガスが製造されるのを身近に見ると、過度に水素の危険性を感じていた人も違和感がなくなるらしい。製造された電解水素は自動運転によって合金タンクや燃料電池に供給されるようになっているが、この一連のシステム化も圧力系や流量などの制御があって実際には簡単ではない。このような場合に、ボールミリングで鉄チタ

ン合金の水素平衡圧を制御できることは非常に有効で、わずかな水素平衡圧の違いでも最終的にシステムとしては莫大なコストの差となるから、ミリング条件の設定も重大である。

以上のようなシステムを紹介しながら、定置用の水素設備に鉄チタン合金を導入するため、これまで様々な市場調査をしてきた。そうすると、水素圧力の条件によって事情が大きく変わってくるように、用途によっては正反対の合金特性を求められる場合もしばしばある。定置用の場合ではむしろ合金重量が重い方が良いとか、反応熱はむしろ大きい方が良いとか、単に「水素貯蔵」だけを目的とせず、水素を消費しない使い方である。開発当初、私は出来るだけ軽くて反応熱が小さい合金というような性能ばかりを考えていたものだが、用途によっては短所と思っていたことが長所になるような使い方もあるものだと最近では考えている。これはボールミリングで試行錯誤した過程で、失敗と思われた多くの結果を見直すことによって、数種の合金を作ることができるようになり、選択肢が広がったことに似ているように思う。

今後も水素が2次エネルギーであるという本質を誤らず、短所が長所になるような幅広い水素の貯蔵・利用方式を適材適所で検討していきたいと考えている。その選択肢の一つとして、ボールミリングによって製造された本合金が貢献できれば至極の喜びである。



写真1. 風力・太陽光発電装置