

JRCM NEWS

財団法人 金属系材料研究開発センター

JRCMニュース/1993/5

I S S N 0913-0020

79
VOL.8 NO.2

主なNEWS

- ▶オーストラリアMonash大学、Polmear教授講演概要.....P 2
- ▶ANERI金属系部会の欧洲調査団に参加P 4
- ▶燃料電池技術開発動向調査団出張報告.....P 5

本誌は地球環境保全を考慮し再生紙を使用

TODAY



MCFCに画期的な材料を

溶融炭酸塩型燃料電池発電システム
技術研究組合

理事長 依田直
(財団法人電力中央研究所 理事長)

経済成長とエネルギー資源と環境との間にトリレンマが発生しており、このトリレンマを今後どのようにして解決してゆくかが、人類にとって大きな問題であります。

産業革命以来これまで200年間、先進諸国はエネルギーを軸にして発展、繁栄してきましたが、その歩みの延長線上でさらに一層の発展と繁栄は、環境という問題のため、必ずしも保証されていなければなりません。

経済成長と環境保全とを両立させる新しいエネルギーの利用システムを、生み出してゆかねばならないのです。

新エネルギーの開発、また既存エネルギーの有効利用、省エネルギー技術の開発、エネルギーの流通機構の効率化など、エネルギーをめぐる様々な技術の開発が、わが国では産官学を挙げて熱心に行われています。その中の一つに、省エネルギー、環境保全に適したものとして、溶融炭酸塩型燃料電池(MCFC)があります。MCFCは天然ガス、石油、石炭などの化石燃料を効率よく利用する新しい発電システムとして、世界的に益々その期待が高まっています。

わが国におけるMCFCの研究開発は、昭和56年度から通商産業省工業技術院のムーンライト計画、また今年からはニューサンシャイン計画の一環として進められております。そして、平成5年度からは1,000kW級MCFC発電パイロットプラントの設計、製作、運転試験を平成9年度を目標に推進する計画であります。

近い将来、MCFC発電を商用化するためには、これと並行して、燃料電池本体の長期安定性や低コスト化を図る技術を開発せねばなりません。その技術とは、一にかかって電池を構成する材料にあると言えます。MCFCは高温(650°C)で、腐食性の強い雰囲気の下で運転されますので、材料の曝される条件は厳しいものがあり、未だ材料面での改良が必要であります。

JRCMにおかれましては、当研究組合に当初からご参加下さい、性能を長期間安定に発揮し、しかも低コストであるMCFC用材料の開発を行って載っておりますが、どうか画期的な材料を早期にご提供下さることを願って止みません。それによって世界に先駆けてMCFC発電を商用化し、化石燃料の有効利用や地球環境の保全に貢献したいものであります。

The Japan Research and Development Center for Metals

JRCM NEWS/第79号(Vol.8 No.2)

本書の内容を無断で複数複製転載することを禁じます

発行	1993年5月1日
編集人	財団法人 金属系材料研究開発センター広報委員会
発行人	鍵本 潔
発行所	財団法人 金属系材料研究開発センター 〒105 東京都港区西新橋1-7-2 虎ノ門高木ビル2F
TEL	(03)3592-1282(代) / FAX (03)3592-1285

先進アルミニウム合金の発展

Monash大学名誉教授 I.J. Polmear



Polmear教授は「先進アルミニウム合金の発展」と題して、1月28日、当センターで講演を行った。講演は当センターの委員会の1つである先進高比強度材料技術委員会のAl-Li合金を中心とした先進高比強度アルミニウム合金に関する討論会の場で行われたもので、次の1~4のテーマについての説明があり、教授は講演に対して活発な討議がなされることを期待すると述べた。

1. 高温特性の改善されたAl-Cu-Mg-Ag合金について
2. Weldalite Al-Cu-Li-Mg-Ag合金について
3. Al-Li合金の破壊に関する研究
4. オーストラリアのコマルコ社が開発した“Vaclite”Al-Li合金

1. 高温特性の改善されたAl-Cu-Mg-Ag合金について

Ag(0.1%以下)の添加により、かなり広い組成範囲のAl-Cu-Mg合金において時効硬化が促進されることはよく知られている。特に、Cu/Mgの比の高い合金では、Ag添加により Ω 相という新たな析出物の形成が促進され、この Ω 相はマトリックスの{111}面に板状に、微細に分散するという点が特に注目された。

Ω 相の核生成機構の解明のための研究を、Polmear教授は東北大学金属材料研究所の宝野博士と共同で行っている。また、 Ω 相の成長時の挙動につい

ても詳細に研究しているところであるが、 Ω 相は中間温度範囲(例えば120~180°C)で非常に安定であることがわかつた。このような観察の結果から、実用合金である2219に微量のAgとMgを添加した実験合金が開発されたのである。^[1]

この合金の代表的な組成は、Al-6.3%Cu-0.4%Mg-0.4%Ag-0.3%Mn-0.2%Zrで、比較的高い温度(例えば195°C)で時効処理され、常温強度(0.2%耐力: 500MPa)が高い一方で、図-1に示すように他の2000系合金に比べて耐クリープ性が優れている。耐クリープ性に関しては、本実験合金は破断時間が2000系合金に比べてほぼ10倍上回り、180°Cにおける1,000時間クリープ破断強さは240MPaにもなることは注目すべきである。この合金は疲労強度も優れており、2618よりも耐応力腐食割れ性に優れ、溶接性もよい。

本合金は地上設置型のガスタービンやスーパー・チャージャーのインペラ用に開発されたものである。最近は、将来コンコルドにとってかわる大型超音速旅客機の設計で、構造材の一部に使用できる比較的安価な材料の候補として評価されてきている。本合金は通常のプロセスで鋳造及び加工できるのが利点である。現在フランスとオーストラリアが共同試験を開始しており、そこでは本合金の耐クリープ性と損傷許容に注目している。

2. Weldalite Al-Cu-Li-Mg-Ag合金について

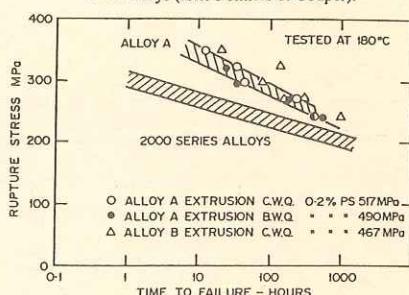
人工衛星を低地球軌道に打ち上げるコストは、1kg当たり約8,000USドルと見積もられており、これがより軽い、あるいはより強い合金の使用により軽量化する大きな誘因となっている。こ

のため最近では空重量で30トンもあるものもある宇宙船の大型の溶接構造の燃料タンク用に、Li含有アルミニウム合金の使用に期待が向けられている。これに関して、米国、マーチン・マリエッタ社のPickens氏及び彼の同僚は多數のAl-Cu-Li合金について研究を重ね、溶接性のよい合金組成を発見した。このグループはその後、強度を増す手段としてAg及びMgを少量添加することについて研究し、今ではWeldalite 049 (Al-4.5 to 6.3%Cu-1.3%Li-0.4%Ag-0.18%Zr)として知られている合金の引張強さが室温で700MPaを超えることを発見した。強度と重量の比という基準を用いた場合には、この合金に匹敵する鋼の引張強さは2,100MPa以上となり、それは超高張力鋼クラスとなる。

特に、興味をひくのはAl-Cu-Li-Mg-Ag-Zr合金を時効した場合に、得られる非常に高い強度をもたらすものが、何かということである。電子顕微鏡観察により、板状のT₁相、板状のθ'相、棒状のS'相、3相の存在が明らかになっている。各析出物はそれぞれ異なる構造をもっており、それぞれ異なる結晶平面をつくる。また、転位による剪断に比較的強い。高強度特性の源泉は、Al₃Zrのような分散相に加えて、これら3つの目立った中間析出相の共存にあるようである。

米国では、数トンもの重量のWeldalite 049や他の組成の合金のインゴットを鋳造し、板、押出材、鍛造材を製造することに成功している。溶接材として母材と同一組成のものを使用した溶接試験の結果は、溶接材の引張性能は溶接及び再加熱処理の状態での両方で比較的高いことを示しており、実験用及

図-1 Stress rupture curves at 180°C for experimental Al-Cu-Mg-Ag-Zr alloys and commercial 2xxx series alloys (after Polmear & Couper).



びプロトタイプの燃料タンクは各種の商業用打ち上げシステムに使用されつつある。Weldalite 049の低銅含有タイプは、X2094及びX2095としてすでに国際合金登録されている。両合金とも原合金に比較して、延性や破壊靶性が優れているのに加えて、T6やT8材の0.2%耐力を約600MPaまで上げることができる。これらの実験用合金で製造された部品は、現在広い範囲の用途に製造され、テストされている段階である。

3. Al-Li合金の破壊に関する研究

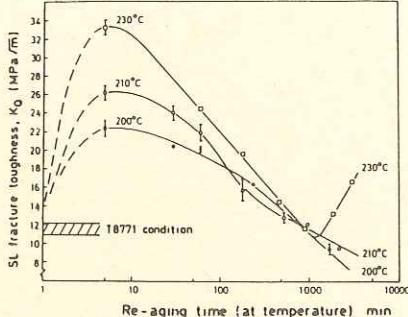
Al-Li合金でこれまでに明らかになっている特有の問題は、以下のとおりである。

- (1) 厚板のS-L方向、及び押出材のS-L及びT-L方向における破壊靶性値の信頼性、及び破壊靶性値がしばしば低いこと。
- (2) 少し温度の高いところに長時間暴露した場合の靶性の低下。
- (3) クリープ変形時の急速な割れ（厚板のS-L方向、押出材及び再結晶した薄板のS-L及びT-L方向）。
- (4) 薄板の疲労亀裂伝播時にあらわれるマクロ的なクラックデビエイション。

結晶構造の特殊性から生ずる上記(4)は別としても他の問題はミクロ組織、特に結晶粒界近辺のミクロ組織と相互に関連し、結びついているようである。

それぞれの問題は、破壊の金属組織学面の研究で国際的に知られている DSTO航空研究所（メルボルン）のS.P. Lynch博士の、実用Al-Li合金、8090-T8771についての最近の研究と関連

図-2 Plot of short transverse fracture toughness vs. re-ageing time at 200, 210 and 230°C for specimens from the 45 mm plate initially aged for 32 h at 170°C (T8771 condition). Rapid heating and cooling rates were used for the second-stage ageing (after Lynch).



させて検討してもよいかと思う。²⁾

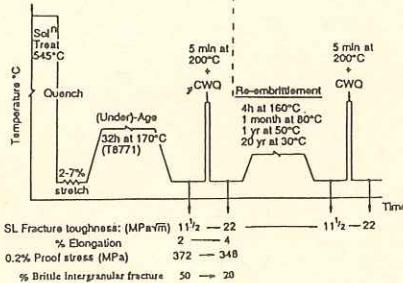
Al-Li合金の加工方向に直角方向の延性や破壊靶性は、その合金のアルカリ金属(Na+Kで有名)の含有量が8-10ppmを超すと急速に低下することは、広く知られている。しかし亀裂方向や結晶組織そのものが、粒界破壊を起こしやすければ不純物の少ない金属でも機械的性質は低いものと成り得る。粒界脆性破壊が起きるのは、次のようなことに起因している。

- I 結晶粒界に影響する平面滑り帯の存在
- II 粗大な粒界析出物ないしは介在物やPFZ
- III 粒界を脆化させる液相金属（例えばNaやKに富んだ相）
- IV 結晶粒界でのNa、K、S、Ca等の不純物の偏析
- V 高レベルの水素の結晶粒界への偏析あるいは水素化合物として存在する高レベルの水素
- VI Liの結晶粒界での偏析

種々の研究者の研究結果を考慮し、また彼自身注意深く設計した実験の結果、Lynch博士はLiの偏析がこれらの合金の脆化の主な原因であると結論づけた。さらにLynch博士は170°Cで32時間の時効に引き続き、より高い温度での短い、2回目の処理（例えば210°Cで10分）を行うと、引張特性は多少減少するが、1回の時効材料と比較して、破壊靶性値が2倍にも3倍にもなることを証明した。これらの反応は特定の鋼において結晶境界に対しPのような要素の分離から生ずる焼き戻し脆性としてよく知られている現象にみられるのと同様な特性をもっている。

Lynch博士は、2回の時効処理の効

図-3 Schematic diagram of heat treatment procedure to improve the toughness of Al-Li alloys (after Lynch).



果はLiの脆性を促進する役割をもっているとの仮説を支持するものである、と確信している。彼は高温での短時間保持は結晶粒界のLi原子を粒界に沿って急速に拡散させ、他の粒子のところに集合させ、これにより脆化効果を失わせると主張している。2回目の高温時効処理が長くなると、合金が再び脆化するのは（図-2）、PFZに沿ってLi原子束が結晶粒内から、結晶粒界に再拡散するためである。

完全に再脆化するには80°Cで30日かかり、これは20°Cで30年に相当する。Liの脆性に対するこのような仮定はこのような元素を含む合金はもともと敏感であるという先入観に縛られている。さらに、室温以上の温度でのAl-Li合金の使用は安全性に問題があるといわれている。

8090合金板のS-T方向でのクリープ割れは何桁か早いことが示され、しきい値は2014のような通常のAl合金よりもずっと低い。この点よりLynch博士は致命的なクラックは、60°C前後で応力は5 MPam^{1/2}でも十分起り得ると報告している。このことに対する改善策は前記の2度の時効処理である。

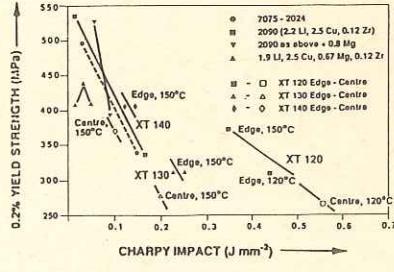
金属組織や破断面観察で、液状Naの多い不純物相とLiの偏析とは8090合金のクリープクラックを助長していることが示される。

Lynch博士は不純物原子がクラックの広がりを助長すると述べている。不純物原子が亀裂の先端に移動していく、亀裂先端付近の結晶の原子間結合を弱めているのである。

4. オーストラリアのコマルコ社が開発した“Vyclite”Al-Li合金

商業ベースで流れているAl-Li合金

図-4 Comparison of pre-cracked XT alloys data with conventional aluminium and Al-Li alloys (after Bennett & Webster).



はアルカリ金属不純物を含むものであり、その量は3~10ppmであり、あわせて水素を0.25~0.7ppm含んでいる。

コマルコ社（オーストラリア）は米社と共にAl-Liの合金、精製、鉄込みに真空溶解技術を適用している。それはアルカリ金属を1ppm以下、水素を0.2ppm以下とするためである。合金はバージンの原料またはこれらの不純物を精製除去したAl-Li合金スクラップからつくられる。その後、最大425mm径で、長さ2mのインゴットに鉄込まれる。これらは“Vaclite合金”の名で製造されている。

この製造方法のメリットは、
① アルカリ金属を1ppm以下、水素ガスのレベルを0.2ppm以下にすることのできる実用的な方法である。
② Al-Li合金のスクラップをリサイクルするにあたって、製品の品質に

も影響を与えない経済的な処理方式である。

- ③ 規格合金も高Li添加合金のような規格化されていない合金も処理可能である。
④ 受注量の多少に応じた生産ができる。
⑤ この技術は、Liを添加しない高力Al合金やMg合金で、アルカリ金属や水素ガスの悪影響が懸念される場合にも利用できる。

これらの合金でもアルカリや水素の不純物が合金特性に悪影響する。2090や8090のような実用合金を真空溶解し、Liを2.0~3.5%含んだVaclite XTとともに性能を測定したが、破壊靭性値が向上しており（例えば図一4）、耐応力腐食割れ性や高温強度もさらに向上している。^{*3)}

特許はUS No.5,085,830として承

認され、数か国にも申請がなされている。特許では精製アルカリ金属の不純物を1ppm以下とする真空を用いたAl-Li合金の溶解及びその他合金製造法となっている。

* 1) I.J.Polmear & M.J.Couper, Metall Trans.A., Vol.19A 1027, 1988

* 2) Mater Sci & Eng., Vol.A136, PP'25-27, 1991 and Proc. 6th Al-Li conference, Eds. M. Peters and P.J. Winkler, 1992, p. 391, DGM

* 3) C.G.Bennett & D.Webster, Proc. 6th International Al-Li Conference, Eds.M. Peters & P. J. Winkler, 1992, p.1341, DGM

D.Webster and C.G.Bennett, Adv. Mater. & Processes, October 1989, p.49
(本原稿はPolmear教授の英文原稿を事務局で翻訳したものである)

ANERI金属系部会の 欧州調査団に参加

研究開発部 三矢 尚

技術研究組合原子力用次世代機器開発研究所(ANERI)殿は、原子力用機器・材料の問題点と新素材の適用に関する技術情報交換のため、毎年欧米に調査団を派遣して海外調査を実施している。

昨年度には、一昨年に引き続き金属系部会での海外調査派遣も計画され、昨年10月21日から12日間にわたり、イギリス、ドイツ、フィンランド、フランス各国を歴訪し実施された。今回本調査に参加したのは金属系部会組合員のうち当センター内に設けられた「耐摩耗性材料研究委員会」参加メンバー9名と委員会の顧問をお願いしている機械技術研究所の榎本首席研究官にもご同行いただき、ANERIからの1名を加え総勢11名である。団長には三菱重工業㈱の米澤利夫氏にお願いした。

軽水炉技術高度化に取り組むANERIでは、全体計画「インスペクションフリーエquipment開発確証試験」のなかで主課題の1つである定期検査時の従業員の放射線被曝低減を図るためにコバルトフリー代替材開発に注力してい

るが、耐摩耗性研究委員会は、この開発に資することを目的とし、ANERIプロジェクトにおける「金属系新素材の改良・開発テーマ」で

イギリス国立物理学研究所(NPL)、ニュートンの木の前にて及びヘルシンキ工科大学、フランス原子力庁(CEA)サクレー研究所の6か所7機関であり、各訪問先とも大変歓待していただいた。

今回の海外調査の目的は、「耐摩耗性材料研究委員会」の耐摩耗性に関する基礎研究をより効果的に、かつ世界の最先端研究とするために、同委員会で得られた平成3年度の研究成果について欧州各国のこの種分野の世界の第一人者たる専門家の批判を仰ぐとともに、欧州各国におけるこの種分野の研究動向を調査することをおいた。

訪問先はイギリスAEA国立トライボロジーセンター(NCT)、国立物理学研究所(NPL)、ドイツ連邦材料研究所(BAM)、シーメンスKWU社研究所、フィンランド国立技術研究所(VTT)、



今回の海外調査に参加して印象に残った点を以下に述べて、報告したい。当方からのpresentation、質問事項を中心とした討論、研究設備の見学及び訪問先からのpresentationを会議の内容とし、各訪問先とも多数の専門家の出席を得て、活発な討議と懇切な研究内容、設備の説明を受けた。当方から説明した、研究委員会の昨年度結果について興味をもたれ、多くの質問と討論があった。

各訪問先ともそれぞれ特徴をもった研究を実施しており、トライボロジーに関しては、基礎的な解析を行ってい

るところと、反対にいかに実際の事象を再現する試験に近づけるかを課題としているところがあった。全体的には、最近のトライボロジーに関する基礎的な研究は材料としてはセラミックスを対象としている所が多いようである。

また、欧州での研究開発費の削減を

反映してか、日本との共同研究の可能性を問い合わせられるケースが大変多かった。国際的な研究を組織することが、一層重要になると思われる。

今回の耐摩耗性に関する調査団は ANERIの海外調査としては、初めての試みで、今後の耐摩耗性材料研究に

貴重な情報が得られた。

訪問先への訪問申し込みから、討論内容のリードまで今回の調査にあたって、大変尽力いただいた榎本先生に感謝の意を表したい。

燃料電池技術開発動向調査団 出張報告

研究開発部 青木 守

今回の調査は、助大阪科学技術センターが主催した調査団の一員として参加したもので米国アリゾナ州ツーソンにおいて開催された「1992 Fuel Cell Seminar」及びヨーロッパの燃料電池の開発実用化に携わる機関すなわちシーメンス社(ドイツ)、ECN(オランダ、Netherland Energy Research Foundation)、シドクラフト社(スウェーデン、電力ガス会社)を訪問し、技術開発動向あるいは関連するエネルギー情勢等について調査し、情報交換を行った。日程は昨年11月28日から12月7日の2週間、Fuel Cell Seminar(3日間)に出席するとともに、上述の3社を訪問した。

Fuel Cell Seminarは、アメリカにおいて、1年半から2年ごとに開催されている、燃料電池関連の国際会議では、最大の規模を誇るもので、今回のSeminarは約600名の参加者で、前回より約100名増であった。この増加の主たる要因は、燃料電池を車両用(運輸用)に開発しようとする米国エネルギー省の動きに関係していると予想される。報告の件数においても自動車・車両用等の燃料電池関係が増加しており、また、固体電解質型及び固体高分子型燃料電池関係も多数報告され、逆に研究開発が進み、実用化に近づきつつあるリン酸型燃料電池関連の報告が減少していた。会議は各セッションにおいて非常に盛況で、活発な発表・討論が行われていた。

ヨーロッパの訪問先では、ドイツのシーメンス社において、固体電解質型燃料電池(SOFC)及び固体高分子膜型燃料電池(PEFC)を中心に、特に、試験設備見学ではSOFCの本体の構造を

詳細に見せてもらい、団員一同感激し興味深く、かつシーメンス社のやる気と自信のほどを感じることができた。次に、オランダのペッテン

にある政府の外部機関で太陽光発電から原子力までの幅広いエネルギー及び材料研究を推進する中核の機関であるECNにおいては、溶融炭酸塩型燃料電池(MCFC)を中心に、ECNの研究体制(研究者900人中約90名が燃料電池担当)から実験設備見学まで幅広く情報交換・調査を行うことができた。ここでも10kWスタック用装置もつくりられており、基礎研究から商用化研究に至るスケールアップに関する研究も着実に進められている印象を受けた。また、スウェーデン南部の電力ガス供給会社であるシドクラフト社においては、リン酸型燃料電池(PAFC)の実用化を中心に、調査・情報交換を実施した。全体の印象として、オランダ及びスウェーデン等ヨーロッパにおけるエネルギー政策の変化・動きを改めて直

に感じることができたのは今後のエネルギー情勢を予測するうえで役立つであろうと思われる。

本調査団は年齢構成も3グループ(若手研究者、中堅、マネジャークラス)に分類され、興味の分野もPAFC、MCFC、SOFC及びPEFCと多様であった。この調査活動を通じて、多くの知見を得、視野を広げることができ、団員相互の懇親もでき、非常に有意義であった。いずれの訪問先でも手厚く迎えられた。ご関係者の努力に感謝する次第である。

かなりのハードスケジュールにもかかわらず、ケガもなくベストの体調で乗り切れたこと、ツーソンのサボテンの群生を見近に見たこと等、通常の会社の出張では経験できないものもあった。

クズネツオフ教授 講演会開催される

JRCM NEWS NO.76(2月号)でご案内した東北大学招聘ロシア人客員教授クズネツオフ・フェドール・アンドレービッチ氏(現職:ロシア科学アカデミーシベリア支部無機化学研究所長)による講演会が3月12日(金)13:30より当センター会議室で開催され、約1時間にわたり、ロシア科学アカデミーの組織、研究体制の現状及び各研究所



の研究テーマについて講演していただきました。講演の概要は別途、JRCM NEWSで紹介する予定です。

