Ti-Cr-V 系合金の水素化サイクル特性に及ぼす微細構造の影響

鷲尾 宏太^{1,*1} 棟方 泰裕^{1,*2} 大貫 惣明¹ 須田 孝徳¹
伊藤 秀明² 荒島 裕信² 久保 和也² 兜 森俊樹²

¹北海道大学大学院材料科学専攻

²株式会社日本製鋼所室蘭研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 71, No. 6 (2007), pp. 522-527

© 2007 The Japan Institute of Metals

Effect of Microstructure on Cyclic Hydrogenation Properties in Ti-Cr-V Alloys

Kota Washio^{1,*1}, Yasuhiro Munekata^{1,*2}, Somei Ohnuki¹, Takanori Suda¹,
Hideaki Itoh², Hironobu Arashima², Kazuya Kubo² and Toshiki Kabutomori²

¹Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Sapporo 060-8628

²Muroran Research Institute, Japan Steel Works Co., Muroran 051-8505

The cyclic degradation of TiCrV hydrogen storage alloy has been studied by using SEM and TEM. Microstructural analysis indicated that the accumulation of lattice defects such as dislocations and strain field occurred due to volume expansion and shrinkage during cycles, led to a loss of the effective storage capacity. Annealing with minute particles in order to suppress the development of lattice defects during cycles resulted in increase in plateau width during hydrogenation but nothing improved during de-hydrogenation. This is probably due to beta-hydrides formed during hydrogenation, which is stable with lattice defects and strain field. Fine particles less than several hundred nano-meter in size could have a good degradation resistance due to less accumulation of lattice defects and during cycles.

(Received October 16, 2006; Accepted March 22, 2007)

Keywords: hydrogen storage alloy, cyclic degradation, titanium-chromium-varadium alloy, annealing, dislocation, fine particle

1. 緒 言

水素吸蔵合金の実用化に当たっては、吸蔵量の増加とともに吸蔵・放出サイクルの寿命が重要である。一般に、吸放出を繰り返すと、ヒステリシス¹⁾現象が顕著になり、さらに有効水素量(水素吸放出における可能な水素移動量)が低下する(サイクル劣化)²⁾。また不純物ガスによる表面汚染から、吸蔵速度が小さくなることも知られている³⁾。このような吸蔵合金の繰り返しによる性能劣化は、外的劣化(Extrinsic Degradation)と内的劣化(Intrinsic Degradation)に大別される。外的劣化は、合金表面の汚染(例えば、酸素や一酸化炭素)などにより、水素原子への解離や表面層への水素の拡散が阻害されるが、これは表面汚染の防止により避けられる。一方、内的劣化は、水素化物の形成・分解に伴う体積の膨張収縮による格子欠陥の増大あるいは相変態によるとされ、不均化反応による相分離、格子歪みや転位密度の増加による硬化、アモルファス化に起因する微粉化の進行などが挙げられ

ている⁴⁾。

TiCrV 合金²⁾を代表とする体心立方(BCC)合金は、原子の結合が金属間化合物ほど強固でなく、金属原子同士の交換や再配列が比較的容易であり、このため内的劣化が進行すると考えられている。また、TiCrV 系の中でも高吸蔵量が見込まれる 24Ti-36Cr-40V(mass%)合金⁵⁻⁷⁾はサイクル劣化が生じて、導入された格子欠陥をアニールすることで水素吸収時に改善される。しかし、放出時には再び劣化したレベルに戻ってしまう⁸⁾。この場合、第一プラトーでは β 水素化物(V_2H)を形成し、第二プラトーでは γ 水素化物(VH_2)を形成する。TiCrV 系合金は主として第二プラトーで水素吸放出が行われるため²⁾、吸収された水素をより効率的に使用するには分解しづらい β 相も含めた利用が重要である。しかし、水素微細組織からの研究例はなく、解決の方策は示されていない。本研究では、その微細組織変化からサイクル劣化の機構を検討し、その対策を試みた。

2. 実 験 方 法

2.1 試 料

試料は、24Ti-36Cr-40V(mass%)の組成であり、Ar 雰囲気下のアーク溶解によって作製された。Ar 雰囲気での均質

*1 北海道大学大学院、現在トヨタ自動車㈱(Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Present address: TOYOTA Motor Co., Ltd.)

*2 北海道大学大学院生(Graduate Student, Hokkaido University)

化処理は、昇温速度 400°C/h で 1400°C まで加熱し、3 時間保持して、30°C/h で室温まで冷却した。熱処理後に表面の酸化膜層を機械研磨により除去し、これを浮遊帯溶融法 (Floating Zone Melting: FZ 法) により均質化してバルク標準材とした。この粉碎には、水素化 (200°C から 400°C で脱ガス、20°C で 4 MPa まで加圧、200°C で再脱ガス) を適用して、標準材 (FZ) とした。

その後、高純度 Ar ガス置換をしたグローブボックスで、試料をメノウ乳鉢で微粉末化し、20 μm 以下にふるいわけし、微粉末材 (FP) とした。なお、微粉末化試料は表面積が大きく被毒されやすいため、本研究の全般にわたり、試料を大気にさらさないようにアルゴン雰囲気に取り扱った。アニール処理は石英管に真空封入し、900 から 1000°C で 10 から 30 分間行い、微粉末アニール材 (FP-A) を得た。その後、水素化と脱水素化の実験を行った。Table 1 に各種試料の区別を示す。

2.2 吸蔵・放出特性とサイクル試験

水素吸蔵特性はジーベルツ法により、JIS H7201「水素吸蔵合金の圧力-組成等温線図 (PCT 線図) の測定法」に従っ

Table 1. Tested sample types.

FZ	Hydrogen-grinded <200 μm
FP	Fine Particle from FZ <20 μm
FP-H	Hydrogenated FP
FP-A	Annealed FP at 1000°C for 0.5 h
FP-A-H	Hydrogenated FP-A

た。試料挿入量は約 0.5 g で、活性化処理 (20°C, 4 MPa の水素で加圧後、200°C, 1 h で脱ガス) し、その後 20°C, 4.5 MPa まで水素化して PCT 線図を得た。サイクル試験は、活性化処理後、20°C, 3 MPa での吸収と 20°C, 大気圧中での放出をそれぞれ 30 分で行い、10 から 100 サイクルまで行った。詳細は久保らにより報告されている⁸⁾。

2.3 組織観察

粒径の変化と表面組織の観察は走査型電子顕微鏡 (JEOL JSM-6500F) により観察した。内部の微細組織観察には透過型電子顕微鏡 (JEOL JEM-2010) を使用した。TEM 試料には、(a) 微粉末をマイクログリッドにふりかける方法と、(b) 収束イオンビーム (Focused Ion Beam: FIB) 加工を併用した。FIB の加工領域は 10 μm $\times$ 15 μm $\times$ 0.1 μm である。

3. 結果と考察

3.1 標準試料 (FZ) のサイクル劣化挙動

3.1.1 有効水素吸蔵量と結晶構造の変化

TiCrV 合金のサイクル特性を明確にするために、FZ 溶解材を機械的粉碎した標準試料 (FZ) の PCT 測定と X 線解析を行った。標準材の有効水素吸蔵量 (初期吸蔵量と放出量の差) は 100 サイクル後までに約 0.27 mass% 減少した。一方、活性化前を基準にすると 0.89 mass% の水素が合金内に残留している。この残留水素は β 水素化物として存在することが X 線回折から確認された。

3.1.2 サイクルによる表面の変化

Fig. 1 は各サイクル後の SEM 写真である (上列は低倍率、下列は高倍率)。水素化前の形態はサイズが 50 から 200

Fig. 1 Surface structures before and after cyclic hydrogenation for the standard sample (FZ). (a) Before hydrogenation, (b) after 1 cycle and (c) after 100 cycles.

μm のおおむね直方体であり、その表面はへき開的であった。水素化後は $100\ \mu\text{m}$ 以下まで微粒子化するとともに、多数のクラックが数十 μm 間隔で形成された。また、サイクル数の増加とともに、微粒子化が進行し、割れの間隔と粒径がほぼ一致するようになった。すなわち、粒子径がマクロ的な割れのレベルに達すると、見かけの粒径は飽和する。また、粒子外形は不定形で、表面は凹凸であり、塑性変形が示唆される。100 サイクル後、見かけの粒径は 10 から $30\ \mu\text{m}$ であった。

3.1.3 内部組織

FIB 加工の後、約 $10\ \mu\text{m}$ 幅、 $100\ \text{nm}$ 厚さの領域の転位やクラックなどの内部組織の変化を観察した。Fig. 2 は水素化前((a)0 サイクル)、活性化後((b)1 サイクル)および((c)100 サイクル)の代表的な組織を示す。0 サイクル(Fig. 2(a))では転位密度は $10^{12}(\text{1/m}^2)$ 程度と低く、粉碎時に導入された転位のみと考えられる。これに対して、1 サイクル後(Fig. 2(b))、転位密度は高くなり、100 サイクル後(Fig. 2(c))では転位の増加とともにクラックが多数観察された。これは、水素化時の体積膨張により高密度の転位が形成され、サイクル数の増加とともに集積することを示している。クラックのトレース方向は $\langle 200 \rangle$ であり、板状水素化物の形成や転位のすべり面との関係が示唆される。

3.1.4 サイクル劣化の原因

サイクル数の増加とともに有効水素量が減少し、転位密度が増加するが、これらの関係は必ずしも明確ではない。著者らは、転位密度の増加と有効水素量の減少が同時に進行すること、また PCT でヒステリシスが減少することに着目し、固溶体と水素化物の 2 相共存領域でヒステリシスの生じる原因は、水素吸蔵による金属格子の弾性的な膨張と収縮と推定した。すなわち、大きな体積膨張は塑性変形からクラックや格子欠陥を生成し、吸放出を繰り返すと欠陥の量は飽和して、クラックの発達や微粉化による歪みの軽減によりヒステリシスが減少するのであろう。

LaNi₅ などの脆性材料では水素化による歪みはクラックで

緩和されるため、欠陥の蓄積による劣化は生じないのに対して、TiFe などの延性材料では多量の欠陥が導入されるため、水素化特性が現れると推察される⁹⁾。すなわち、微粉化が進行する間は水素化サイクル特性が変化することになる。そこで、初期の粒径が水素化による微粉化の粒径よりも小さければ(LaNi₅ では数 μm で微粉化が止まる⁹⁾)、吸放出時の歪みを緩和できる可能性がある。したがって、劣化を抑制する方法として、(a)臨界サイズ以下の微粉化や(b)アニール等で内部歪みを除去することが考えられる。

3.2 微粉末化とアニールによる特性の改良

3.2.1 アニール材(FP-A)の吸蔵放出特性

標準材のサイクル特性と微細組織から、転位等の格子欠陥の集積がサイクル劣化の要因であることが示唆された。そこで、(1)転位等の除去のための真空アニールと、(2)一層の微粉

Fig. 3 PCT curves of the FZ and FP-A samples⁸⁾.

Fig. 2 Internal microstructure before and after hydrogenation for the standard sample. (a) Dislocation with low density introduced by crushing before hydrogenation, (b) dislocation with high density after 100 cycles and (c) dislocation located near cracks after 100 cycles.

化を試みた．このため，標準材をメノウ乳鉢で粉碎し，その後水素化とアニール処理，さらにアニール後の水素化を行った．その結果を Fig. 3 に示す．

微粉末化後アニール材 (FP-A) の 4.5 MPa までの圧力組成等温線では，標準材 (FZ) の吸蔵時のプラトー幅は 2.4 mass% であった．それに対して，FP-A では β 水素化物の

プラトーが見られず 3.3 mass% に増大した．さらに FZ では β 相の第一プラトーと γ 相の第二プラトーが確認されているが，FP-A では β 相と γ 相の間のプラトー圧は平坦になった．一方，放出時のプラトー幅には両者の差はなかった．

Fig. 4 Surface structures for fine particles. (a) As-prepared (FP), (b) after annealing (FP-A) and (c) followed by hydrogenation (FP-A-H).

Fig. 5 Typical micro-structure of annealed particles. (a) After annealing (FP-A) and (b) after the hydrogenation (FP-A-H).

3.2.2 微粉末化とアニールによる表面組織

Fig. 4 に FP 材のアニール前後および吸蔵後の粒子の組織を示す. 微粉末化によって試料は平均粒径が $15\ \mu\text{m}$ 程度となり, $1\ \mu\text{m}$ 以下の粒子の体積割合は 1% 程度であった. アニールにより, 粒子の角は丸みをおび, 一部は焼結しており, さらに, 水素化によるクラックはほとんど見られなかった. このことから, 水素吸放出時の体積変化は可逆的であると推定した.

3.2.3 アニール前後の内部組織

Fig. 5 にアニール後の水素化前後の TEM 像を示す. アニール後 (FP-A) は典型的焼鈍組織を示し, 転位密度は低く, 一部の粒の重なりは焼結によるとみられる. また, 水素化後 (FP-A-H) は, 転位密度が高い粒子とエッジや剥がれた粒子において転位がほとんど観察されない場合がある. 標準材 (FZ) のサイクル試験後の転位密度を Fig. 6 に示す. FP 材の転位密度の最大値は $1 \times 10^{14}\ \text{m}^{-2}$ であり, 標準材と同程度であった. また転位密度は, 表面近傍で低くなる傾向を示した. この低転位密度領域の幅は多数の粒子の観察結果から 100 から 200 nm 程度である.

Fig. 7 は低転位密度領域に着目した代表的な転位組織を示す. (a) は水素化のみでアニールのない塊状粒子であり, 回折条件は満たしているが, 試料のエッジ部で転位はほとんど観察できない. (b) はアニール後に水素化した薄膜状粒子であり, 転位はほとんど認められない. このような薄膜状粒子は水素化によるクラックに伴い, 大きな粒子から剥離・生成したものと推定した. 薄膜状粒子はたいてい $\{111\}$ 面を有するため, 剥離は $\{111\}$ 上で生じたと推定される. また, このような観察の結果から, 特に小さい微細粒子 (< 数百 nm) や薄膜 (< 100 nm) では, 水素化による歪みを転位発生によらず緩和できる可能性が示唆された.

3.2.4 微粉末化とアニールの効果

微粉末化とアニール後の水素化特性を考察した. 本研究の

条件では吸蔵時のプラトー幅は広がるが, 放出時には標準材と同等のレベルまで戻ることが示された. 組織の観察結果から, β 水素化物 (V_2H) は欠陥や内部歪みが少ないと容易に形成され, β 相領域と γ 相 (VH_2) 領域のプラトーは傾斜を持たず, ほぼ平坦となり, $\beta \rightarrow \gamma$ への相変態が単一化すると見られる. しかし, 吸蔵により大量の歪みが導入されると, β 水素化物は分解しづらくなり, 放出時の有効なプラトーは短くなると考えられる.

一方, 数百 nm 以下の微粉末あるいは薄膜であれば, 吸蔵・放出時の格子欠陥の集積が軽減される可能性が示唆された. しかし, 今回の実験では数百 nm の微粉末の割合は 1% 以下であり, 有効な低転位密度領域の割合は小さいため, 全体としては有効な改良につながらなかったと推定した. また, 金属間化合物型の場合は内的劣化をほとんど起こさず, 微粉末も数 μm でとどまることが知られているため⁹⁾, 有効な微粉末径や低転位密度領域の体積は合金種により異なるであろう.

Fig. 6 Dislocation density as a function of cycle number for the standard sample.

Fig. 7 Examples of dislocation free zone in (a) granular and (b) plate-like particles.

Fig. 8 Schematic illustration of ideal PCT curves and cyclic properties for standard and fine particle combined with the annealing.

Fig. 8 に微粒子化やアニールにより低転位領域を実現できた場合に期待される PCT 特性とサイクル挙動のモデル図を示す。左図の実線は微粉末化とアニールを併用した場合の吸蔵と放出、破線は粗大粒子の場合の吸蔵と放出を示す。この場合、広いプラトーは β 相と γ 相領域の合併したものである。吸蔵時の特性はアニールにより改善できることが示されたので、加えて数百 nm 以下の微粒子化により吸蔵時の歪みを制御できれば、 β 水素化物の分解を促し、放出量を $\beta + \gamma$ 相として拡大することも可能になるであろう。このように、サイクル劣化の改良には格子欠陥や内部歪の集積を防止することが重要と考えられる。

4. 結 言

TiCrV 合金のサイクル劣化について SEM と TEM の微細構造観察から原因を検討し、その解決を試み、次の結論を得た。

(1) 標準材 (FZ) はサイクル数の増加とともに、転位の集積が確認された。また、内部に蓄積される格子欠陥と歪みは有効水素量の減少に重要な因子である。

(2) サイクル劣化の対策として、微細化とアニールによる転位密度や内部欠陥の減少を試みた。微粒子化とアニールを行うと、吸蔵時は β 水素化物の分解を促進してプラトーを拡大することができた。しかし、放出時は欠陥が再集積し、有効水素量はほぼもとに戻った。これは、 β 水素化物がアニール処理では分解されるが、脱水素化処理では分解されないことから、その形成は蓄積される欠陥や歪みに敏感であることを示している。

(3) 今後の課題として、材料のサイズを数百 nm 以下まで微粉化し、さらにアニールを併用して、低転位密度領域の比率を大きくすれば、サイクル劣化を軽減できる可能性がある。

文 献

- 1) T. Yokokawa: Metal **73** (2003) 463-468.
- 2) H. Itoh, H. Arashima, K. Kubo, T. Kabutomori and K. Ohnishi: J. Alloy. Comp. **404-406** (2005) 417-420.
- 3) H. Uchida: Int. J. Hydrogen Energy **24** (1999) 861-869.
- 4) H. Ho and J. Lee: J. Alloys Compd. **202** (1993) 23-28.
- 5) S. Ohnuki, K. Takase, K. Yashiki, K. Hamada, T. Suda and S. Watanabe: Korean Soc. Elec. Micro **36** (2006) 57-61.
- 6) H. Itoh, H. Arashima, K. Kubo and T. Kabutomori: Alloy. Comp. **330-332** (2002) 287-291.
- 7) H. Arashima, F. Takahashi, T. Ebisawa, H. Itoh and T. Kabutomori: Alloy. Comp. **356-357** (2003) 405-408.
- 8) T. Kabutomori, K. Kubo, H. Arashima, H. Itoh, T. Suda, S. Ohnuki and K. Ohnishi: Miner. Met. Mater. Soc., Adv. Mater. Energ. Conversion **3** (2006), 137-144.
- 9) H. Inui, T. Yamamoto, M. Hirota and M. Yamaguchi: Alloy. Comp. **330-332** (2002) 117-124.