日本金属学会誌 第 45 巻 第 9 号 (1981) 957~964

FeTi 相の水素化特性におよぼす酸化物相 および β Ti 相の影響

天野 宗幸* 佐々木靖男* 吉岡 孝之**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 45, No. 9 (1981), pp. 957~964

Effect of Oxide Phase and β Ti Phase on Hydriding Characteristics of FeTi Phase

Muneyuki Amano*, Yasuo Sasaki* and Takayuki Yoshioka**

The hydriding characteristics of composite materials composed of FeTi_{1+x} ($0 \leq x \leq 0.38$) and oxide phases have been studied. The rate of hydrogen absorption in each composite material was measured at 298 K in a hydrogen atmosphere of 6 MPa after pulverizing the material to more than 100 mesh in air. The composite materials containing a titanium-rich alloy phase were hydrided after some incubation time, and this time became shorter with increasing amount of the oxide phase. The rate of hydriding for the composite materials composed of FeTi, β Ti and oxide phases were especially rapid.

The experimental results can be well explained on the assumption that the titanium concentration in the surface oxide film on the titanium-rich alloy phase is high and such a film can absorb hydrogen even at room temperature. It is considered that hydrogen absorbed in the film can diffuse more rapidly through interfaces between the two phases and cores of edge dislocations into the composite materials.

It has been suggested that excellent hydrogen storage materials in the Fe-Ti-O system can be obtained by selecting a proper ratio of amounts of the FeTi, β Ti and oxide phases.

(Received March 23, 1981)

I. 緒 言

金属間化合物 FeTi は水素貯蔵特性が優れており、その原材料が他の水素貯蔵用合金のそれらに比較して安価であることから実用化が最も期待されている材料の一つである。しかし、FeTi は最初の水素化が困難であるという大きな欠点を有しており、最初に水素化するためには、たとえば空气中で 100 メッシュ以上に粉砕後、数十気圧の水素雰囲気中で 473~673 K に加熱するというような活性化処理が必要である⁽¹⁾⁽²⁾。FeTi のもう一つの大きな欠点として、水素化するための水素吸収平衡圧がかなり高いことである。たとえば、FeTi を水素原子と金属原子の比で 0.5 以上になるまで水素化するためには、40°C では 20 気圧以上の水素圧が必要である⁽¹⁾⁽²⁾。

上記のような FeTi の欠点を改良するための種々の試みがなされてきている。その一つの方法として、FeTi 中の Fe の一部を Mn⁽³⁾、Nb⁽⁴⁾、あるいは Ti⁽³⁾⁽⁵⁾などの元素で置換する方法が報告されている。

一方、酸素は原料および FeTi の溶製中坩堝あるいは雰

囲気から不純物として最も混入しやすい元素の一つである。金属間化合物 FeTi の水素貯蔵特性に対する酸素の影響に関しては Sandrock ら⁽⁶⁾⁽⁷⁾がかなり詳細に研究している。彼らは、FeTi 相中に酸素はほとんど固溶せず、酸素は組成がほぼ $\text{Fe}_7\text{Ti}_{10}\text{O}_3$ で表わされる酸化物相として存在していることを X 線マイクロアナライザー (EPMA) を用いて明らかにしている。彼らの試料は、化学量論的組成の FeTi を溶製する際に雰囲気および坩堝から酸素が 0.010~0.87 mass% 混入したものである。酸化物相中の Ti 量は Fe 量より多いために、共存する FeTi 相の組成は化学量論的組成より Fe 側にずれている。彼らは、そのような試料を活性化するためには前述したような活性化処理が必要であるが、表面が活性化した後の水素化速度は酸化物相が多い試料ほど早いことを見出している。

本研究においては、FeTi の化学量論的組成より Ti 側に組成がずれている合金相と酸化物相が共存する試料においては前述のような活性化処理が必要でなく、ある潜伏期間の後に水素化し、その潜伏期間は酸化物相が増大するとともに短くなることを見出した。しかも、FeTi 相、酸化

* 金属材料技術研究所機能材料研究部 (Special Function Materials Division, National Research Institute for Metals, Tokyo)

** 金属材料技術研究所金属化学研究部 (Metallurgical Chemistry Division, National Research Institute for Metals, Tokyo)

物相および βTi 相が共存する試料においては水素化が著しく容易になることを見出した、本論文においては以上のような実験結果を示し、FeTi 相の水素化におよぼす酸化物相および βTi 相の影響を考察した。

II. 実験

1. 試料

試料の素材として純度が 99.9% の電解鉄、99.8% のスポンジチタンおよび酸素添加剤として酸化第二鉄の粉末を用いた。その粉末は 0.02 mm 厚のチタン箔に包んで使用した。素材は、 FeTi_{1+x} ($0 \leq x \leq 0.38$) で示される合金相中に酸化物相が $\text{Fe}_7\text{Ti}_{10}\text{O}_3$ の組成に換算して数 mass% から数十 mass% 含有するように秤量した。

試料の溶製は、水冷銅坩堝を有するアーク溶解炉を用い、アルゴン雰囲気中で行った。試料の均一性を良くするために、一溶解ごとに試料を裏返して 4~5 回溶解した。この方法により各 50 g のボタン状試料を得た。

各試料の酸素の分析は不活性ガス中の溶融法で行った。酸素を故意に添加しなかった FeTi_{1+x} を標準試料としたが、各標準試料の酸素量は約 0.06 mass% であった。一方、酸化第二鉄を用いて酸素を添加した試料の分析から、酸素の歩留はほぼ 100% であり、酸化第二鉄は有効な酸素添加剤であることが明らかとなった。

酸化物相および合金相の組成は EPMA によって分析した。アーク溶解した各試料中の酸化物の組成は化学量論的な組成でなく、 $\text{FeTi}_{1.4 \sim 2.0}\text{O}_{0.3 \sim 0.6}$ で示される範囲で変化した。酸化物相と共存する合金相 FeTi_{1+x} の x が増大するに伴い酸化物相中の Ti 濃度が増大する傾向が認められた。しかしながら、いずれの酸化物相の組成も Sandrock ら⁽⁶⁾ が報告している $\text{Fe}_7\text{Ti}_{10}\text{O}_3$ ($\text{FeTi}_{1.43}\text{O}_{0.43}$) の組成に近いので、本論文においては酸素を添加した試料の酸化物の量を便宜上 $\text{Fe}_7\text{Ti}_{10}\text{O}_3$ の組成の酸化物に換算して示し、試料は FeTi_{1+x+y} mass% $\text{Fe}_7\text{Ti}_{10}\text{O}_3$ の形で表わす。また標準試料は FeTi_{1+x} の形で表わす。合金相において x が約 0.08 以上になると Ti 濃度が約 48 mass% の FeTi 相以外に Ti 濃度が約 67 mass% の βTi 相が認められた。

2. 実験方法

水素化速度および圧力 - 組成 - 温度 (PCT) の関係を各試料について求めた。各試料はメノウ鉢を用いて 100 メッシュ以上に空气中で粉砕した。試料の水素吸収および放出量の測定方法はすでに報告した方法⁽²⁾ と同じであり、使用した装置は Sieverts の装置に類似したもので、3 種類の試料が同時に測定できるようになっている。水素の圧力変化は歪ゲージ式圧力変換器を用いて測定した。水素は市販の 7 N のものを使用した。

水素化速度を測定する際には、100 メッシュ以上に空气中で粉砕した試料を 298 K に保持されている反応容器に入

れ、 6.7×10^{-4} MPa まで減圧してから 6 MPa の水素を導入した。水素の吸収量は系内の圧力減少量から求めた。

III. 実験結果

1. 水素化速度

Fig.1 は $\text{FeTi}_{1.04}$ 、 $\text{FeTi}_{1.04}-2.9$ mass% $\text{Fe}_7\text{Ti}_{10}\text{O}_3$ および $\text{FeTi}_{1.04}-9.5$ mass% $\text{Fe}_7\text{Ti}_{10}\text{O}_3$ の 298 K における水素化速度を示している。いずれの試料においてもある潜伏期間の後に水素化が始まっている。また、酸化物相の量が多い試料ほど水素化速度が早くなる傾向が認められる。

Fig.2 は $\text{FeTi}_{1.13}$ 、 $\text{FeTi}_{1.13}-1.9$ mass% $\text{Fe}_7\text{Ti}_{10}\text{O}_3$ 、 $\text{FeTi}_{1.13}-8.8$ mass% $\text{Fe}_7\text{Ti}_{10}\text{O}_3$ および FeTi の 298 K における水素化速度を示している。合金相 $\text{FeTi}_{1.13}$ においては FeTi 相と βTi 相が共存している。このような試料の水素化速度は Fig.1 で示したような FeTi 相の単相からなる合金相を含有している試料のそれよりも早くなり、しかも酸化物相の潜伏期間におよぼす影響がより顕著になっている。一方、

Fig.1 Amount of hydrogen absorbed vs reaction time at 298 K for $\text{FeTi}_{1.04}-9.5$ mass% $\text{Fe}_7\text{Ti}_{10}\text{O}_3$ (A), $\text{FeTi}_{1.04}-2.9$ mass% $\text{Fe}_7\text{Ti}_{10}\text{O}_3$ (B) and $\text{FeTi}_{1.04}$ (C). The initial pressure was 6 MPa.

Fig.2 Amount of hydrogen absorbed vs reaction time at 298 K for $\text{FeTi}_{1.13}-8.8$ mass% $\text{Fe}_7\text{Ti}_{10}\text{O}_3$ (A), $\text{FeTi}_{1.13}-1.9$ mass% $\text{Fe}_7\text{Ti}_{10}\text{O}_3$ (B), $\text{FeTi}_{1.13}$ (C) and FeTi (D). The initial pressure was 6 MPa.

Fig.3 Amount of hydrogen absorbed vs reaction time at 298 K for FeTi_{1.27}-9.5 mass%Fe₇Ti₁₀O₃ (A), FeTi_{1.27}-2.9 mass%Fe₇Ti₁₀O₃ (B) and FeTi_{1.27} (C). The initial pressure was 6 MPa.

Fig.4 Amount of hydrogen absorbed vs reaction time at 298 K for FeTi_{1.38}-9.5 mass%Fe₇Ti₁₀O₃ (A), FeTi_{1.38}-2.9 mass%Fe₇Ti₁₀O₃ (B) and FeTi_{1.38} (C).

組成が FeTi, すなわち化学量論的組成の試料においては Fig.2 に見られるように水素化していない。この試料は 5 MPa の水素雰囲気中で 473 K まで加熱し、1.8 ks 保持してから室温まで徐冷する活性化処理により水素化した。また、FeTi の組成の合金相に酸化物相が共存している試料においては上記と同様な処理をしなければ活性化しなかったが、Sandrock ら⁽⁶⁾が報告しているように、活性化した後の水素化速度は酸化物相が多い試料ほど早くなった。

Fig.3 は FeTi_{1.27}, FeTi_{1.27}-2.9 mass%Fe₇Ti₁₀O₃ および FeTi_{1.27}-9.5 mass%Fe₇Ti₁₀O₃ の 298 K における水素化速度, **Fig.4** は FeTi_{1.38}, FeTi_{1.38}-2.9 mass%Fe₇Ti₁₀O₃ および FeTi_{1.38}-9.5 mass%Fe₇Ti₁₀O₃ の 298 K における水素化速度を示している。Fig.3 および Fig.4 の結果は Fig.2 に示されている FeTi_{1.13} の合金相を含有している試料についての結果と同様の傾向を示している。Fig.1 から Fig.4 に示されている結果の比較から明かなように、水素吸収量は試料中の β Ti 相が多くなると増大し、酸化物相が多くなると減少している。また、標準試料において β Ti 相

が最も多い FeTi_{1.38} の潜伏期間は β Ti 相の含有量の少ない試料のそれより長くなっている。

Fig.1 から Fig.4 に示した結果は初期の水素圧が 6 MPa の場合であるが、潜伏期間は初期の水素圧に大きく依存していることが明らかとなった。たとえば、FeTi_{1.22}-9.5 mass%Fe₇Ti₁₀O₃ において 298 K での潜伏期間は 6 MPa では約 1.8 ks, 3.1 MPa では約 18 ks, 2.1 MPa では約 21 ks, 1.1 MPa では約 30 ks であった。

Fig.1 から Fig.4 に示したいずれの試料においても、水素化と脱水素を数回繰り返すと、600 s 以内に飽和値の 90 % 以上まで水素化するようになった。以後に示す各試料の PCT の関係はそれぞれ水素化と脱水素を 4~5 回繰り返した後に測定した結果である。

2. 圧力 - 組成等温曲線

各試料について圧力 - 組成等温曲線を求めた。Fig.5 から Fig.8 に 313 K における典型的な等温曲線を示している。各図における横軸は 313 K において可逆的に吸収・放出する量を示している。

Fig.5 は FeTi_{1.04}, FeTi_{1.04}-2.9 mass%Fe₇Ti₁₀O₃ および FeTi_{1.04}-9.5 mass%Fe₇Ti₁₀O₃ の 313 K における圧力 - 組成等温曲線を示している。この図から明かなように、合金相が FeTi_{1.04} のように化学量論的組成に近い場合には、吸収および解離等温曲線にプラトー領域が認められ、それらの平衡圧もかなり高い。また、酸化物相が多くなるにつれて水素貯蔵量がわずかに減少しているのが認められる。

Fig.5 Pressure-composition isotherms at 313 K for FeTi_{1.04}-9.5 mass%Fe₇Ti₁₀O₃, FeTi_{1.04}-2.9 mass%Fe₇Ti₁₀O₃ and FeTi_{1.04}.

Fig. 6 Pressure-composition isotherms at 313 K for $\text{FeTi}_{1.13}\text{-}1.9\text{ mass\% Fe}_7\text{Ti}_{10}\text{O}_3$ and FeTi .

Table 1 Amount of hydrogen released at 313 K for $\text{FeTi}_{1.08}\text{-Fe}_7\text{Ti}_{10}\text{O}_3$ and $\text{FeTi}_{1.13}\text{-Fe}_7\text{Ti}_{10}\text{O}_3$ systems.

Content of metallic oxide (y, mass% as $\text{Fe}_7\text{Ti}_{10}\text{O}_3$)	Amount of hydrogen released (cm ³ /g)	
	$\text{FeTi}_{1.08}\text{-yFe}_7\text{Ti}_{10}\text{O}_3$	$\text{FeTi}_{1.13}\text{-yFe}_7\text{Ti}_{10}\text{O}_3$
0	201	190
1.0	197	200
1.9	192	183
8.8	159	164
16.8	158	148
28.0	137	122

Fig. 6は $\text{FeTi}_{1.13}\text{-}1.9\text{ mass\% Fe}_7\text{Ti}_{10}\text{O}_3$ および FeTi の 313 K における圧力 - 組成等温曲線を示している。合金相が $\text{FeTi}_{1.13}$ の場合は明瞭なプラトーは認められないが、水素濃度が低い所での水素吸収および解離平衡圧が著しく低くなっている。

Table 1 は合金相が $\text{FeTi}_{1.08}$ および $\text{FeTi}_{1.13}$ でそれらに $\text{Fe}_7\text{Ti}_{10}\text{O}_3$ に換算した酸化物相が種々の量共存している試料において、水素化した後の 40°C における水素解離量を示している。水素量は 273 K, 1 気圧での量に換算してある。この結果から明らかなように、酸化物の量が数 mass% までは水素解離量が酸化物を含有していない合金に比較してほとんど減少していない。

Fig. 7 は $\text{FeTi}_{1.27}$, $\text{FeTi}_{1.27}\text{-}2.9\text{ mass\% Fe}_7\text{Ti}_{10}\text{O}_3$ および $\text{FeTi}_{1.27}\text{-}9.5\text{ mass\% Fe}_7\text{Ti}_{10}\text{O}_3$ の 313 K における圧力 - 組成等温曲線, Fig. 8 は $\text{FeTi}_{1.38}$, $\text{FeTi}_{1.38}\text{-}2.9\text{ mass\% Fe}_7\text{Ti}_{10}\text{O}_3$ および $\text{FeTi}_{1.38}\text{-}9.5\text{ mass\% Fe}_7\text{Ti}_{10}\text{O}_3$ の 313 K

Fig. 7 Pressure-composition isotherms at 313 K for $\text{FeTi}_{1.27}\text{-}9.5\text{ mass\% Fe}_7\text{Ti}_{10}\text{O}_3$, $\text{FeTi}_{1.27}\text{-}2.9\text{ mass\% Fe}_7\text{Ti}_{10}\text{O}_3$ and $\text{FeTi}_{1.27}$.

Fig. 8 Pressure-composition isotherms at 313 K for $\text{FeTi}_{1.38}\text{-}9.5\text{ mass\% Fe}_7\text{Ti}_{10}\text{O}_3$, $\text{FeTi}_{1.38}\text{-}2.9\text{ mass\% Fe}_7\text{Ti}_{10}\text{O}_3$ and $\text{FeTi}_{1.38}$.

における圧力 - 組成等温曲線を示している。合金相が $\text{FeTi}_{1.27}$ あるいは $\text{FeTi}_{1.38}$ のように βTi 相が多い組成になると、低水素濃度における水素吸収および解離平衡圧は低くなるが、等温曲線の勾配が大きくなり、可逆的水素吸収および解離量が減少している。

3. 組織観察および EPMA

Photo.1 は FeTi, FeTi-28 mass% $\text{Fe}_7\text{Ti}_{10}\text{O}_3$, $\text{FeTi}_{1.13}$ -1.9 mass% $\text{Fe}_7\text{Ti}_{10}\text{O}_3$ および $\text{FeTi}_{1.38}$ -19 mass% $\text{Fe}_7\text{Ti}_{10}\text{O}_3$ の光学顕微鏡写真を示している。Photo.1 (a) の FeTi には鑄造組織の他にドメイン境界と思われるものが見られる。Photo.1 (b) の FeTi-28 mass% $\text{Fe}_7\text{Ti}_{10}\text{O}_3$ には楕円状の酸化物が多数見られる。Photo.1 (c) の $\text{FeTi}_{1.13}$ -1.9 mass% $\text{Fe}_7\text{Ti}_{10}\text{O}_3$ には β Ti 相が網目状に分布しているのが見られる。Photo.1 (d) の $\text{FeTi}_{1.38}$ -19 mass% $\text{Fe}_7\text{Ti}_{10}\text{O}_3$ には楕円状の酸化物相が複雑な形状をした β Ti 相中にあるいはそ

れに隣接しているのが見られる。また、Photo.1 (c) および (d) においてボタン状試料を砕いた際に形成されたと思われるき裂が主に FeTi 相中に見られる。マイクロビッカース硬度計を使用して上記の試料中の FeTi 相, β Ti 相および酸化物相の硬度を測定したところ, それぞれ 400 ± 50 , 600 ± 50 および 900 ± 50 であった。

Fig.9 は FeTi-28 mass% $\text{Fe}_7\text{Ti}_{10}\text{O}_3$ について EPMA によって分析した結果の典型的な例を示している。Ti と O が増大し Fe が減少している所が酸化物相であり, その他は FeTi 相である。これより酸化物相の組成を求めてみる

Photo.1 Optical micrographs of FeTi (a), FeTi-28 mass% $\text{Fe}_7\text{Ti}_{10}\text{O}_3$ (b), $\text{FeTi}_{1.13}$ -1.9 mass% $\text{Fe}_7\text{Ti}_{10}\text{O}_3$ (c) and $\text{FeTi}_{1.38}$ -19 mass% $\text{Fe}_7\text{Ti}_{10}\text{O}_3$ (d).

Fig.9 Electron microprobe analysis for FeTi-28 mass% $\text{Fe}_7\text{Ti}_{10}\text{O}_3$.

Fig.10 Electron microprobe analysis for $\text{FeTi}_{1.38}\text{-19 mass\%Fe}_7\text{Ti}_{10}\text{O}_3$.

とほぼ $\text{FeTi}_{1.38}\text{O}_{0.53}$ で表わされる組成であった。ここに酸素量は Fe と Ti をまず求めてから、残りが酸素であるとして求めた。

Fig.10 は $\text{FeTi}_{1.38}\text{-19 mass\%Fe}_7\text{Ti}_{10}\text{O}_3$ について EPMA によって分析した結果の典型的な例を示している。Fig.9 で認められた相以外に、Ti が多く Fe および O が少ない相、すなわち βTi 相が認められる。 βTi 相は酸化物相と隣接して存在しているのがよくわかる。この試料の酸化物相の組成を上記と同様な方法で求めてみるとほぼ $\text{FeTi}_{1.64}\text{O}_{0.41}$ で表わされる組成であった。

IV. 考 察

Fe-Ti-O 系水素貯蔵材において、最初の水素化速度は Ti および O の濃度に著しく依存していることが明らかとなった。

FeTi の化学量論的組成の試料は Fig.2 の曲線 D に示されているように加熱するというような活性化処理をされなければ水素化しなかった。同様に、化学量論的組成の合金相と酸化物相が共存している試料も活性化処理なしには水素化しなかった。

一方、FeTi 単相からなる試料においても Ti 側に組成がずれた試料は、Fig.1 に示されているようにある潜伏期間の後に水素化した。しかもその潜伏期間は酸化物相の共存する量が多くなるにしたがい短くなっている。

Fig.2 から Fig.4 に示されているように FeTi 相と βTi 相が共存している場合には、FeTi 単相の場合に比較して水素化しやすくなっており、酸化物相の影響もさらに顕著になっている。上記のような各試料の水素化速度の違いを次に考察する。

空気中で粉碎された各試料の表面は酸素、水蒸気などが吸着することにより表面皮膜が形成されていると思われる

が、全表面に互って表面皮膜の組成および厚さが均一であるとは考えられない。特に、組成が FeTi の化学量論的組成から Ti 側にずれてくると表面皮膜の不均一性は増大してくることが考えられる。また、FeTi 相に βTi 相あるいは酸化物相が共存するようになると表面皮膜の不均一性がさらに増大することが考えられる。

松本ら⁽⁸⁾は水素雰囲気中での X 線回折により、FeTi 相、 βTi 相および酸化物相が共存している試料においては βTi 相から水素化することを明らかにしている。

また、Busch ら⁽⁹⁾および Schlappbach ら⁽¹⁰⁾は X 線光電子分光法 (XPS) およびオージェ電子分光法 (AES) などを用いて FeTi の表面皮膜を詳しく調べており FeTi を真空中で数百度に加熱すると、表面には Ti の酸化皮膜が形成され、その下には超常磁性を示す Fe 相が形成される、すなわち Fe が偏析することを見出している。彼ら⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾は、この Fe の偏析が起こるとそこで水素分子がプロトンになり水素吸収が起こるが、加熱処理する前に水素化しないのは上記の Fe の偏析が不十分なためだと説明している。彼ら⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾の試料はほぼ化学量論的組成のものであるが、加熱処理後水素分子が如何にして酸化皮膜を通過するかという詳しい検討はされておらず、水素分子はむしろ容易に酸化皮膜を通過できるというモデルが提案されている。

一方、Pande ら⁽¹¹⁾は透過電子顕微鏡を使用して FeTi の電解法による水素添加の際の活性化過程を調べており、水素を吸収した表面で酸化皮膜の物理的剥離が起こっているを見出している。彼ら⁽¹¹⁾は、水素雰囲気中で FeTi を数百度に加熱する際にも同様に酸化皮膜の物理的剥離が起こり活性化するのではないかと提案している。

表面における酸化皮膜の組成は現在のところ明らかにされていないが、Rostoker⁽¹²⁾⁽¹³⁾によると FeTi 相と共存する酸化物相は $\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}$ から $\text{Fe}_2\text{Ti}_4\text{O}$ の組成域を有してい

る。また、Heibl ら⁽¹⁴⁾は $\text{Fe}_2\text{Ti}_4\text{O}$ は水素を吸収し、酸素の少い $\text{FeTi}_2\text{O}_{0.23}$ の組成のものは室温で約 0.2 MPa の解離圧を示すと報告している。もし Heibl ら⁽¹⁴⁾が報告しているのと同様な Ti 濃度が高く酸素濃度の低い酸化皮膜が形成されるなら、そのような皮膜は室温で水素を透過し得る。

Fig.9 および Fig.10 において典型的な例を示したように、酸化物相の組成は合金相の組成によって変化し、合金相の Ti 濃度が增大すると酸化物相中の Ti 濃度が增大することが明らかとなった。表面の酸化皮膜の Ti 濃度も同様に下地合金相の Ti 濃度が高いと高く、そのような皮膜は室温においても水素を吸収し得ると仮定すると、FeTi の化学量論的組成から Ti 側に組成がずれた試料においては数百度に加熱するというような活性化処理をすることなしに室温で水素化することおよび β Ti 相が最も水素化しやすいことが説明できる。

以上は表面皮膜の組成が下地合金相の組成に依存しているとの仮定の上で考察してきたが、さらに表面皮膜の構造も均一ではなく下地合金相の構造に依存しているとの仮定のもとに、FeTi 相に β Ti 相および酸化物相が共存する際の水素化過程を考えてみる。

FeTi 相、酸化物相および β Ti 相がそれぞれ隣接することにより生じている界面では格子定数が急激に変化している所であり、そのような界面が表面に露出している所を覆っている表面皮膜の格子定数も急激に変化していることが推測され、そのような所は水素が透過しやすいと思われる。また、Schober⁽¹⁵⁾は透過電子顕微鏡を用いて FeTi 相と共存している酸化物相の周囲に転位が発生しているのを観察しているが、酸化物相の形成時に発生する刃状転位が試料粉砕の際表面に抜けた状態になった所も水素を透過しやすい所であろうと思われる。

水素化過程において、酸化物相および β Ti 相は前述したような効果がある以外に、き裂の発生を容易にする、すなわち清浄な面の形成を容易にすることにより水素化速度を増大させる効果がある。Sandrock ら⁽⁶⁾⁽⁷⁾は酸化物相は FeTi 相を脆くし、水素化の際の微粉化現象に効果があることを報告している。Photo.1(c) および (d) にボタン状試料を粗く割った際に入ったと思われる多くのき裂が FeTi 相中に見られるが、これも酸化物相あるいは β Ti 相が共存している FeTi 相には大きな歪が生じており、き裂が発生しやすいことを示していると思われる。

潜伏期間には、試料表面上の酸化皮膜において水素が透過しやすい所、すなわち前述したように β Ti 相と FeTi 相あるいは酸化物相との界面が表面に露出している所および転位が表面に抜けている所から水素が下地合金相まで侵入拡散し、水素化し始める過程が起こっている。水素化し始めると、その体積変化のために大きな内部歪あるいは微視的き裂が発生すると考えられる。この微視的き裂の発生の過程およびそれに要する時間は、水素の侵入箇所が同じ種

類ならば同じであるが、水素化速度を急激に高める、すなわち潜伏期間の終りを意味する巨視的なき裂が発生し始めるのは、単位表面積あたりの水素の侵入箇所が多いほど早くなることが推測できる。なぜならば水素の侵入箇所が多いほど内部歪は大きくなり、微視的き裂が巨視的なき裂へと成長しやすくなると考えられるからである。

以上の考察から、合金相の組成は同じでも共存する酸化物相の量が多くなると潜伏期間が短くなるのは、水素の侵入拡散を容易にする界面および転位の密度が増大することに帰せられる。さらに Sandrock ら⁽⁶⁾⁽⁷⁾が指摘しているように、酸化物相の増大に伴い材料がさらに脆くなるのでき裂が発生および成長するための初期の水素化の量が少なくなることも潜伏期間を短縮するのに寄与していると考えられる。また、Fig.4 に示されている $\text{FeTi}_{1.38}$ における潜伏期間が Fig.3 に示されている $\text{FeTi}_{1.27}$ のそれより長いことに関しても、 β Ti 相は FeTi 相より水素化しやすいが β Ti 相がある量以上になると試料の単位表面積あたりに露出している界面がむしろ減少し、そのマイナスの効果の方が大きくなる場合にあってはまる。したがって、 $\text{FeTi}_{1.38}$ のように β Ti 相の多い合金相においても共存する酸化物相が多くなれば、水素が侵入しやすい界面および転位が増大して $\text{FeTi}_{1.27}$ のような β Ti 相がより少ない合金相と酸化物相が共存している試料よりも潜伏期間が短くなり得ることが推測できる。以上のように、潜伏期間は水素が侵入しやすい界面および転位の密度に依存しているとすると実験結果を定性的に説明できる。

次に、Fig.6 から Fig.8 に示されている圧力-組成等温曲線から明らかなのは、各試料の合金相の組成が FeTi の化学量論的組成から Ti 側にずれてくると、原子比 $\text{H}/(\text{Fe}+\text{Ti})$ が小さい所での水素吸収および解離平衡圧が低下してくることである。これは Ti 側に組成がずれてくると FeTi 相の格子定数が増大するため、FeTi 相の水素化物がより安定になってくことに起因している⁽⁵⁾。また、 $\text{FeTi}_{1.38}$ のように合金相中の β Ti 相が多い試料においては、室温では分解しない安定な β Ti 相の水素化物ができるために室温における可逆的な水素吸収および解離が減少してきている。また、Fig.5 から Fig.8 および Table 1 から明らかのように、酸化物相の量が数 mass% 以下の各試料の水素貯蔵量は酸化物相を含有していないそれとほぼ同じであることから、酸化物相を少量共存させることにより、水素貯蔵量をそれほど減少させることなく水素化を容易にするのが可能であることが分かる。

V. 結 論

FeTi 相、 β Ti 相および酸化物相からなる複合材料は空气中で粉砕後、加熱するというような活性化処理を必要とせず容易に水素化することを見出した。そのような複合材料の表面皮膜の組成は均一でなく、下地合金相の組成に依存しており、下地合金相の Ti 濃度の高い所の表面皮膜の

Ti 濃度は高く、そのような皮膜は室温においても水素を透過し得るとすれば、上記の複合材料の水素化特性がうまく説明できることを示した。また、FeTi 相、酸化物相および β Ti 相がそれぞれ隣接することにより生じている界面および転位が表面に抜けている所は、水素が侵入しやすい所であると推論した。

結論として、本研究において、FeTi 相、 β Ti 相および酸化物相を適当量共存させることにより優れた水素貯蔵材を得ることができることを明らかにした。

終りに、本実験中、EPMA の実験には金属材料技術研究所物理分析室の木村 隆氏のご援助を得たので、ここに謝意を表します。

文 献

- (1) J.J.Reilly and R.H.Wiswall, Jr. : *Inorg.Chem.*, **13**(1974), 218.
- (2) 天野宗幸, 佐々木靖男, 松本武彦 : 日本金属学会誌, **43**(1979), 809.
- (3) J.J.Reilly and J.R.Johnson : *Proc 1st World Hydrogen Energy Conf.*, II, 8B-3, Miami Beach, (1976).
- (4) Y.Sasaki and M.Amano : *Proc. 3rd World Hydrogen Energy Conf.*, Tokyo, Japan, (1980), 891.
- (5) M.Amano and Y.Sasaki : *Proc. Second JIM Int. Sym. (JIMIS-2) on Hydrogen in Metals*, Minakami Spa., Japan, (1979), 329.
- (6) G.D.Sandrock, J.J.Reilly and J.R.Johnson : *Proc. 11th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference*, AIChE, (1976), 965.
- (7) G.D.Sandrock : *Int. Sym. on Hydrides for Energy Storage*, Geilo, Norway, (1977), 353.
- (8) 松本武彦, 天野宗幸, 佐々木靖男 : 日本金属学会講演概要, (1980・10月), 342.
- (9) G.Busch, L.Schlapbach and F.Stucki : *Int. J.of Hydrogen Energy*, **4**(1979), 29.
- (10) L.Schlapbach, A.Seiler, F.Stucki, P.Zürcher and P.Fischer : *Proc. Int. Meeting on Hydrogen in Metals*, Münster, Vol. II, (1979), 635.
- (11) C. S. Pande, M. A. Pick and R. L. Sabatini : *Scripta Met.*, **14**(1980), 899.
- (12) W.Rostoker : *Trans. AIME*, **194**(1952), 209.
- (13) W.Rostoker : *Trans. AIME*, **203**(1955), 113.
- (14) R.Heibl, E.Tuscher and H.Bittner : *Monatshefte für Chemie*, **110**(1979), 9.
- (15) T.Schober : *Scripta Met.*, **13**(1979), 107.