FeTi 量産化のための坩堝の選択

柴田 美智男* 天野 宗幸*
佐々木 靖男** 菅 広雄***

J. Japan Inst. Metals, Vol. 49, No. 5 (1985), pp. 382-385

Selection of Crucible for the Mass Production of FeTi

Michio Shibata*, Muneyuki Amano*, Yasuo Sasaki**
and Hiroo Suga***

Chemical analyses and measurements of hydrogen storage properties have been carried out on samples prepared by melting a standard sample of FeTi_{1.13} in graphite, Al₂O₃, MgO and ZrO₂ crucibles; this standard sample was prepared by use of a water-cooled crucible of copper. The carbon contamination of the sample melted in the graphite crucible was less than 0.1 mass%, and the hydrogen storage property of the sample was nearly the same as that of the standard sample. On the other hand, the impurity contamination of the samples melted in the Al₂O₃, MgO and ZrO₂ crucibles was remarkable, and the amounts of hydrogen stored in these samples were much smaller than that of the standard sample. The hydrogen storage properties of the samples melted in the MgO and ZrO₂ crucibles which were used twice were not inferior to that of the standard sample, but the erosion of the crucibles successively occurred in their repeated uses. It is concluded that a graphite crucible is suitable for the mass production of FeTi.

(Received December 5, 1984)

Keywords : iron titanium, large-scale production, crucible, graphite, alumina, magnesia, zirconia, impurity contamination

I. 緒 言

金属間化合物 FeTi および FeTi 基合金は他の水素吸蔵合金に比較して安価であり、また水素吸蔵特性も優れているために、多くの研究機関において量産化研究も含めたそれらの実用化研究が行われてきている。

FeTi および FeTi 基合金の水素吸蔵特性は、一般に微少な組成変動により著しく変化する⁽¹⁾⁻⁽⁶⁾。また Sandrock ら⁽⁹⁾は FeTi の溶湯は著しく活性で種々の坩堝を侵食すると報告している。したがって FeTi あるいは FeTi 基合金を量産化する場合には、それらの溶製時に不純物の混入が少なく、水素吸蔵特性を劣化させない坩堝を選択することが必要である。水冷銅坩堝は FeTi 基合金を溶製する際に最も汚染が少ないが、量産用には適していない。

本研究においては、水素化が容易であり、しかも水素化のための水素平衡圧が低いことから実用化に適している⁽²⁾ FeTi_{1.13} を標準試料とし、それを黒鉛、Al₂O₃、MgO および ZrO₂ 坩堝を使用してアーク溶解により再溶解し、その際の各坩堝からの不純物の混入量およびそれによる水

素吸蔵特性の変化を調べ、量産用に適した坩堝を選択することを目的とした。

II. 実験方法

試料の素材として純度が 99.9% の電解鉄と 99.8% のスポンジチタンを用いた。素材を FeTi_{1.13} で表わされる合金が 100 g ずつ溶製できるように秤量した。FeTi_{1.13} の溶製には水冷銅坩堝を有するアーク溶解炉を用い、Ar 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 3 回溶解した。この方法により得られた各 100 g のボタン状試料を標準試料とした。

標準試料を 100 g ずつ黒鉛、Al₂O₃、MgO および ZrO₂ 坩堝を用いて同じくアーク溶解により再溶解した。その際、各坩堝は電極を兼ねている鉄製の容器に入れて使用した。その際、導電性の悪い Al₂O₃、MgO および ZrO₂ の坩堝の底には直径 10 mm の孔を設け電極が溶湯に接するようにした。溶解方法は Ar 雰囲気中でのアーク溶解法であり一種のスカル溶解法といえる。標準試料が各坩堝中で完全に溶けた後、熔融状態を 120 s 保持してから金型に鋳込ん

* 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腐食防食研究部 (Corrosion Division, National Research Institute for Metals, Tokyo)

*** 金属材料技術研究所金属加工研究部 (Metal Processing Division, National Research Institute for Metals, Tokyo)

だ。新しい坩堝で溶解した各試料およびすでに2回使用した坩堝で溶解した各試料について化学分析を行い、また313 Kにおける水素圧力-組成等温曲線(PCT 曲線)を求めた。PCT 曲線は各試料1gを100メッシュ以上に空気中で粉碎した後、Sieverts型の高圧用装置⁽⁶⁾を用いて求めた。水素は市販の純度7nのものを使用した。また、各坩堝で溶解した試料のX線回折を併せて行った。

III. 実験結果

Table 1 には水冷銅坩堝を用いて溶製した標準試料および標準試料を黒鉛、 Al_2O_3 、 MgO および ZrO_2 坩堝で溶解した試料の化学分析結果を示している。表中で横棒表示の所は分析していないことを示している。標準試料はほぼ $\text{FeTi}_{1.13}$ で表わされる組成になっている。黒鉛坩堝で溶解した試料において、標準試料と比較するとC量が約0.01 mass% から約0.05 mass% に増大しているが、O量はほとんど変化していない。一方、 Al_2O_3 、 MgO および ZrO_2 坩堝で溶解した試料においては、O量が著しく増大している。また、 Al_2O_3 および ZrO_2 坩堝で溶解した試料においては、それぞれAlおよびZrが相当量混入している。 MgO 坩堝で溶解した試料においては、O量が多くなっているにもかかわらずMgの量は少ない。

Table 2 には同一の黒鉛、 Al_2O_3 、 MgO および ZrO_2 坩堝で標準試料を3回目に溶解した試料の分析結果を示している。1回目に溶解した場合と比較して、 Al_2O_3 坩堝を使用したときのAlおよびOの混入量が約半減している。その他の大きな相違点としては、同一の坩堝で3回目に溶解した試料においては1回目に溶解した試料と比較してTiがそれぞれ約1 mass% 多くなっている。

Table 3 には標準試料を各坩堝で1回目と3回目に溶解

Table 1 Chemical composition (mass%) of a standard sample of $\text{FeTi}_{1.13}$ and samples prepared by melting the standard one in the new crucibles of graphite, Al_2O_3 , MgO and ZrO_2 . The standard one was prepared using a Cu crucible.

Crucible	O	C	Al	Mg	Zr	Ti	Fe
Graphite	0.077	0.053	—	—	—	49.14	Bal.
Al_2O_3	1.2	—	1.55	—	—	47.01	Bal.
MgO	0.24	—	—	0.033	—	47.35	Bal.
ZrO_2	0.34	—	—	—	0.67	47.82	Bal.
Cu	0.061	0.011	—	—	—	49.24	Bal.

Table 2 Chemical composition (mass%) of samples prepared by melting the standard sample $\text{FeTi}_{1.13}$ in the graphite, Al_2O_3 , MgO and ZrO_2 crucibles which were used twice.

Crucible	O	C	Al	Mg	Zr	Ti	Fe
Graphite	0.062	0.043	—	—	—	49.17	Bal.
Al_2O_3	0.55	—	0.74	—	—	48.13	Bal.
MgO	0.26	—	—	0.034	—	49.26	Bal.
ZrO_2	0.33	—	—	—	0.80	48.49	Bal.

した試料中のFeTi相の格子定数をX線回折により求めた結果を示している。 Al_2O_3 坩堝で溶解した試料中のFeTi相の格子定数はいずれの場合にも明らかに大きくなっているが、その他の坩堝で溶解した試料中のFeTi相の格子定数には明瞭な差異が認められない。

X線回折において、 Al_2O_3 、 MgO および ZrO_2 坩堝で溶解した試料中には酸化物 $\text{Fe}_2\text{Ti}_4\text{O}^{(9)}$ に良く対応する回折線が認められたが、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 などの回折線は認められなかった。黒鉛坩堝で溶解した試料においては混入したC量が少ないため炭化物の回折線が認められなかった。また、 βTi 相に基づく回折線が標準試料、黒鉛坩堝で溶解した試料および同一の MgO 坩堝で3回目に溶解した試料において認められた。

Fig. 1 は標準試料を新しい黒鉛、 Al_2O_3 、 MgO および ZrO_2 製の坩堝中で溶解した試料の313 Kにおける水素放出等温曲線を標準試料のそれと共に示している。横軸は313 Kにおける可逆的な水素放出量のみを示しており残留水素量は示していない。この点は以下同じである。黒鉛坩堝で溶解した試料の水素放出等温曲線は標準試料のそれとほぼ同じであるが、その他の坩堝で溶解した試料においては水素吸蔵量が著しく減少している。特に Al_2O_3 坩堝で溶解した試料においては水素吸蔵量が減少している以外に水素解離平衡圧が著しく高くなっている。

Table 3 Lattice parameter of FeTi phase in the samples prepared by melting the standard sample $\text{FeTi}_{1.13}$ in the new and twice-used crucibles of graphite, Al_2O_3 , MgO and ZrO_2 . The lattice parameter of the FeTi phase in the standard one is 0.2982 nm.

Crucible	Lattice parameter of FeTi phase (nm)			
	Graphite	Al_2O_3	MgO	ZrO_2
New	0.2983	0.2985	0.2981	0.2982
Used	0.2982	0.2985	0.2983	0.2982

Fig.1 Desorption isotherms at 313 K of a standard sample $\text{FeTi}_{1.13}$ and samples prepared by melting the standard one in new crucibles of graphite, Al_2O_3 , MgO and ZrO_2 . The standard one was prepared using a Cu crucible.

Fig.2 Desorption isotherms at 313 K of the standard sample $\text{FeTi}_{1.13}$ and samples prepared by melting the standard one in the graphite, Al_2O_3 , MgO and ZrO_2 crucibles which were used twice.

場合には侵食が認められないが、 Al_2O_3 , MgO および ZrO_2 坩堝においては侵食のされかたが著しいことが分かる。

IV. 考 察

黒鉛坩堝を使用して標準試料 $\text{FeTi}_{1.13}$ を溶解すると C の混入量は Table 1 および 2 に示しているように 0.1 mass% 以下であり、Fig.3 に示しているように坩堝の侵食も認められない。また、Fig.1 および 2 から明らかなように黒鉛坩堝で溶解した試料の水素吸蔵特性は標準試料のそれとほぼ等しい。したがって黒鉛坩堝は Fe-Ti 系水素吸蔵合金の量産用に適しているといえる。

一方、 Al_2O_3 , MgO および ZrO_2 坩堝で標準試料を溶解した場合の大きな特徴の一つは Table 1 および 2 から明らかなように不純物の混入量が著しく多いことである。O および金属不純物は元の酸化物の形態で試料中に混入するのではないことが X 線回折から明らかとなったが、この点をさ

Fig.3 Photographs of the graphite (a), Al_2O_3 (b), MgO (c) and ZrO_2 (d) crucibles which were used three times.

Fig.2 には同一の黒鉛、 Al_2O_3 , MgO および ZrO_2 坩堝を使用して 3 回目に標準試料を溶解した試料および標準試料の 313 K における水素放出等温曲線を示している。 Al_2O_3 坩堝で溶解した試料の水素吸蔵量はな少なく水素解離平衡圧もかなり高いが、他の坩堝で溶解したものは標準試料のそれとほぼ同じ水素吸蔵特性を示している。

Fig.3 には黒鉛 (a), Al_2O_3 (b), MgO (c) および ZrO_2 (d) 坩堝で標準試料を 3 回溶解した後の坩堝壁の侵食のされかたを示している。この写真から明らかなように黒鉛坩堝の

らに裏付ける実験結果の一つとして、Fig.1 に示している Al_2O_3 坩堝で溶解した試料の水素放出等温曲線は FeTi 中の Fe の数 at% を Al で置換した試料のそれ⁽⁴⁾に良く類似していることが挙げられる。また、Table 1 および 2 に示しているように MgO 坩堝で溶解した試料中には O が多く Mg の量は少ない。これは MgO が溶湯により還元されることにより混入した Mg は蒸気圧が高いために大部分が蒸発したためと考えられる。

次に、溶解中に坩堝から試料に混入する O の影響であるが、O が混入した試料の X 線回折において酸化物 $\text{Fe}_2\text{Ti}_4\text{O}$

に基づくものとして Rostoker⁽⁹⁾ が報告している回折線に良く対応する回折線が認められた。天野ら⁽⁷⁾ は FeTi_{1+x} ($0 \leq x \leq 0.38$) で示される組成範囲の合金中の酸化物相を EPMA によって調べ、酸化物の組成は $\text{FeTi}_{1.4-2.0}\text{O}_{0.3-0.6}$ で示される範囲で変化し、合金中の Ti 量が增大すると酸化物中の Ti 量も増大する傾向を見出している。したがって、O が試料中に混入すれば Ti および Fe、特に Ti を多く含有する酸化物が形成され、水素吸蔵特性が劣化することが予測できる。例えば、酸化物を $\text{Fe}_2\text{Ti}_4\text{O}$ と仮定すると、1 mass% の O が混入すると約 7 mass% の Fe と約 12 mass% の Ti が消費されることになる。したがって、 Al_2O_3 坩堝中で溶解した場合に水素吸蔵量が著しく減少するのは、O の混入量が多く Ti および Fe の消費が多いことも大きな原因の一つになっている。また、 ZrO_2 坩堝を使用する場合に上記の計算例を当てはめてみると、Table 1 および 2 から明らかなように約 0.3 mass% の O が混入するから、Ti および Fe はそれぞれ約 4 mass% と約 2 mass% 酸化物の形成のために消費することが推測できる。

標準試料とした $\text{FeTi}_{1.13}$ は $\text{FeTi}_{1.08}$ で表わされる FeTi 相と約 4 mass% の FeTi_4 で表わされる βTi 相からなっている⁽⁷⁾。 βTi 相は安定な水素化物を形成するので室温における可逆的な水素の吸収・放出には寄与しない。前述したように、O が混入すると水素の吸蔵に寄与しない酸化物が形成され、その際 Ti が Fe よりも多く消費される。Ti の消費量が βTi 相が減少する範囲以上におよぶ場合には、水素の吸蔵に寄与している FeTi 相が減少するために水素吸蔵量がさらに減少する。その際、FeTi 相の組成が変化すると水素解離圧も変化する⁽²⁾。

Table 1 および 2 から明らかなように、同一の MgO および ZrO_2 坩堝で 3 回目に溶解することによる試料中への O および金属不純物の混入量は 1 回目のそれとほぼ同じであるが、Ti 量が 3 回目に溶解した方が共に約 1 mass% 多く、標準試料のそれに近い値を示している。このことは同一の坩堝を繰り返し使用すると試料から坩堝への Ti の移動がほとんど無くなることを示唆している。坩堝の内壁には Fig. 3 に見られるように反応層が形成され、それには Ti が含まれていると考えられるが、反応層中の Ti の拡散係数が小さく、Ti の化学ポテンシャルの勾配が小さい場合には溶湯中の Ti の減少量が少なくなる。MgO および ZrO_2 坩堝を繰り返し使用する場合はこれに相当すると考えられる。

以上のことから、同一の MgO および ZrO_2 坩堝で 3 回目に溶解した試料の水素圧力-組成等温曲線が Fig. 2 に示

しているように標準試料のそれとほぼ等しいのは、O の混入による酸化物の形成により試料中の βTi 相が減少しても FeTi 相はほとんど減少しないことに帰せられる。この点を裏付ける一つの結果として、同一の MgO 坩堝で 3 回目に溶解した試料中には βTi 相がなお残っていた。また、FeTi に Zr を添加すると Ti 側に組成をずらしたと同様な効果がある⁽⁶⁾ので、 ZrO_2 坩堝で溶解する場合においては、混入してくる Zr は Ti の消耗を補う働きをしていると考えられる。

V. 結 言

Fe-Ti 系水素吸蔵合金の量産に適した坩堝を選択することを目的とし、標準試料 $\text{FeTi}_{1.13}$ を黒鉛、 Al_2O_3 、MgO および ZrO_2 坩堝で溶解した場合の不純物の混入量および水素吸蔵特性の変化を調べた。

黒鉛坩堝で溶解した試料においては、炭素による汚染が 0.1 mass% 以下であり、その水素吸蔵特性も標準試料のそれと比較して劣化しておらず、しかも坩堝の侵食はほとんど起こらないので、黒鉛坩堝は量産用に適していることが明らかとなった。一方、 Al_2O_3 、MgO および ZrO_2 坩堝で溶解した試料中には不純物が多量に混入しており、それらの水素吸蔵特性は劣化していた。特に Al_2O_3 坩堝で溶解した場合にその傾向が顕著であった。繰り返し使用した MgO および ZrO_2 坩堝で溶解すると、試料の水素吸蔵特性の劣化は認められなくなったが、試料への不純物の混入および坩堝の侵食は続いて起こったので、これらの坩堝は量産用に適していないと思われる。

文 献

- (1) J. J. Reilly and R. H. Wiswall, Jr.: *Inorg. Chem.*, **13** (1974), 218.
- (2) M. Amano and Y. Sasaki: *Proc. 2nd JIM Int. Symp. on Hydrogen in Metals*, Supplement to *Trans. JIM*, Vol. 21 (1980), p. 329.
- (3) G. D. Sandrock, J. J. Reilly and J. R. Johnson: *Proc. 11th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference*, AICHE 1, (1976), 965.
- (4) G. D. Sandrock: *Proc. Int. Sym. on Hydrides for Energy Storage*, Geilo, Norway, (1977), 353.
- (5) J. J. Reilly and J. R. Johnson: *Proc. 1st World Hydrogen Energy Conf.*, Miami Beach, II, (1976), 8B-3.
- (6) 天野宗幸: チタニウム・ジルコニウム, **31** (1983), 48.
- (7) 天野宗幸, 佐々木靖男, 吉岡孝之: 日本金属学会誌, **45** (1981), 957.
- (8) 天野宗幸, 佐々木靖男, 松本武彦: 日本金属学会誌, **45** (1981), 957.
- (9) W. Rostoker: *Trans. AIME*, **194** (1952), 209.