Fe-Ti-O 合金の水素化特性と耐久性

天野 宗幸* 柴田美智男* 佐々木靖男*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 51, No. 9 (1987), pp. 871-878

Hydriding Characteristics and Cyclic Life of Fe-Ti-O Alloys

Muneyuki Amano*, Michio Shibata* and Yasuo Sasaki*

The effects of powder size, keeping environment and keeping time on the first hydriding process of $\text{FeTi}_{1.15}\text{O}_{0.014}$, $\text{FeTi}_{1.14}\text{O}_{0.023}$ and $\text{FeTi}_{1.15}\text{O}_{0.024}$ were investigated by means of a volumetric method and differential scanning calorimetry. The change in amount of hydrogen storage of the alloys during hydriding-dehydriding cycles was also investigated by obtaining pressure-composition isotherms and by means of X-ray analysis. It was found that the alloy powder greater than a few ten meshes showed a good activity against hydrogen even after keeping in distilled water for 22 months. With increasing hydriding-dehydriding cycles at 313 K the formation of γ hydride became difficult and the broadening of X-ray diffraction lines associated with the FeTi phase was observed. The hydrogen absorption rate of the oxide phase at 313 K was much slower than that of the FeTi phase, and the hydrogen desorption from the hydrogenated oxide phase was not observed at room temperature. It is concluded that a mechanism of hydrogen penetration through the phase boundaries plays an important role for the first time hydriding of the alloys. The difficulty of the γ hydride formation with increasing hydriding-dehydriding cycles can be explained in terms of hardening due to the high density of dislocations generated during the cycles.

(Received May 8, 1987)

Keywords: hydriding characteristic, cyclic life, particle size, iron-titanium-oxygen alloy, environment, phase boundary, γ hydride, oxide phase, hardening

I. 緒 言

金属間化合物 FeTi が優れた水素吸蔵特性を示すことが報告されていらい⁽¹⁾, その実用化研究が多くの研究者によって行われてきた. FeTi の大きな欠点は初回の水素化が困難なことであり, それを水素化するためには数十メッシュ以上に粉碎後, 数 MPa の水素雰囲気中で 473 K 以上に加熱するというような活性化処理が必要である⁽¹⁾⁽²⁾. したがって, FeTi の水素化特性を改良する研究が多くの研究者によって行われ, FeTi 中の Fe の一部を Mn⁽³⁾, Nb⁽⁴⁾ あるいは Ti⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾ などの元素で置換すると活性化処理をすることなく室温で水素化することが報告されている. また, FeTi 中の Fe の一部を Ti で置換して FeTi 相と少量の β Ti 相が共存するようにし, さらに約 $\text{Fe}_7\text{Ti}_{10}\text{O}_3$ の分子式で表される酸化物を少量分散させた合金 (Fe-Ti-O 系水素吸蔵合金) は, 著しく活性化が容易であり, しかも水素化に必要な水素平衡圧が FeTi に比較して低いことが報告されている⁽⁵⁾⁽⁸⁾⁻⁽¹⁰⁾.

本研究においては, 上記したように実用に適した特性を持っている Fe-Ti-O 系水素吸蔵合金について, 初回の水

素化特性に及ぼす粉末粒度, 保存環境, 保存期間の影響, および水素の吸蔵・脱蔵を繰り返した場合の水素吸蔵特性の変化を検討した.

II. 実 験 方 法

1. 試 料 作 製

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 2 鉄の粉末を用いた. 試料の溶製は, 大同特殊鋼(株)においてプラズマスカル溶解法を用いて行った. 1 回当たりの溶製量は 50 kg であった. 本研究においては, $\text{FeTi}_{1.15}\text{O}_{0.024}$ で表される合金を主に用いた. 合金インゴットは, ロールジョークラッシュャを使用し, 大気中で直径 5 mm 以下まで粉碎した. X 線回折からその合金は FeTi 相, β Ti 相および酸化物相から成っており, それら立方晶の格子定数はそれぞれ 0.2985 nm, 3.192 nm および 11.330 nm であった.

試料としては, 上記合金の他に $\text{FeTi}_{1.15}\text{O}_{0.014}$ および $\text{FeTi}_{1.14}\text{O}_{0.023}$ で表される合金も用いた. これらの組成の差はインゴット間の組成のばらつきに基づいているが, 構成している相は同じであり, それらの格子定数の合金間の

* 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals, Tokyo)

差は誤差範囲内であった。また、水素吸蔵・脱蔵の繰返し試験には、数メッシュの粒度の合金を 1.3×10^{-4} Pa の真空中 1273 K で 252 ks の均質化処理をした後に、数十メッシュに粉碎した試料も用いた。

2. 初回の水素化特性

インゴットを空气中で粉碎することにより作製した試料の初回の水素化速度に及ぼす粉末粒度、保存環境および保存期間の影響を検討した。保存環境としては、デシケータ中に保存する場合と蒸留水中に保持する場合の2種類を選んだ。試験方法は容積法を用いた。すなわち、閉じた系において 298 K に保たれた容器に試料をセットし、 1×10^{-4} Pa になるまで排気した後、7 N の水素を 6 MPa 導入し、試料の水素化に伴う圧力減少を時間の関数として測定した。

3. 耐久性試験

試料の水素吸蔵・脱蔵の繰返しに伴う水素吸蔵特性の変化を検討した。試験方法としては、試料と水素が共存する閉じた系において、試料を加熱・冷却することにより水素の吸蔵・脱蔵をさせる方法と、一定温度で水素を外部より導入して水素吸蔵をさせ、脱蔵時の水素は外部へ放出する方法の2種類を用いた。前者の方法においては、最高加熱温度を 473 K、最低温度を 313 K とし、その際の水素圧力はそれぞれ 4.2 MPa と 2.1 MPa になるように調節した。また、後者の場合は、313 K において 7 N の水素を 6 MPa 導入して水素吸蔵を行わせた。その際の最終圧力は約 4.5 MPa であった。両方法を用いた水素吸蔵・脱蔵の繰返しに伴う水素吸蔵量の変化は、間欠的に 313 K における圧力-組成等温線 (PCT 曲線) を求めることにより検討した。放出時の PCT 曲線は水上捕集法を用いて求めた。したがって、結果で示す PCT 曲線は水素圧が 0.1 MPa の所を基準にしている。また、水素吸蔵・脱蔵の繰返しに伴う X 線回折像の変化を CuK_α 線を用いて検討した。

III. 実験結果

1. 初回の水素化特性

試料の粉末粒度がある程度以下になると室温における初回の水素化が困難になった。Fig.1 にはその典型的な例を示している。図中に示している各粒度の試料は空气中で粉碎後デシケータ中に 10 日間保存していた試料である。粉末粒度が小さくなると水素化を開始するまでの潜伏期間が長くなり、100 メッシュ以下の試料では 150 ks 以上たっても水素化が始まっていない。

示差走査熱量計で粉末試料の初回の水素化特性を調べた結果、粉末粒度が数十メッシュ以上の場合と 100 メッシュ以下の場合とは大きな違いが認められた。Fig.2 には、粉末粒度が比較的大きな試料の初回の水素化時において見られる典型的な加熱・冷却曲線 (図面の下部) を示している。

Fig.1 Effect of powder size on the first hydriding process of $\text{FeTi}_{1.15}\text{O}_{0.014}$ at 298 K after keeping 10 days in desiccator. The initial hydrogen pressure was 6 MPa.

Fig.2 Differential scanning calorimetry curves of $\text{FeTi}_{1.15}\text{O}_{0.014}$ (-12+24 mesh). The heating rate was 0.33 K/s and the hydrogen pressure was 3 MPa. The cooling rate was not controlled. The zero point of curve B is shifted upwards.

また、水素化した試料の加熱・冷却曲線を Y 軸のプラス方向へゼロ点をずらして示している。いずれの冷却曲線も自然冷却によって得られた。初回の水素化における加熱曲線では、約 425 K 以上の温度で鋸刃状の発熱ピークが認められる。このような発熱ピークは粉末粒度の大きな試料において見られ、 β Ti がき裂を伴いながら水素化することに基づいている⁽⁷⁾。次に、冷却曲線においては、FeTi 相の β および γ 水素化物の生成に基づく発熱ピークがそれぞれ約 390 K と 342 K を中心に見られる。この試料は粉碎後約 1 箇月間デシケータ中に保存された試料であるが、粒度がこのような大きい場合には、鋸刃状の発熱ピークの起こり始める温度に及ぼす保存期間の影響はほとんど認められなかった。一度水素化した試料を引き続き加熱、冷却すると、加熱曲線においては FeTi 相の β および γ 水素

化物の分解に基づく吸熱ピークがそれぞれ約 360 K と 430 K を中心に見られる。β Ti 相の水素化物の分解に基づくピークはこの温度範囲では認められない。また、冷却曲線においては β および γ 水素化物の生成に基づく発熱ピークが約 400 K と 340 K を中心に見られる。

Fig.3 には、-100 メッシュに粉碎後 10 日間デシケータに保存していた試料と粉碎後 600 s の間空気にさらした試料の初回の水素化特性を熱分析で検討した結果を示している。β Ti の水素化に基づく発熱ピークがそれぞれ約 545 K と 415 K を中心に見られる。このように粉末粒度が小さくなると図に見られるように β Ti の水素化に基づく発熱ピークは 1 つになり、そのピーク温度は粉碎後の保存期間が長くなると高温側に移動するのが大きな特徴である。

Fig.4 には、-16+32 メッシュの試料の 298 K における初回の水素化特性に及ぼす保存環境と保存期間の影響を調べた結果を示している。これより明らかになったことは、

Fig.3 Differential scanning calorimetry curves of $\text{FeTi}_{1.14}\text{O}_{0.023}$ (-100 mesh) after keeping in air for 600 s (curve A) and in desiccator for 10 days (curve B). The heating rate was 0.33 K/s and the hydrogen pressure was 3 MPa. The cooling rate was not controlled.

Fig.4 Amount of hydrogen absorbed during the first hydriding vs. reaction time at 298 K for $\text{FeTi}_{1.15}\text{O}_{0.024}$ after keeping in desiccator or in distilled water. The initial hydrogen pressure was 6 MPa and the initial powder size was -16+32 mesh.

このように粉末粒度が比較的大きな試料においては長期間デシケータに保存しても水素に対する活性を失わず、約 6 ks の潜伏期間の後に容易に水素化すること、また驚くべきことに長期間蒸留水中に保持しても水素化速度がそれほど遅くならないことである。同様な結果が、粉末粒度数メッシュの試料においても得られた。

2. 耐久性試験

耐久性試験には、鑄込んだままの $\text{FeTi}_{1.15}\text{O}_{0.024}$ とそれを 1273 K で 252 ks 間の均質化処理したものを空气中で粉碎した試料を用いた。

Fig.5 および Fig.6 は、それぞれ鑄込んだままの試料の

Fig.5 Absorption isotherms of as-casted $\text{FeTi}_{1.15}\text{O}_{0.024}$ -H system after several hydriding-dehydriding cycles.

Fig.6 Dissociation isotherms of as-casted $\text{FeTi}_{1.15}\text{O}_{0.024}$ -H system after several hydriding-dehydriding cycles.

Fig.7 Dissociation isotherms of annealed Fe-Ti_{1.15}O_{0.024}-H system after several hydriding-dehydriding cycles.

水素吸収等温線および水素放出等温線の温度依存性を示している。試料は測定する前に4~5回水素の吸蔵・脱蔵を繰り返して十分に活性化させた。各温度における水素吸収・放出等温線においてプラトーは認められない。

Fig.7は、均質化処理をした試料の水素放出等温線を示している。この試料も測定前に4~5回水素の吸蔵・脱蔵を繰り返して十分に活性化させている。413 K以下の水素放出等温線においては、原子比で約0.1~0.4の所にβ水素化物に基づくプラトーが見られ、333 K以下における水素放出等温線においては、γ水素化物に基づく傾斜を持ったプラトーも高水素濃度側に見られる。

Fig.8は、鋳込んだままの試料を水素が共存する閉じた系において、473 Kまで加熱してから313 Kまで冷却する処理を繰り返すことにより、水素の吸蔵・脱蔵を繰り返させた場合の313 Kにおける水素吸蔵量の変化を示している。この結果から明らかなように、この試験方法では水素の吸蔵・脱蔵を2000回近く繰り返しても水素吸蔵量の減

Fig.8 Change in amount of hydrogen storage at 313 K for as-casted FeTi_{1.15}O_{0.024} with thermally induced hydriding-dehydriding cycles between 313 and 473 K. The maximum and the minimum pressures were 4.2 and 2.1 MPa, respectively.

Fig.9 Change in amount of hydrogen storage at 313 K for as-casted and annealed FeTi_{1.15}O_{0.024} during hydriding-dehydriding cycles. Hydrogen of 7 N purity was used in each absorption process. The maximum pressure was 6 MPa.

Fig.10 Dissociation isotherms of as-casted Fe-Ti_{1.15}O_{0.024}-H system after 1200 hydriding-dehydriding cycles at 313 K.

Fig.11 Dissociation isotherms of annealed Fe-Ti_{1.15}O_{0.024}-H system after 1200 hydriding-dehydriding cycles at 313 K.

少し認められない。

Fig.9 は、铸込んだままの試料と均質化処理をした試料を 313 K において水素の吸蔵・脱蔵を繰り返した場合のその温度における水素吸蔵量の変化を示している。この試験においては、水素吸蔵を 7 N の水素を外部より導入することにより行った。この試験方法では、水素の吸蔵・脱蔵の繰り返し数の増大に伴い水素吸蔵量が徐々に減少するのが認められる。均質化処理をした試料の水素吸蔵量は、繰り返し数が少ないときは铸込んだままの試料のそれに比較してやや多いが、約 200 回以上では逆転している。

Fig.10 および Fig.11 は、それぞれ铸込んだままの試料および均質化処理をした試料において、313 K で水素の吸蔵・脱蔵を 1200 回繰り返した後の水素放出等温線の温度依存性を示している。これらの結果と Fig.6 および Fig.7 に示した結果の比較から明らかなように、水素の吸蔵・脱蔵を 1200 回繰り返すと、高水素濃度側における水素等温線の勾配が大きくなっており、水素吸蔵量は減少している。この傾向は均質化処理をした試料において顕著であり、低

Fig.12 $\ln P$ vs. $1/T$ plot for as-casted $\text{FeTi}_{1.15}\text{O}_{0.024}$ -H system after several and 1200 hydriding-dehydriding cycles. The pressures at the atomic ratio $\text{H}/(\text{Fe}+\text{Ti}+\text{O})$ of 0.2 in the PCT curves were used.

Table 1 Change in enthalpy and entropy for the β hydride formation in as-casted and annealed $\text{FeTi}_{1.15}\text{O}_{0.024}$ after hydriding-dehydriding cycles. The lattice constant of the FeTi phase in each sample is also shown.

$\text{FeTi}_{1.15}\text{O}_{0.024}$		$-\Delta H (\beta \text{ hydride})$ (kJ/mol H_2)		$-\Delta S (\beta \text{ hydride})$ (J/mol $\text{H}_2 \cdot \text{K}$)		lattice constant of FeTi phase (nm)
		absorption	desorption	absorption	desorption	
as casted	several cycles	27.2	31.6	78.5	86.7	0.2988
	1200 cycles	27.1	30.0	78.7	82.6	0.2988
annealed	several cycles	27.9	30.7	82.3	86.2	0.2985
	1200 cycles	27.9	31.2	84.2	89.1	0.2984

Fig.13 $\ln P$ vs. $1/T$ plot for annealed $\text{FeTi}_{1.15}\text{O}_{0.024}$ -H system after several and 1200 hydriding-dehydriding cycles. The pressures at the atomic ratio $\text{H}/(\text{Fe}+\text{Ti}+\text{O})$ of 0.2 in the PCT curves were used.

濃度側のプラトーも傾斜を示すようになっている。

Fig.12 および Fig.13 は、それぞれ铸込んだままの試料および均質化処理をした試料について、313 K で水素の吸蔵・脱蔵を 5 回および 1200 回繰り返した後に測定した水素吸収・放出等温線において、原子比が 0.2 における平衡水素圧をアレニウスプロットした結果を示している。Fig.12 から明らかなように、铸込んだままの試料のこの水素濃度における平衡圧は、水素の吸蔵・脱蔵を 1200 回繰り返してもあまり変化していない。一方、均質化処理をした試料の水素吸収・放出圧は共に、1200 回の繰り返し処理によりかなり高くなっていることが分かる。

Table 1 には、Fig.12 および Fig.13 に示されている直線の勾配から β 水素化物が生成する際のエンタルピー変化(生成熱)とエントロピー変化を求めた結果を示している。また、X 線回折結果の所で述べる方法により水素の脱蔵処理を行った試料中の FeTi 相の格子定数を併せて示している。この結果から明らかなように、水素の吸蔵・脱

蔵を 1200 回繰り返しても、 β 水素化物の生成熱、エントロピー変化および FeTi 相の格子定数には大きな変化は認められない。

Fig.14 および Fig.15 には、それぞれ鋳込んだままの試料および均質化処理をした試料において、313 K における水素吸蔵・脱蔵の繰り返しに伴う X 線回折スペクトルの変化を示している。その繰り返し処理をした試料の X 線回折を行う場合には、ロータリポンプを使用して室温で真空引き処理をした後に行った。この処理により FeTi 相の水素化物は分解した。鋳込んだ試料と均質化処理をした試料の水素化前の回折スペクトルを比較すると、大きな相違は認められないが、均質化処理をした試料においては酸化物相に基づく回折線がより鋭くなっている。両試料において共通していることは、水素吸蔵・脱蔵の繰り返しに伴い FeTi 相の回折線幅が増大しており、また酸化物相に基づく回折線が低角度側へ移動している。酸化物相の格子定数は 1200 回の繰り返し処理により約 2.7% 増大している。また、1200 回の繰り返し処理の後では、水素を吸収した酸化物相の回折線は著しく幅広くなっており、しかもスプリットし始めていることから、その結果構造は立方晶ではないが、図中には便宜上立方晶の指数付けをしている。この結果から、酸化物の水素化物は β Ti の水素化物と同様に、室温で真空引き処理をしても水素を解離しないことが分かる。

IV. 考 察

1. 水素化特性

Fe-Ti-O 系水素吸蔵合金の初回の水素化特性に及ぼす粉末粒度、保存環境および保存期間の影響を検討したが、Fig.1~Fig.4 に示したように、それには粉末粒度が最も大きな影響を与えることが明らかになった。すなわち、-100 メッシュの試料においてはデシケータに保存していても保存期間の影響が顕著に現れるのに対して、数十メッシュより大きな試料においては蒸留水中に長期間保持した後でも容易に水素化した。

Fe-Ti-O 系水素吸蔵合金の初回の水素化に関するこれまでの研究⁽⁵⁾⁽⁷⁾⁻⁽⁹⁾において明らかにされていることは、合金を構成している FeTi 相、 β Ti 相および酸化物相の相境界が水素の侵入を容易にしていること、表面に出ている β Ti 相は厚い酸化皮膜に覆われているので表面からは水素化し難いが相境界から侵入してくる水素とは容易に反応して最初に水素化物になり、それに基づく体積膨張でき裂を発生すること、酸化物相はそのき裂の発生を容易にし、清浄な面の形成に寄与すること、などである。また、酸化物相も水素を吸収することが報告されている⁽¹¹⁾⁻⁽¹³⁾。本研究においても Fig.14 と Fig.15 に示したように酸化物相

Fig.14 Change in X-ray spectra of as-casted $\text{FeTi}_{1.15}\text{O}_{0.024}$ during hydrogen absorption-desorption cycles. The analyses were carried out after evacuating hydrogen gas at room temperature.

Fig.15 Change in X-ray spectra of annealed $\text{FeTi}_{1.15}\text{O}_{0.024}$ during hydriding-dehydriding cycles. The analyses were carried out after evacuating hydrogen gas at room temperature.

の水素吸収が認められたが、水素吸蔵・脱蔵の繰り返し数の増大とともに水素吸収量が增大していることから、室温における酸化物相中の水素の拡散係数は FeTi 相中のそれに比べて著しく小さいことが推測できる。また、室温での真空引き処理では酸化物相に吸収された水素の放出が認められなかったことから、酸化物相中の水素はかなり安定に存在していることが分かる。

本研究において明らかになったように、合金の粉末粒度が大きいほど耐環境性に優れているということは、表面に出ている相境界に耐環境性があるということ、言い換えれば、相境界からの水素の侵入のし易さは、空気にさらされても、あるいは水中に保持されても、ほとんど変化しないことを示唆している。したがって、粉末粒度の小さい試料には相境界が少ないために、保存環境および保存期間の影響を受け易いと考えられる。

2. 耐 久 性

耐久性試験用試料としては、鋳込んだままの FeTi_{1.15}-O_{0.024} とそれを均質化処理したものを使用した。両試料における主な相違としては、均質化処理をした試料の水素放出等温線には Fig.7 に示したようなプラトーが見られること、また Fig.14, Fig.15 および Table 1 から明らかなように、均質化処理をした試料においては鋳込んだままの試料に比較して、酸化物相に基づく X 線の回折線はより鋭く、FeTi 相の格子定数は僅かに小さいこと、などが挙げられる。しかし、Fig.9 に示したように水素吸蔵・脱蔵の繰り返しの伴う水素吸蔵量の変化の仕方には、両試料において大きな相違は認められず、繰り返し数の増大に伴い水素吸蔵量が徐々に減少している。その減少量は均質化処理をした試料の方が大きい、これは均質化処理をした試料中の FeTi 相の格子定数が鋳込んだままのものより小さいために、FeTi 相が水素化する際の体積変化がより大きく、発生する格子欠陥の量がより多いことに起因していると考えられる。この点に関しては以下にさらに考察する。

Fig.6 と Fig.10 および Fig.7 と Fig.11 の比較から明らかなように、1200 回の水素吸蔵・脱蔵を繰り返すと、鋳込んだままの試料および均質化処理をした試料の水素放出等温線の勾配が大きくなっており、その傾向は高水素濃度側ほど著しくなっている。純度の高い水素を使用しても認められるこのような現象は、Fe-Ti 系合金⁽⁵⁾⁽¹⁴⁾、La-Ni 系合金⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾ および Ti-Mn 系合金⁽¹⁷⁾ などについても報告されている。その機構としては、(1)水素の吸蔵・脱蔵を繰り返すと、合金中に転位などの格子欠陥が増殖し、合金が硬化するため不安定な高水素濃度側の水素化物が形成し難くなる⁽⁵⁾⁽¹⁴⁾、(2)使用する水素ガス中の微量不純物による被毒効果⁽¹⁵⁾⁽¹⁷⁾、(3)水素吸蔵合金は一般に金属間化合物が主体となっているが、その金属間化合物中の構成元素のうち水素化物を生成し易い元素とみの水素化物を生成することにより、金属間化合物が分解する⁽¹⁶⁾⁽¹⁸⁾、(4)金

属間化合物の規則度が低下する⁽¹⁷⁾、などが提案されている。本研究において得られた結果、すなわち、水素吸蔵・脱蔵を繰り返すと、Fig.11 に示すように γ 水素化物に基づくプラトーが認められなくなること、Fig.14 と Fig.15 に示したように FeTi 相に基づく X 線の回折線幅が大きくなること、(100)規則格子反射の相対強度は減少していないこと、Table 1 に示したように β 水素化物の生成熱はほとんど変化していないこと、などの結果を考慮に入れると、上記(1)の機構が起きていると考えられる。一方、Fig.8 に示したように、閉じた系において温度を変えることにより水素の吸蔵・脱蔵を繰り返した場合、水素吸蔵量の減少はほとんど認められなかったが、これは繰り返しごとの水素吸蔵時の最終圧力を 2.1 MPa と低く設定したために、水素化が十分でなかったことに起因していると考えられる。

V. 結 言

Fe-Ti-O 系水素吸蔵合金の初回の水素化特性に及ぼす粉末粒度、保存環境および保存期間の影響を検討した。また、水素吸蔵・脱蔵を繰り返す耐久性試験による合金の水素吸蔵量、PCT 曲線および X 線回折スペクトルの変化を検討した。得られた主な結果を以下に示す。

(1) 合金の粉末粒度が数十メッシュより大きい場合には、蒸留水中に長期間保持しても水素に対する活性を失わず、室温で容易に水素化した。一方、粉末粒度が 100 メッシュより小さい場合には、デシケータ中に保存していても時間とともに初回の水素化が困難になった。

(2) 初回の水素化には、粉末表面に出ている相境界から水素が侵入する機構が重要な役割をしており、その機構は耐環境性に優れていると結論した。

(3) 水素の吸蔵・脱蔵を繰り返すと、水素吸蔵量は徐々に減少し、FeTi 相に基づく X 線回折線幅は増大したが、これは転位の増大に伴う試料の硬化のために γ 水素化物が生成し難くなるためと結論した。

(4) 耐久性試験には、鋳込んだままの試料と均質化処理をした試料を用いて行ったが、両試料の耐久性には大きな相違が認められなかった。

(5) 合金中の酸化物相の室温における水素の吸収速度は FeTi 相のそれに比べて著しく遅かった。また、室温における真空引き処理によっては、水素を吸収した酸化物相からの水素の放出が認められなかった。

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. 2nd JIM Inst. Symp. on Hydrogen in Metals*, Suppl. to Trans JIM, Vol.21(1980), 329.
- (6) T.Matsumoto, M.Amano and Y.Sasaki: *J. Less-Common Metals*, **88**(1982), 443.
- (7) M.Amano, T.Hirata, T.Kimura and Y.Sasaki: Trans. JIM, **25**(1984), 657.
- (8) 天野宗幸, 佐々木靖男, 吉岡孝之: 日本金属学会誌, **45**(1981), 957.
- (9) Y.Sasaki and M.Amano: *Proc. Int. Sym. on Metal-Hydrogen Systems*, Miami Beach, FL, April 13-15, (1981), Pergamon, Oxford, (1982), p.551.
- (10) M.Amano, Y.Sasaki, R.Watanabe and M. Shibata: *J. Less-Common Metals*, **89**(1983), 513.
- (11) R.Heibl, E.Tuscher and H.Bittner: *Monatshefte für Chemie*, **110**(1979), 9.
- (12) T.Matsumoto and M.Amano: *Scripta Met.*, **15**(1981), 879.
- (13) G. S. Pande, M. A. Pick and R. L. Sabatini: *Scripta Met.*, **14**(1980), 899.
- (14) J.J.Reilly, J.R.Johnson, J.F.Lynch and F. Reidinger: *J. Less-Common Metals*, **89**(1983), 505.
- (15) G. D. Sandroock and P. D. Goodell: *J. Less-Common Metals*, **104**(1984), 159.
- (16) P. D. Goodell: *J. Less-Common Metals*, **99**(1984), 1.
- (17) T.Gamo, Y.Moriwaki, N.Yanagihara and T. Iwaki: *J. Less-Common Metals*, **89**(1983), 495.
- (18) R.L.Cohen, K.W.West and J.H.Wernick: *J. Less-Common Metals*, **73**(1980), 273.