研 究

熱処理による Ti-V-Cr 系合金の組織変化とプロチウム吸蔵特性

富永 幸夫^{★1}, 西村 真哉^{★1}, 松本 要^{★1}, 布田 健^{★1}, 田村 卓也^{★1},
栗岩 貴寛^{★1}, 亀川 厚則^{★2}, 岡田 益男^{★2}

^{★1} 東北大学大学院, 〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 02.

^{★2} 東北大学大学院工学研究科, 〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 02.

Effects of Heat-treatment on the Microstructures and Protium Absorption-Desorption Properties of Ti-V-Cr Alloys

Yukio Tominaga^{★1}, Shinya Nishimura^{★1}, Kaname Matsumoto^{★1}, Takeshi Fuda^{★1}, Takuya Tamura^{★1},
Takahiro Kuriwa^{★1}, Atsunori Kamegawa^{★2} and Masuo Okada^{★2}

^{★1} Graduate School, Tohoku University, 02 Aoba Aramaki Aoba-ku, Sendai 980-8579.

^{★2} Graduate School of Engineering, Tohoku University, 02 Aoba Aramaki Aoba-ku, Sendai 980-8579.

Received September 20, 1999

SYNOPSIS

Ti-V-Cr BCC solid solutions are known to absorb a high amount of protium. But, relations of their microstructures with their protium absorption-desorption properties are not systematically studied. The purpose of this study is to clarify the effects of V content and heat-treatment on the protium absorption-desorption properties of Ti-(0-35)at%V-Cr alloys.

Addition of V to Ti-Cr alloys was effective in forming a BCC phase. However, with decreasing V content, a Laves phase was formed and an effective protium capacity decreased.

Anealing at 1573 K was effective to flatten the plateau region and enlarge the effective protium capacity. A Ti-10V-55.4Cr alloy, which contained a Laves phase in the as-cast state, became a BCC single-phase after annealing over 1573K. Even though the alloy contains only 10 at%V, this heat-treated alloy showed an effective protium capacity of 2.5 mass%H.

KEY WORDS

effective protium capacity, plateau pressure, BCC phase, Laves phase, heat-treatment

1 緒 言

近年の目覚ましい携帯機器の発展に伴い、水素吸蔵合金を負極材料として用いているNi-MH電池は小型で高容量な二次電池として広く普及している。また一部では電気自動車のバッテリーとしても応用されている。一方で地球環境にやさしい水素エネルギーシステムが化石燃料の代替エネルギーの本命とされており、排気ガスを放出しないゼロエミッションカーの一つとして、水素を燃料とした燃料電池を搭載したFCEVがすでに実用化に近いところまで開発されている¹⁾。水素吸蔵合金は燃料としての水素を貯蔵しておくエネルギータンクとして車に搭載される可能性があり、軽量でかつ常温において可逆的に吸蔵放出できる有効プロチウム吸蔵量の大きな合金の開発が求められる。

水素は水素吸蔵合金内にプロチウム(水素原子)として貯蔵される。LaNi₅²⁾に代表される現用のMmNi₅系水素吸蔵合金は水素の吸放出の反応速度が速いものの約1.2mass%H程度しかプロチウムを有効に吸蔵放出することが出来ずより高容量化

が求められている。これに対しV³⁾やTi-V⁴⁾などのBCC固溶体は約3.8mass%Hものプロチウムを吸蔵することが知られているが、常温常圧においてはその約半分しか取り出して利用することが出来ないため、吸蔵量は大きいものの実用化には至っていない。

近年、射場ら⁵⁾により、Ti-40at%V-35at%Cr合金が大きな有効プロチウム吸蔵量を有することが報告された。この合金は従来BCC合金における難点の一つとされていた活性化特性に優れ、反応速度も改善されている。しかしながら本系合金における合金組成とくにV含有量とプロチウム吸蔵特性の関係については不明な点が多い。

本系合金はV含有量が多いほどそのプロチウム吸蔵特性は純Vの特性に近づき、プラトー部が平坦化するものの活性化特性、反応速度が劣ることが分かっている。またVは非常に高価な金属であるため合金内のV含有量をなるべく抑えることは意義がある。そこで本研究では合金組成としてV含有量を35at%以下とし、V含有量による組織とプロチウム吸蔵特

性的変化を調査して組成の最適化を図ると共に、熱処理による組織変化とプロチウム吸蔵特性の関係を調査し、V含有量を極力抑えた高容量なTi-V-Cr系プロチウム吸蔵合金を開発することを目的とする。

2 試料および実験方法

Ar雰囲気下アーク溶解により原料を溶解しingotを作製した。原料の純度はそれぞれTi>99.6at%, V>99.9at%, Cr>99.99at%である。なお、試料の均質化を図るために溶解凝固後にingotを反転して再び溶解するという過程を4回繰り返す、直径約20mmの円盤状のingot約12gを作製した。

熱処理を施す場合、約1.5gの試料片を透明石英管内に装填し、油回転ポンプにて1時間以上真空排気後、封入した試料を目的の温度(900~1400°C)まで400°C/minで昇温し、1min保持後水冷した。

相の同定はX線回折法(理学製RINT2000System)を用い、研磨した試料表面を直接X線回折に供する方法を用いて行った。X線にはCu-K α 線(波長 $\lambda=0.154056\text{nm}$)を用いた。また、組織観察にはSEM(日立製S-530)を用いた。

圧力-組成等温線(PCT曲線)の測定は、試料を装填した反応容器を40°Cに保った恒温槽内に設置しジーベルツ装置(鈴木商館製)を用いて行った。試料を装填した反応容器内を油回転ポンプにより2h以上真空排気を行い、最大印加圧力10MPaとして第1サイクル目のPCT吸放出曲線を測定した。その後これらを繰り返すことでPCT曲線を測定し、本論文ではいずれの試料も第3サイクル目のPCT曲線を評価した。なお、本系合金は反応容器内に水素を導入すると間もなく吸蔵し始めるため特別な活性化処理を必要としないと判断し、第1,2サイクル目の測定自体を活性化処理として代用した。また第1サイクル目におけるプロチウム化の初期段階において極低い圧力に平衡圧を有する安定な水素化合物を形成してしまうため、本研究で用いたジーベルツ装置に付随する油回転ポンプの性能では、40°Cにおいては第1サイクル目に吸蔵した合金中のプロチウムを全て放出させることが出来ない。したがって第2サイクル目以降は合金中にプロチウムが残ったまま測定圧力範囲内(0.01~10MPa)にある通常利用可能な高圧側のプラトー領域を測定したものであり、合金自体が有する絶対プロチウム吸蔵量とは異なる。そこで本研究では40°Cにおいて本測定装置で容易に吸放出できるプロチウム量を有効プロチウム吸蔵量と定義しこれを評価した。

3 実験結果および考察

3.1 V含有量による組織およびプロチウム吸蔵特性の変化

プロチウム吸蔵特性は合金の結晶構造に強く依存するため、まずは合金組成と出現相について調査した。Fig.1にV含有量によるas-cast状態における出現相の変化を示すX線回折図を示す。Ti/Cr=5/8としV含有量を0~35at%とした。V含有量が10at%未満ではC14Laves相が出現しているが、V含有量が増加するに従いBCC相が形成され、15at%以上Vを含む合金

はほぼBCC相単相である。V-Ti, V-Crの二元系においては広い温度範囲においてBCC固溶体を形成することがこれらの二元系状態図に示されており、VはBCC相形成傾向の強い元素であるため、Ti-Cr合金へのVの添加はBCC相の形成に有効であることが分かる。

V含有量による組織の違いを示すために、X線回折よりLaves相であった5at%Vの合金およびBCC相であった35at%Vの合金のSEMによる組織写真をそれぞれFig.2の(a), (b)に示す。V含有量が少なくLaves相から成る(a)の5at%Vの合金は粒径の小さい針状の組織であるのに対し、V含有量が多くなりBCC相から成る(b)の35at%Vの合金ではBCC相の粗大な結晶粒が観察される。V含有量により結晶構造が異なると組織形態も大きく異なっていた。なお、EDXによる組成分析の結果より、暗く見える第二相はTi濃度が高い相であることが分かっている。

BCC構造をとるような組成範囲において本系合金は、Ti量の増加に伴い格子定数は増加し、一方、Cr量の増加に伴い格子定数は減少する。これは原子半径がTi>V>Crであるためであり、これらの固溶体では中でも一番原子半径の大きいTiの割合が多くなるほど格子定数は増加することになる。一般に格子定数が大きいほどプラトー圧は低下することは知られている。したがってTi/Cr比を変化させることによって格子定数を調整し目的に応じてプラトー圧を制御することが可能である。著者らのこれまでの研究⁷⁾よりTi/Cr=5/8のBCC合金は40°Cにてプロチウム放出時のプラトー圧が常圧付近(約0.2MPa)にあることが分かっている。Fig.3は上記合金のPCT放出曲線である。本研究における測定圧力範囲(0.01~10MPa)においては、Laves相を主相とするV含有量が0と5at%Vの合金は約1.2mass%H程度しかプロチウムを吸放出していない。しかしながら、V含有量が増加しBCC相が形成されるように

Fig.1 XRD patterns of Ti-xV-Cr (Ti/Cr=5/8) (x=0~35 at%) as-cast alloys.

なると吸蔵量は増加し、約2.4mass%Hのプロチウムを吸放出している。TiCr₂-Laves相合金は40°Cにおいては非常に高いプラトー圧を示すことが知られており、低温での測定報告⁹⁾が成されている。本研究でもLaves相を主相とするV含有量が0と5at%Vの合金は40°Cにおいて10MPaよりも高い圧力にプラトー領域があるため、プラトーが観察できなかったものと考えられる。このプラトーを観察するには、より低温で測定を行いプラトー圧を低下させる必要がある。

以上より15at%以上Vを含有する合金はBCC相から成り大きな有効プロチウム吸蔵量を有するが、V含有量が少なくなるほどプラトー圧の高いTiCr₂-Laves相が出現し40°Cにおける有効プロチウム吸蔵量は低下することが分かった。したがって高容量な合金を得るにはBCC相が単相で得られるような組成範囲を検討することが重要であると判断される。

3.2 熱処理した合金の組織およびプロチウム吸蔵特性

著者らのこれまでの研究⁷⁾より、Ti-35V-40Cr合金に対し熱処理条件を検討した結果、1300°Cにて1min保持したのち水冷することが有効プロチウム吸蔵量の増加に最適な熱処理条件であった。また過度な熱処理は吸蔵量を低下させることが分かっているため、本研究における熱処理では所定の温度での保持時間を1minとした。

Fig.4に1300°Cで1min熱処理したTi-(0~35)V-Cr(Ti/Cr=5/8)合金のPCT放出曲線を示す。Fig.3のas-cast合金のPCT曲線

に比べ、Fig.4に示す熱処理後の合金ではプラトー部の平坦化が見られる。これは高温に加熱したことにより各原子の拡散が進み、合金内の組成の均質化が進行したためと考えられる。プラトー部が平坦化したぶん有効プロチウム吸蔵量は増加し、約2.5mass%Hを示している。また10at%VであるTi-10V-55.4Cr合金はFig.3に示すas-castの状態ではラーベス相とBCC相の混相であり有効プロチウム吸蔵量は1.8mass%H程度であったが、Fig.4に示すように熱処理後はよりVが多い合金に似たPCT曲線を示すようになり、有効プロチウム吸蔵量が大幅に増加している。

Fig.4よりV含有量が少ない合金では1300°Cにて熱処理を施すことにより吸蔵量を増加させることができることが分かった。そこで続いては熱処理により吸蔵量が大幅に増加した上述のTi-10V-55.4Cr合金に対する熱処理温度の影響につい

Fig.3 PCT curves (desorption process) of Ti-xV-Cr (Ti/Cr=5/8) (x=0~35 at%) as-cast alloys.

Fig.4 PCT curves (desorption process) of Ti-xV-Cr (Ti/Cr=5/8) (x=0~35 at%) alloys after annealing at 1300°C for 1 min.

Fig.2 SEM micrographs of (a) Ti-5V-58.5Cr alloy and (b) Ti-35V-40Cr alloy.

て調査した。Fig.5に900~1400°Cで1min熱処理したTi-10V-55.4Cr合金のX線回折図を示す。as-cast状態ではBCC相とC15Laves相からの回折ピークが確認されるが、熱処理後は結晶構造に変化が見られる。1100°C以下の温度で熱処理した合金は正方晶のC15Laves相単相から成ることが分かる。1200°Cで熱処理した合金はBCC相とC15Laves相の二相から成っておりas-cast材と同様の混相である。さらに高温の1300°C以上の温度で熱処理した合金はBCC相単相から成ることが分かる。これよりBCC相は高温で安定な相であり、1300°C以上の温度で熱処理することがBCC構造を得るのに有効であることが分かった。Fig.6に示すTiCr₂-V擬二元系状態図⁹⁾より、Vを10at%含む組成においては約1300°C以上でBCC相が安定相として存在する。したがって本研究で設定した1300°C以上での

Fig.5 XRD patterns of Ti-10V-55.4Cr alloys in the as-cast state and after annealing at 900–1400°C for 1 min.

Fig.6 Pseudobinary phase diagram of TiCr₂-V system⁹⁾.

熱処理がBCC相を形成させるのに有効な手法であることが分かる。

Fig.7に各温度で熱処理したTi-10V-55.4Cr合金のPCT放出曲線を示す。熱処理によりLaves相となった1100°C以下の温度で熱処理した合金は、as-cast状態の時よりも有効プロチウム吸蔵量が小さくなっている。これに対しBCC相からなる1300°C以上の温度で熱処理した合金は有効プロチウム吸蔵量が大幅に増加し約2.5mass%Hを示している。

以上よりV含有量が少なくas-cast状態ではBCC相の割合が少ない合金であっても、1300°C以上の温度でannealしたのち急冷することにより高温で安定なBCC相が室温まで凍結し、よりV含有量が多い合金と同じような大きな有効プロチウム吸蔵量を有するようになることが判明した。高価なVの使用量を極力抑えた合金でも熱処理条件を最適化することで従来報告されているV基合金に優れる有効プロチウム吸蔵量を有する合金を作製することができると言える。

4 まとめ

本研究によりTi-(0~35)at%V-Cr(Ti/Cr=5/8)のような合金組成範囲について、V含有量による組織とプロチウム吸蔵特性の関係および熱処理による影響を調査した結果、以下に示す知見を得た。

- (1) V含有量が多いほどBCC固溶体が形成されやすいことが分かった。TiとCrの原子数比を5/8と固定しV量を変化させた合金では、as-cast状態ではVを15at%以上含有する合金はBCC相単相から成り約2.4mass%Hの有効プロチウム吸蔵量を示すが、10at%未満では針状のLaves相が出現し有効プロチウム吸蔵量は低下した。
- (2) 1300°Cにて1min保持したのち水冷した合金のPCT曲線は、as-cast状態のものに比べてプラトー部が平坦化し有効プロチウム吸蔵量は増加した。

Fig.7 PCT curves (desorption process) of Ti-10V-55.4Cr alloys in the as-cast state and after annealing at 900–1400°C for 1 min.

- (3) Vを10at%しか含有しないTi-10V-55.4Cr合金であっても、1300°C以上で熱処理を施すことによりBCC相単相となり約2.5mass%Hの有効プロチウム吸蔵量を示した。

謝 辞

本研究の一部は文部省科学研究費補助金特定領域研究「サブリノ格子物質におけるプロチウム新機能」の援助により行われたことを付記し、謝意を表します。

文 献

- 1) 河津成之: "トヨタの開発する燃料電池自動車", OHM, 7(1999)28-33.
- 2) M.Okada, T.Kuriwa, T.Tamura, H.Takamura and H.Nakamura: "Crystal Structure and Hydrogen Absorption Properties of $\text{La}(\text{Ni}, \text{M})_x$ ($x=3-5$) Melt-Spun Ribbons", Proceeding of the 3rd Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, 1(1998)619-624.

- 3) J.J.Reilly and R.H.Wiswall: "The Higher Hydrides of Vanadium and Niobium", Inorg. Chem., 9(1970)1678-1682.
- 4) S.Ono, K.Nomura and Y.Ikeda: "The Reaction of Hydrogen with Alloys of Vanadium and Titanium", J. Less-Common Met., 72(1980)159-165.
- 5) E.Akiba and H.Iba: "Hydrogen Absorption by Laves phase related BCC solid solution", Intermetallics, 6(1998)461-470.
- 6) 射場秀紀: "ラーベス相に関連するBCC合金の組織と水素吸蔵特性", 東北大学博士論文, (1997).
- 7) Y.Tominaga, S.Nishimura, T.Amemiya, T.Fuda, T.Tamura, T.Kuriwa, A.Kamegawa and M.Okada: "Protium Absorption-Desorption Properties of Ti-V-Cr Alloys", Mater. Trans., JIM, 40(1999) in press.
- 8) J.R.Johnson and J.J.Reilly: "Reaction of Hydrogen with the Low-Temperature Form (C15) of TiCr_2 ", Inorg. Chem., 17(1978)3103-3108.
- 9) M.Enomoto: Journal of Phase Equilibria, 13(1992)198.