HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	鉄-チタン系水素貯蔵合金の微粉化と防止法
Author(s)	諸住, 高; 水野, 忠彦; 佐藤, 典明; 田淵, 俊也
Citation	北海道大學工學部研究報告, 122, 61-72
Issue Date	1984-07-31
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/41883
Type	bulletin (article)
File Information	122_61-72.pdf

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北海道大学工学部研究報告
第122号（昭和59年）

Bulletin of the Faculty of Engineering,
Hokkaido University, No. 122 (1984)

鉄－チタン系水素貯蔵合金の微粉化と防止法

諸住　高　水野忠彦
佐藤典明　田淵俊也

（昭和59年3月31日受理）

Pulverizing and Its Prevention of Hydrogen-storage Iron-titanium Alloy

Takashi MOROZUMI, Tadahiko MIZUNO,
Noriaki SATO and Toshiya TABUCHI

(Received March 31, 1984)

Abstract

A study was presented on the pulverizing behaviors of nonstoichiometric iron-titanium alloy, in which hydrogen was repeatedly absorbed and desorbed. The characterization was made as a function of absorption-desorption cycle by measuring various physical and chemical properties: the hydrogen absorption rate and isotherm, the BET area, the particle size distribution, the X-ray diffraction and the Mössbauer spectrum. From the results of these measurements, it was concluded that major changes occurred in micro-structures of alloy within fifty cycles of the initial absorption and desorption of hydrogen. Scanning electron-microscopic observation revealed, however, a delayed fragmentation due to the bond remaining on the tips of cleavages in alloy particles. Zinc coating was not quite inhibitive for the destruction of microstructure, but it effectively prevented the fragmentation. The effect was explained by assuming a capsulation of pulverized alloy with an envelope of zinc film.

1. 緒　　言

鉄－チタン合金は廉価で安全であり，水素貯蔵材料として有利である反面，低い初期活性と使用中の微粉化が欠点とされて来た。非量論組成の材料の開発によって前者の問題は解決されたが,[1] 微粉化の問題は依然として残っている。微粉化は貯蔵性能を劣化し，水素貯蔵システムに種々の障害を起こすので，実用上どうしても解決の必要がある。水素吸脱の繰返しによる貯蔵材の劣化は，Reilly[2] によって早くから指摘されており，Amano ら[3] はX線回折の結果に基づき格子ひずみの生成を論じている。さらに，磁気測定[4] あるいはMössbauer 分光測定[5] によりFe クラスタの生成が指摘されており，単なる外観上の微粉化のみならず，微視構造の変化を伴う可能性が示唆されているし，水素中不純物の蓄積も無視できない。

この研究においては，Fe-Ti 系水素貯蔵合金の微粉化過程を BET 表面積測定，粒度分析，X 線

共通講座（原子力）原子炉材料学講座

回折，Mössbauer 分光測定と水素吸脱特性測定の諸方法によって追跡し，この過程の詳細を明らかにするとともに，Zn 被覆による防止対策の効果を検討することを目的としている。

2. 実 験 方 法

2. 1 試料の調製

非量論組成 $Fe\ Ti_{1.1}$ の試料を用いたが，純度 99.6%のスポンジチタンと 99.9%の電解鉄を所定の割合で混合し，アルゴンアーク溶解，凝固を 3 回繰返して均質化する方法によって調製した。1 回の溶解量は 30 ないし 40 g 程度とし，測定上の必要に応じ，鉄製乳鉢を用いて所要の大きさに粉砕，ふるい分けにより粒度を揃えたものを実験に使用した。

Zn 被覆を行う場合には，粒度を揃えた合金試料に所定量の Zn 粉末（試薬 1 級）を混合し，アルミニウム箔に包み真空加熱炉中で，10^{-1}～10^{-2} Pa，823 K，1.8 ks 加熱処理した。合金の粒度によって相異するが，この処理によって 20～50%の添加 Zn は合金表面に付着し，水素吸脱を繰返した後にもその大部分が脱落せず残留することが他の実験によって確められている。

初期活性化が必要となる場合には，試料を反応容器に収容してから真空排気し，室温で 3 MPa の水素を送入，100 ks 接触させ，水素と金属の原子比（(H/M) 比）がほぼ 1 となるまで水素吸収させる処理を行った。

2. 2 水素吸脱特性と BET 表面積の測定

これらの諸測定には Fig. 1 に示す実験装置を使用した。この装置は SUS 316 型ステンレス鋼製の反応容器（内容積 20 cm^3）と配管（外径 0.6 cm，内径 0.4 cm），ベローバルブ，4 ウエイ電動バルブおよびひずみゲージ式圧力変換器（測定レンジ 0～0.2 MPa および 0～10 MPa）によって構成されている。反応容器は恒温水槽に浸漬してあり，±0.5℃の精度で温度を一定に保った。水素吸脱を繰返して行うには，電子式タイマによって電動バルブを駆動し反応容器内の水素圧を 3 MPa と 0.1 MPa（大気圧）の間で交互に変化させる方法によった。各圧力における保持時間はそれぞれ 1 ks としたが，この時間は吸収と放出ともに平衡量の 98%を完了するのに十分なものであった。

水素吸収速度の測定は，測定系を真空排気としてから所定圧力の水素を手早く充満して水素の

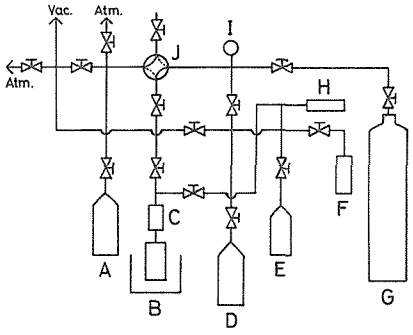

Fig. 1 Experimental apparatus: A, D and E, gas cylinder; B, reactor vessel; C, sintered stainless steel filter; F and H, pressure transducer; G, hydrogen gas bomb; I, pressure gauge; J, 4-way valve.

供給バルブを閉じ，その後の圧力変化を追跡し，系の体積を知って吸収量を求める方法によった。吸収の平衡特性は測定系への水素導入を小刻み階段状に行い，それぞれ，系の圧力が定常になるのを待って吸収量を決定し，積算吸収量と平衡圧の関係をプロットして等温線を得た。放出の平衡特性は小刻みに水素を系から排出しながら，吸収とは逆方向に同様な操作によって求めた。

BET 表面積は水素吸収実験装置をそのまま使用して測定した。反応容器を 100℃に加熱して真空排気を 3 ks 行って水素放出させ，次いで液体窒素温度に冷却して窒素ガスを小刻みに導入しながら，上述の水素吸収の平衡特性測定の同様な操作によって吸着量と平衡圧の関係を求め，BET 解析によって表面積の値を決定した。

2. 3　粒度分布測定

水素放出させてから反応容器から取出し，60，100，200，300，400 および 500 メッシュの 6 段重ねのふるいに試料を入れ，200 s 振とう，各ふるい上に残留する試料粉末を秤量し，粒度分布を決定した。

2. 4　X 線 回 折

グラファイト・モノクロメータによって単色化した Cu K α 線を線源として主要ピークを中心に測定し，回折ピークの半値幅から Scherrer 式により粒子径を決定した。

2. 5　Mössbauer 分光測定

試料に含まれる鉄の結合状態をしらべるため，Mössbauer 吸収スペクトルを測定した。試料のマウント量は合金としてやく 20 mg/cm^2 自己しゃへい効果の影響が無視できるものとした。線源にはパラジウムマトリックスに分散した ^{57}Co からの 14.4 keV γ 線を使用した。観測した吸収ピークは四極子分裂と磁気分裂をともに伴わない単一のピークであったので，[5] ピーク強度，半値幅と異性体シフトを対象にして検討した。

3. 実 験 結 果

3. 1　試料の外観

走査型電子顕微鏡により，水素吸脱による試料の微粉化の様子を明りょうに観察できた。Fig. 2 は水素吸収前の試料のへき開面の外観であるが，非量論組成の特徴として球形の小粒子を連ねた

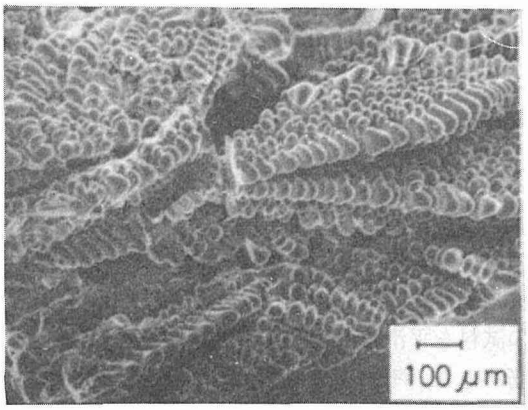

Fig. 2　Scanning electron microphotograph of cleaved surface of Fe $Ti_{1.1}$ specimen.

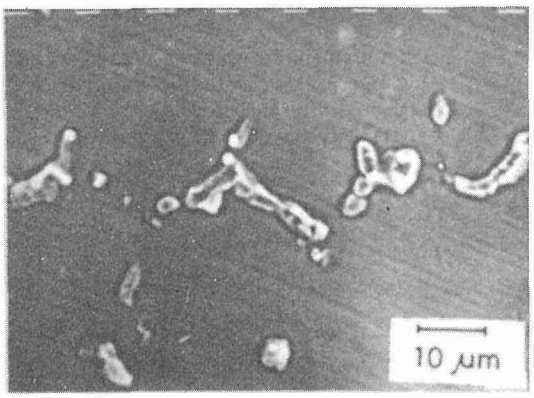

Fig. 3　Back-scattered electron image of polished surface.

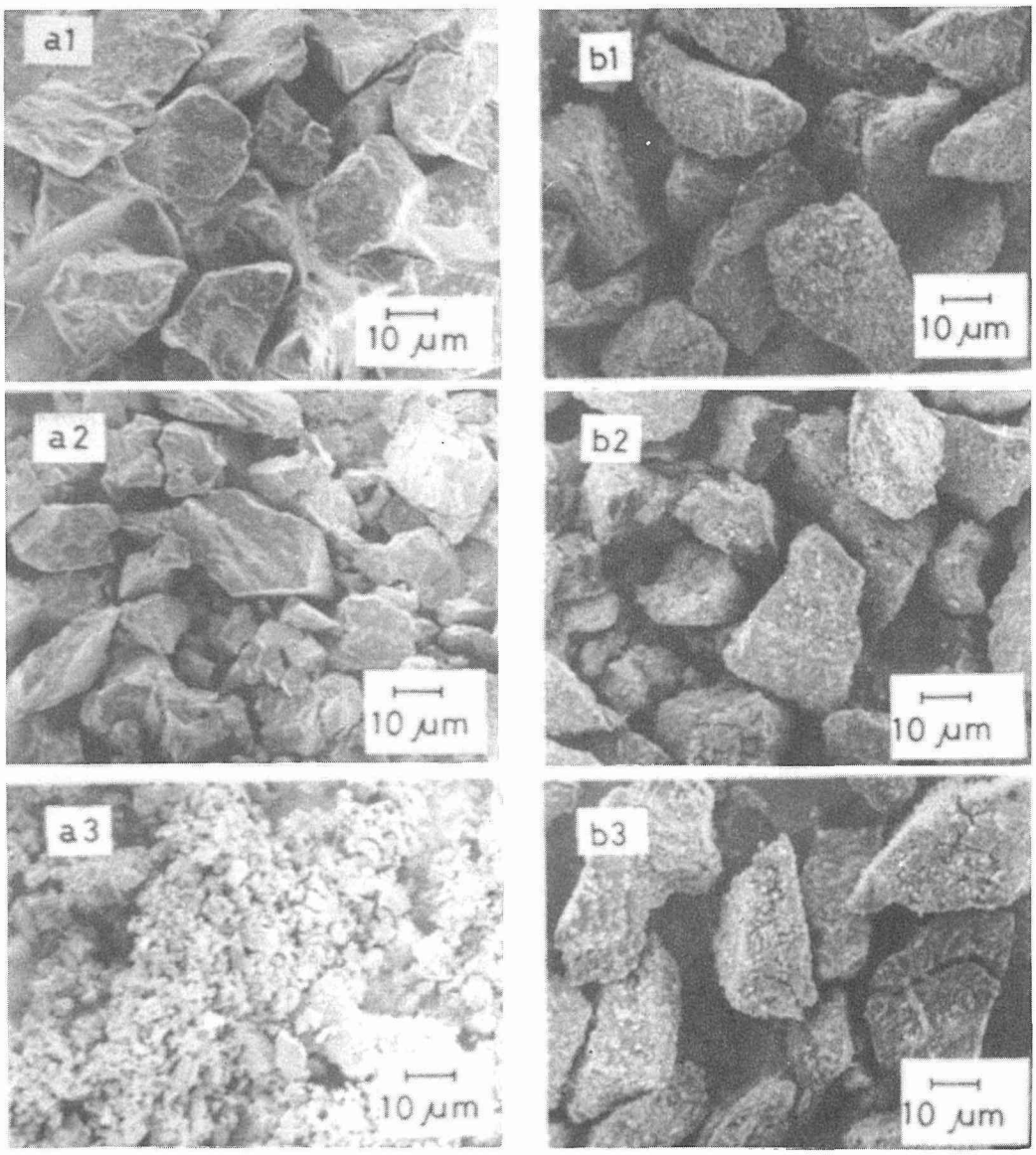

Fig. 4 Photographic presentation of pulverizing specimen by repeated absorption-desorption of hydrogen: al, uncoated before hydrogen absorption; a2, uncoated after 50 cycles; a3 uncoated after 1,000 cycles; bl, Zn-coated before hydrogen absorption; b2, Zn-coated after 50 cycles; b3, Zn-coated after 1,000 cycles.

デンドライド組織となっている。個々の球状小粒子表面を拡大してみると，輪状のしま模様が存在する場合が多く，小粒子の成長のこん跡としてステップ構造を示している。このようなデンドライド構造は量論組成の Fe Ti 合金には全く見られず，非量論組成合金の初期活性化の容易さと関係あるものと推測している。Fig. 3 は水素化前の試料を平滑に研摩して反射電子像を撮影したものである。球形小粒子の境に当るところに白い筋があり，その近辺に黒色の部分がこれに接して見える。白色の部分は母材よりも Ti 含量が多く，黒色部分は Fe 含有量が多いところに当り，小粒子表面での偏析を示している。

水素吸収を一回でも行わせると，Fig. 2 に示した吸収前の形状は著しく崩れ，とくに小粒子の境界が割れ，また粒子内にも多数の亀裂の発生が見られるようになる。亀裂の深さは不同であり，これが粒子を貫通することによって分割して微粉化が進むことが容易に推測できる。逆に，亀裂の先端の一部でも連結しているうちは，試料表面積が増大しても外形としての粉化がそれほど進行しないこととなる。外観と諸測定結果にみるずれが起こりうることも理解できる。Fig. 4 のなかの a 1 から a 3 の写真は，80 と 120 メッシュの間の試料について水素吸脱を繰返し，微粉化が進行する様子を示している。微粉化が明りょうに起こっていることがわかる。

3. 2 水素吸脱特性の変化

Fig. 5は水素吸脱のサイクル数をパラメータとして，323 K における水素吸収と放出の平衡特性の測定結果を示している。水素吸収し始めの新鮮な試料の場合には，α 相（Fe TiH，立方晶）と

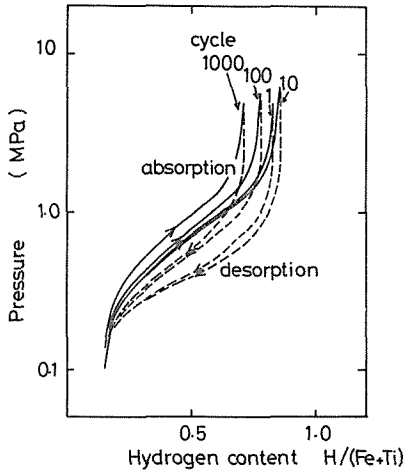

Fig. 5 Hydrogen absorption and desorption isotherms as a function of adsorption-desorption cycle.

β 相（Fe $TiH_{1.04\sim1.22}$，正方晶）の混合領域と，β 相と γ 相（Fe $TiH_{1.7\sim2.0}$，立方晶）の混合領域に相当する 2 段のプラトーに分れて観測される。この両プラトーの区別は水素吸脱の繰返しによって次第に不明りょうとなり，連続した 1 本のなだらかなプラトーに変る。水素貯蔵容量は最初の 10 サイクル程度までは増大して，活性化の効果を示しているが，それ以上のサイクル数では逆に減少し，貯蔵性能の劣化傾向を示す。ここで，水素貯蔵容量は低圧と高圧における平衡圧の急な立ち上り部分の(H/M)比の差から求めることができる。便宜的に，これを 0.1 と 2 MPa における(H/M)比の差として求めてみると，Fig. 6 に示すようになる。これによると，最初の 10 サイクルには初期に比べ 15%増大し，以後は減少に転じ，200 サイクルまでには初期値の 20%程度の値となる。このような変化は若いサイクルにおいて顕著であって，サイクル数が大きくなるにつれて緩やかになる。

Fig. 7 は種々のサイクルにおける水素圧 1 MPa に対する水素吸収量の時間変化を示している。このような水素吸収曲線の時間零における接線，もしくは平均傾斜から初期吸収速度を求め，そのサイクル数による変化も Fig. 6 に併示してある。この変化も水素貯蔵容量のそれと同様の傾向にあることがわかる。

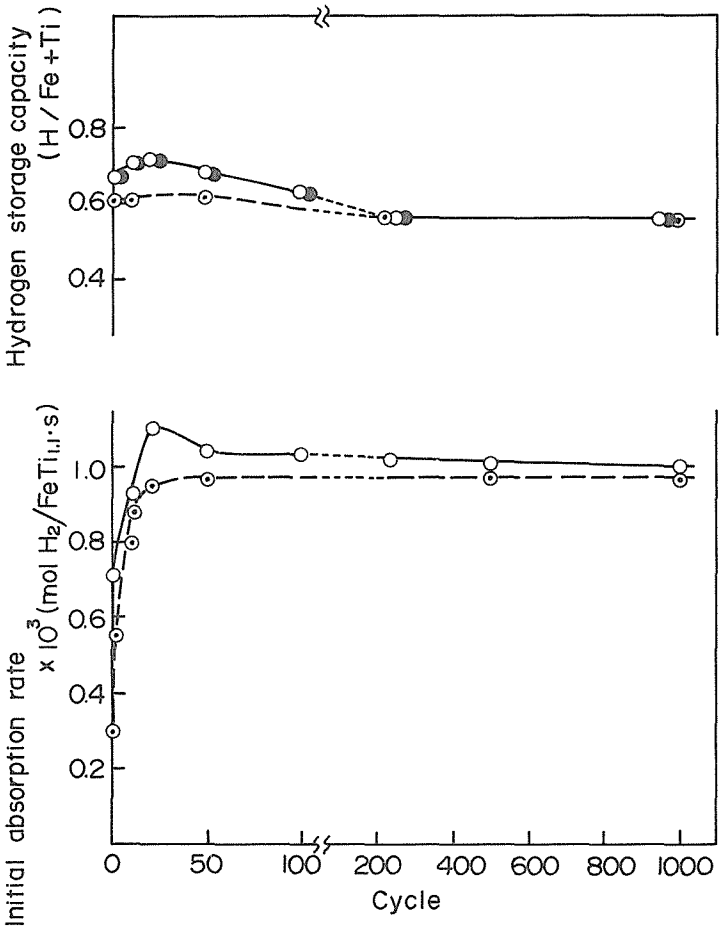

Fig. 6 Hydrogen storage capacity and initial absorption rate as a function of absorption-desorption cycle. ○ absorption, ● desorption in uncoated specimen, ⊙ absorption in Zn-coated specimen.

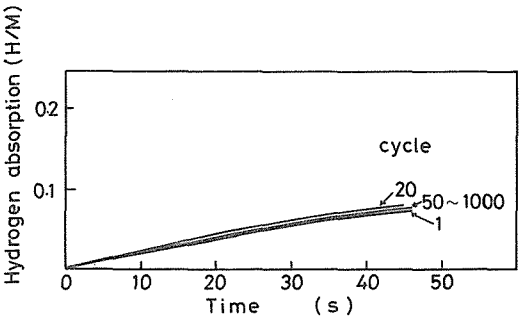

Fig. 7 Hydrogen absorption curves: temperature 323K, hydrogen pressure 1MPa.

Table 1 Results of sieve analysis (unit; weight fraction)

No. of cycle / Mesh	1	10	100	1000
<60	0	0	0	0
60 / 100	0.08	0.02	0	0
100 / 200	0.20	0.12	0.01	0
200 / 300	0.25	0.20	0.07	0.02
300 / 400	0.26	0.32	0.29	0.17
400 / 500	0.14	0.30	0.36	0.50
500<	0.08	0.04	0.28	0.31
total	1.00	1.00	1.00	1.00

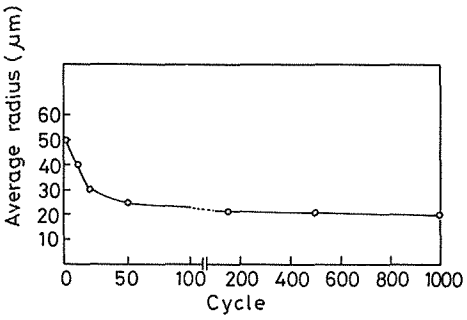

Fig. 8 Average radius of pulverized specimen as a function of absorption-desorption cycle.

3. 3 粒度分布

16 以下 28 以上のメッシュに粒度を揃えた試料を使って水素吸脱による粒度分布変化を調べて，表に示すような結果を得た。上下のメッシュの目の大きさを平均して，それぞれのふるい上の試料の平均径とみなし，重量百分率が最大となるその平均径を吸脱サイクルの関数として示した結果が Fig. 8である。これによっても，微粉化が比較的若いサイクル数において起こることがわかる。

3. 4 BET 表面積

Fig. 9 には種々のサイクル数の水素吸脱後，水素を排出して測定した BET 表面積を示している。また，比較として BET 測定前に空気にばく露した場合の測定値も併記してある。空気にばく露しない場合には 10～20 サイクル付近までは増大し，極大に達し，その後，漸減し定常値に近づく。空気にさらした試料においては未ばく露の試料よりも，若いサイクルにおける測定値が低めであり，極大現象が見られず，挙動がかなり相異しているが，サイクル数の高いところの測定値の差はなく，ほとんど定常値は一致している。

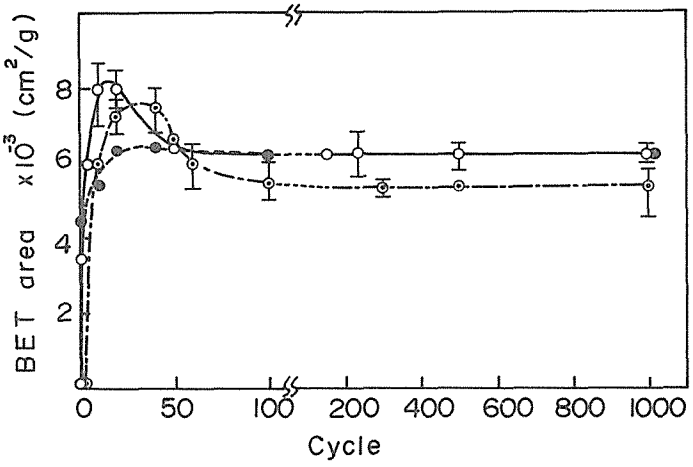

Fig. 9 BET surface area: ○ uncontaminated, ● contaminated with air; ⊙ Zn-coated.

粉砕度が異なる試料を出発物質に使用すると，水素吸収前の BET 表面積は当然異なり，粒度の小さなものほど表面積は大である。しかし，一たん水素を吸収すると表面積はいずれの場合も急

増するとともに，ほとんど出発試料の粒度に関係しない値をとるようになる。亀裂によって生ずる内表面があまり変らないためと推測する。

3. 5 X線回折

X線回折によって得た回折ピークから求めた格子定数とScherrer式による粒径をFig. 10に示す。これによると，格子定数はほとんど変化していないのにたいし，粒径のほうは最初のサイクルのほうでかなり減少することがわかる。後者は各方位とも50サイクルまでに25%程度減少して

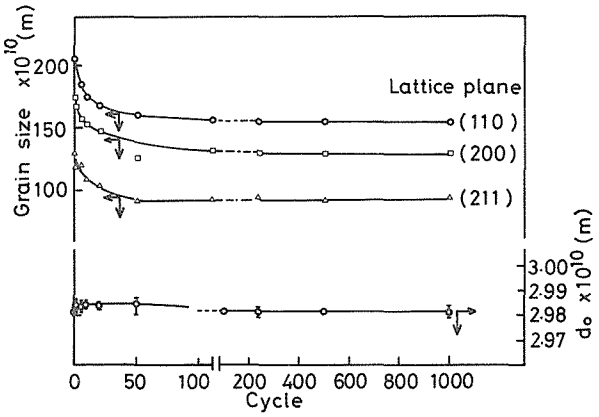

Fig. 10 Scherrer grain size as a function of absorption-desorption cycle.

いる。水素の吸脱の間にいったん膨張した格子は元の値に戻るが，粒子内部のミクロ構造においても引裂き作用が働いて，水素放出後にも回復しえない変形を残すことを示唆している。

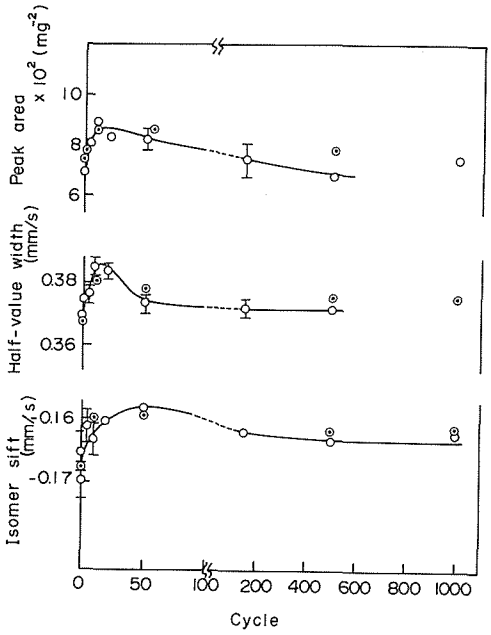

Fig. 11 Mössbauer spectroscopic parameters. ○ uncoated, ⊙ Zn-coated.

3. 6 Mössbauer 吸収スペクトル

Mössbauer 吸収スペクトルは脱水素した試料についてのみ測定したので，Swartzendruber ら[6]が報告した α，β および γ 相に帰属する 3 種類の吸収ピークは観測せず，単一の α 相に相当するピークのものを得た。Bläsius らは量論組成の Fe Ti 合金について水素吸脱後に α-Fe に帰属する磁気分裂スペクトルの生成を認めているが，[5] 著者らの非量論組成の合金については全くこの種の磁気分裂スペクトルは観測されなかった。しかし，単一ピークについてピーク強度，半値幅と異性体シフトが水素吸脱の繰返しによって，やや複雑な変化を示した(Fig. 11)。ピーク強度は最初の水素吸収によって一度減少してから反転して 10 サイクルまでは増大，さらにサイクル数が増すとやや減少しながら定常値となる。半値幅は最初増大，極大に達してから減少し定常値となる。異性体シフトは最初負方向に移動してから，吸脱の繰返しによって正方向に戻るが，50 サイクル以後は再び負方向に移る。これらの変化はいずれもあまり大きなものでなく，ほぼ 50 サイクルまでに起こり，それ以後の変化は極めて緩漫なものとなる。

4. 測定結果についての考察

前述のように，水素化によって立方晶から正方晶を経て再び立方晶に変態し，結晶格子の膨張が起こる。水素化は合金表面から内部に向って起こるので水素濃度分布を生じ，格子膨張の差による応力により，ぜい化した水素化層を破壊する。微粉化は貯蔵合金の活性化に真接かかわる現象であり，その意味で不可避のものであるとも言える。前章に述べた諸測定の結果を総合すれば，貯蔵合金は水素吸脱によって外観に明りょうに現われる粉化が起こるとともに，微視的にも諸測定の結果に反映する構造変化を生じていることがわかる。それぞれの測定項目によって対象構造の階層が異なるので，吸脱サイクル数の影響範囲は必ずしも一致していないが，大部分の測定はいずれも水素吸脱の繰返しによって貯蔵合金の微粉化，言いかえれば組織の微細化が進行する事実を一致して示している。微視的な構造変化は最初の数 10 サイクルに大部分完了しているが，実用上問題となる粉末の飛散，それに伴う貯蔵システム配管などの閉塞などの障害は，顕微鏡下に直接観察される外観上の微粉化が重要となるので，実害を生ずるサイクル数とは必ずしも一致しない点に留意する必要があろう。ふるい分けによる粒度分布測定の結果は後者の巨視的な微粉化効果の一指標であることは言うまでもない。

BET 表面積測定の結果は，水素吸収前の試料についてみれば，合金粒子を立方体と仮定して計算した表面積値と比較して，粗度係数が 2.8～10 となることを示している。比較的，外観とよく一致するものと言える。しかし，一たん水素を吸収すると，外観上それほど大きな粒子の崩壊を伴わないにもかかわらず，BET 表面積値は著しく増大する。たとえば，80/120 メッシュに粉砕した試料の場合，水素吸収後には約 40 倍 BET 表面積が増大する。前述したように，これは粒子内に多数の貫通しない亀裂を生じて，内表面を著しく増大した結果であることが，電子顕微鏡観察に基づいて指摘できる。空気ばく露による BET 表面値の変化は，水素吸脱サイクルの初期に進行を続ける亀裂の存在の証拠として考えることができる。空気ばく露による表面積の減少は合金粒子表面の酸化または汚染による有効吸着表面の減少ともみることができるが，それよりも可能性ある解釈は，水素の酸化によって生ずる水分が亀裂先端の極く微細な部分に毛管凝縮して，この部分の表面を閉塞するという考え方である。亀裂が十分に発達してこのような微細構造が融合，消滅することによって BET 表面積が減少するかも知れないので，極大現象や空気ばく露効果を説明でき，これが比較的若いサイクル数で起こる理由もわかる。

X 線回折ピークの Scherrer 解析によって得られる粒径は，本来規則的に整列した格子原子団の領域の拡がりを示すものである。測定，解析の結果によると，おおよそ 10^{-8} m のオーダの大きさであり，外観にみる大きさの 1/1000 の領域に該当する。このような微細な領域においても，微粉化作用の影響が現われていることは，この作用を起こす破壊力の大きさを示唆するものである。

Mössbauer スペクトルは試料中の ^{57}Fe からの共鳴吸収—散乱によって観測されるものであり，鉄原子をめぐる結合状態あるいは電子状態についての情報が得られる。前述の量論組成の Fe Ti 合金の場合，水素吸脱によって α-Fe の生成が行われ，本研究の Ti 過剰の合金の場合，その生成をみない理由は次のように説明できる。水素化によってこの金属間化合物の Fe-Ti 結合が緩み脱水素によってその再構成が起こるものと推測できるが，この金属間化合物には常温付近で 0.08 原子の過剰に Ti が固溶できる。したがって，このような固溶が起こると，これと結合していた鉄原子は遊離してくることになり，これがクラスタ化し，さらに成長すると α-Fe の析出にいたる。この場合，Ti があらかじめ過剰に存在すると，固溶 Ti の供給源は金属間化合物の分解による必要がなくなり，Fe 原子は元の金属間化合物にすべて復帰することができる。上述の α-Fe 生成の有無の差異は，このように，過剰 Ti の存否によって容易に説明できる。しかし，以下に述べるように，α-Fe の生成はなくとも，その前駆となる Fe クラスタ生成の徴候が Mössbauer パラメータの詳細な検討によって予想できる。

Mössbauer パラメータのうち，ピーク強度はいわゆる無反跳分率に直接関連する因子であり，標的鉄原子の γ 線共鳴吸収—散乱時に生ずる熱エネルギーの急速な伝ぱん，熱振動波伝ぱん，の容易さにかかわる量であり，定性的に言えば鉄原子と周辺の他原子間の結合による束ばくの強さの指標である。このパラメータの変動はこのような結合状態が変化する構造の不安定さを示唆している。たとえば，試料の粉砕直後にはピーク強度は増大し，焼きなましによって減少する性質は，格子ひずみの生成あるいは加工硬化よる鉄原子の拘束が強化されることとして解釈できる。結晶格子中に欠陥が発生する場合，始めはこのような拘束の強化の効果として現われるが，格子の崩壊に到ると逆に，これがし緩する方向に影響すると考えれば，水素吸脱の繰返しによってこのパラメータの一見複雑な変化の説明が可能となる。

ピーク位置の移動は主に異性体シフト d_{is} の変化によるものと考えてよく，鉄原子核をめぐる s 電子密度の変化を反映している。s 電子密度は 3 d 軌道および最外殻 4 s 軌道（化学結合と関係）の影響を受けるが，4 s 軌道電子の影響はその内部の 3 d 電子のしゃへい効果の影響をうける。Fe-Ti 結合の場合 3 d 電子は合計 8 個であるが，Fe-Fe 結合になると 12 個となり，2 個の鉄原子間のクラスタ形成によっても，3 d 電子数が増大し，そのしゃへい効果によって 3 s 電子密度の減少を生じ，観測したような異性体シフトの変化を起こす原因となりうる。反射電子像にみる鉄の偏析をも考慮すれば，Fe クラスタ形成の可能性は否定できない。しかし，他の原因による異性体シフトの移動も起こりうる。たとえば，格子の膨張もその一つであり，Champion ら[7]によると，+0.01 mm/s の異性体シフト変化を生ずるためには，体積で 0.6%，長さで 0.2%の増加があればよい。格子定数でみると僅かに 0.1%程度の増大であり，通常の X 線回折では事実上検出限界以下である。また，過剰の Ti 原子が固溶した状態を離れて空孔にトラップされる過程が起こると，これによっても鉄の原子核周辺の s 電子密度を減少することともなりうる。これらは，いずれも，観測された異性体シフト変化を十分に生じうるものであり，現在のところ，主因はいずれとも特定できず，今後の検討課題となっている。

数 10 サイクル付近にみる半値幅の拡がりは，共鳴確率の本質的増加とみるよりは，異性体シフ

トが僅かずつ異なるピークの重畳によると考えたほうが妥当であろう。他の測定によっても，この程度の吸脱サイクルにおける試料構造がもっとも不安定であることが示されており，言わば構造の不確定さとも表現できよう。以上の Mössbauer 分光に得られた諸パラメータの変化を総合すると，試料合金の微視構造変化は最初の数 10 サイクルのうちに集中して起こり，それ以後は比較的安定になることが結論できる。

5. Zn 被覆の効果について

既報[8]において，Zn および Al など低融点金属によって貯蔵合金粒子を被覆し粉化を防止する方法について検討したが，とくに Zn 被覆のほうが効果的であって，10～15%程度の添加で十分であることを知った。そこで，本研究においては，重量で 12.5%の Zn を添加，被覆した貯蔵合金について水素吸脱繰返しの実験を行い，走査型電子顕微鏡による外観観察，水素吸脱特性，BET 表面積および Mössbauer 分光などの測定を行い，非被覆の結果と比較して被覆の効果を検討した。

Fig. 4, b 1～b 3 に Zn 被覆合金の吸脱繰返しによる外観の変化を示したが，1000 サイクル後においても最初の状態とほとんど変っていない。同図の a 1～a 3 の非被覆の場合と比較してみると，粉化防止の効果が極めて顕著であることがわかる。

しかしながら，それ以外の測定結果によると，微粉化に伴う構造変化が非被覆の場合と同様に起こっていることがわかる。Fig. 6 には水素貯蔵容量と水素吸収初速度を非被覆試料と比較して示してある。被覆試料のほうが，いずれの性質についてもやや低めであるが，サイクル数による変化のし方には大きな差がなかった。BET 表面積は空気にばく露しない条件での測定値を Fig. 9 に示したが，Zn 被覆試料の測定値は全般的に低めで，サイクル数による変化がやや緩漫である以外には，定性的には変化の様相はあまり差がない。水素吸脱後の表面積値は被覆と非被覆とでは 20%程異なるに過ぎない。Mössbauer スペクトルに関するパラメータについても，被覆による差はほとんどないとみなして差し支えない(Fig. 11)。したがって，微細構造としては被覆した場合でも微粉化に到る過程は起こっていることには変りない。しかし，外観ではかなりのサイクル数においても含金粒子の崩れが少ないのは，明らかに，粒子を包む Zn 膜による包装効果によるものである。

走査型電子顕微鏡による観察によると[8]，10%内外の Zn 被覆の厚さは数 10 μm 程度であり，水素吸脱の繰返しによって被覆内にも粗い割れが入っているのがわかる。しかし，ほとんど脱落することなく貯蔵合金を包みこんでおり，被覆内の割れ目はむしろ水素の通路の役割をして，水素吸収速度を余り低下させずにすんでいる。前述の非被覆の場合に，貫通し切れずに残った，この残存先端が微粉のつなぎの役割をして外観にみる崩壊，微粉化を遅らしていると指摘した。この残存するつなぎの部分が破壊した後，被覆がもっぱら，このつなぎの役割をすることになる。貯蔵合金自身の微粉化は微視的には数 10 サイクルの水素吸脱の間に大方完了する。この間の貯蔵合金の変形と，これに基づく破壊に耐えることが出来れば，被覆はその後あまり大きな破壊作用を受けることなく，永続して内部の貯蔵合金を保護し，微粉化による崩壊を防止しうることになると推論する。

文　　献

1) Mizuno, T., Morozumi, T.: J. Less-Common Metals, **84** (1982) p. 237～244
2) Reilly, J. J.: Int. Symp. on Hydrides for Energy Storage, (1977), p. 527 Geilo, Norway

3) Amano, M., Sasaki, Y., Matsumoto, T.: J. Japan Inst. Metals, **43** (1979) p. 809～814
4) Hempelmann, R., Wicke, E.: Ber. Bunsen-Gesell., **81** (1977) p. 425～429
5) Bläsius, A., Gonser, U.: Appl. Phys., **22** (1980) p. 331～332
6) Swartzendruber, L. J., Bennett, L. H., Watson, R. E.: J. Phys. F: Metal Phys., **6** (1976) L331～L334
7) Champion, A. R. *et al*; J. Chem. Phys., **47** (1967) p. 2583～2591
8) 諸住　高, 水野忠彦：鉄－チタン合金による水素貯蔵システムの開発, 昭和57年度科学研究費補助金（試験研究2）による研究成果報告書（1983）