



Title	鉄・チタン系水素貯蔵合金の微粉化過程と銅メッキによる防止法
Author(s)	水野, 忠彦; Mizuno, Tadahiko; 北吹, 順一 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 141, 193-200
Issue Date	1988-07-29
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42121
Type	departmental bulletin paper
File Information	141_193-200.pdf



鉄・チタン系水素貯蔵合金の微粉化過程と 銅メッキによる防止法

水野 忠彦 北吹 順一*
林 芳昭** 諸住 高

(昭和63年3月31日受理)

Pulverization Process and Its Prevention by Copper Plating of Fe-Ti Hydrogen Storage Alloy

Tadahiko MIZUNO, Junichi KITABUKI, Yoshiaki HAYASHI
and Takashi MOROZUMI

(Received March 31, 1988)

Abstract

Pulverization of Fe-Ti hydrogen storage alloys was studied by using an acoustic emission method, as well as the BET surface area measurement including scanning electron microscopic observation.

The acoustic emission occurred remarkably in the first cycle of hydrogen absorption into virgin alloy, but practically disappeared during and after the second cycle of hydrogen absorption and desorption. The SEM image indicated the occurrence and the growth of micro fissure network that was almost completed all over the alloy grains during the first cycles of hydrogen absorption in correspondence with the increase in the BET surface areas. The electroless copper plating was effective for preventing the pulverization when it was applied for the alloy which had already absorbed hydrogen, but was not effective for virgin alloy. The necessary thickness of copper plating layer was determined to be about 0.2% of mean alloy particle diameter.

This technic seems to be advantageous since it is low cost and does not markedly effect the hydrogen storage performances.

1. 結 言

水素貯蔵合金の問題点の一つは、水素吸脱の繰り返しによる微粉化である。粉化した合金の飛散により、貯蔵システムの閉塞あるいは汚染が起り、実用上に大きな障害となる。この微粉化を防止する対策として、アモルファス薄膜化¹⁾、共晶スケルトン構造化^{2),3)}などを含め、いくつかの

共通講座 (原子力) 原子炉材料科学講座

* 現在 日本鋼管株式会社 (東京)

** 現在 日本原燃サービス株式会社

方法が提案されている。アモルファス薄膜化は特殊な合金組成に限定されるし、また、共晶スケルトン構造化は今のところ $\text{LaNi}_5\text{-Ni}$ 系に適用されているのみである。より一般的な防止法はむしろ粉化しがたい金属膜（メッキ）に合金粒子を包み込む方法である。先の共晶スケルトン構造合金もミクロ的にみると LaNi_5 を Ni 層で包み込んだものと考えることが出来る。

前報⁹⁾において、非量論組成の $\text{FeTi}_{1.1}$ 貯蔵合金の微粉化防止にたいし、Zn 被覆が効果的であることを示した。ただ、Zn 被覆はやや厚めであり水素貯蔵性能の若干の低下が認められたので、この報告に述べる研究においては、これに替わるものとして、無電解法による銅メッキの効果を調べてみることにした。また、同じ前報の結果によると、微粉化につながる合金粒子の破壊は、大部分最初の水素吸収時に終了していることがミクロ的に指摘できる。今回はこのことを確認するため、音波放射 (AE) の測定を行ってみた。同様な測定は、既に $\text{LaNi}_5\text{-Ni}$ 系について三沢ら⁹⁾によって行われているが、本報において、同様な AE 現象が FeTi 系の貯蔵合金においても存在することを実証しようとするものである。

2. 実験方法

2.1 合金試料の調製と銅メッキの方法

前報にのべたように、スポンジチタンと電解鉄を原料として、アルゴンアーク溶解法により調製した。粉末状の両原料を所定の割合でよく混合してから、22ないし25mmHgのアルゴン雰囲気中でアーク溶解し、溶解物を水冷した銅製するつばに受けて冷却固化させた。この溶解-冷却固化の操作を少なくとも数回繰り返し、生成物の均質化を図った。溶解炉は大亜真空技術(株) ACM-01-S500型を使用し、1回の試料調製は30g以下とした。

ボタン状のアーク溶解物を鉄製乳鉢により粉砕し、特記した場合のほか5mm程度の粒径のものを選んで、実験に供した。

銅を無電解メッキするにあたっては、Saubester (II) 液を基本としたメッキ液を使用した。同液の標準的な組成は表のようである。当初銅膜の厚さを処理時間でコントロールするつもりであったが、その析出の速度則が必ずしも明瞭に把握できなかったので、銅塩の濃度を調節し、その殆ど全量を析出させる方法を取り、メッキ厚さを制御した⁶⁾。そのときのメッキ液の銅の濃度は0.08~1.1重量パーセントであった。メッキ厚さはSEM観察によりほぼ均一な付着の確認を行ったうえで、代表的なところをえらんで測った。

2.2 水素吸収速度と吸脱平衡の測定

既報に述べた装置と操作により行った。

2.3 耐微粉化性の評価試験方法

既報に述べた装置と操作により行った。耐微粉化性は1000回の吸脱繰り返し後の試料の外見をSEMによって観察し事実上の微粉化の有無を目視判定した。

2.4 音波放射の測定方法

内径12mm、内容積20mlの316ss管で作成した反応管の中に、試料合金10gを封入し、反応管の中に一定圧の水素を導入したあとの、水素圧の変化とAEを追跡測定した。AEは反応管壁の外面上に取り付けたセンサにより信号をピックアップし、NF-Electronic Instruments 9501型AEテスターにより音波を電圧に変換してから、AEカウンターで100secごとの音波数として計数し記録した。最初の水素導入圧は30atmとした。

初期の誘導期間を出来るだけ少なくするため、初期活性化の処理をすることとしたが、高圧の水素に曝す処理では水素吸収が起こってしまうので、油拡散ポンプで反応容器の脱気を行いながら、約380°Cに1 h加熱する方法を用いた。

3. 実験結果と考察

3.1 音波放射の測定結果について

FeTi_{1.1}貯蔵合金の水素吸収に伴う音波放射の測定例を Fig 1に示す。

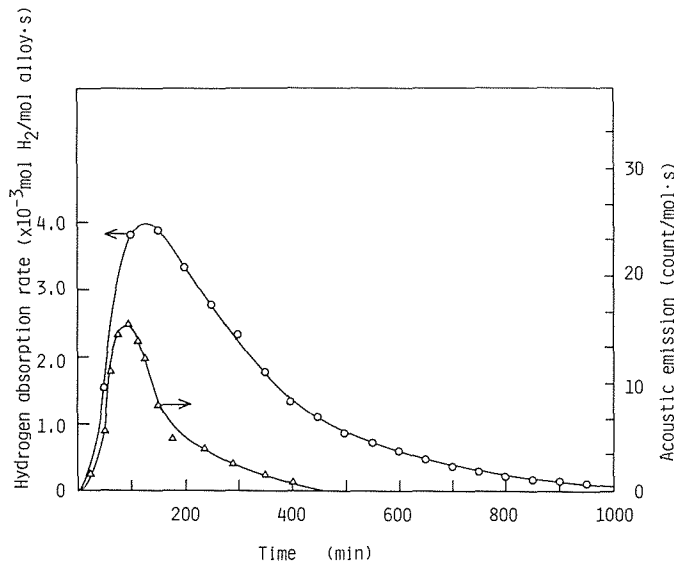


Fig. 1 Acoustic emission number and hydrogen absorption rate of FeTi_{1.1} alloy.

この図の上には水素吸収曲線（合金中水素量—時間曲線）と、これを微分して求めた吸収速度—時間曲線が併せて示してある。ここに示した合金以外に、Mnを添加した一連の改良合金についても同様な測定を試みているが、放射音波の強さ、時間変化の詳細などの定量的な事柄については、再現性、合金組成依存性の面で、なお、問題を残しており確定的な結論はまだ得られていない。しかし、定性的なことに限るならば、この図の結果は代表的なものといえることができ、音波放射の特徴をよく表している。

音波放射は水素吸収の開始とともに観測されるようになり、この試料の例では約100minでピークに達する。この音波放射の立ち上がりは、水素吸収の誘導時間と関係があり、AEのピークと吸収速度のピークはほとんど一致している。誘導時間が長く、吸収速度の立ち上がりの遅い試料の場合には、AEのピークが来るのが遅れてくるうえ、放射が長く持続する傾向を示す。

ただし、Fig. 1の試料の場合にはAEのほうが水素吸収よりも早く終了しており、また、他の例では逆に水素吸収が終わったあとにもAEが残留していることもあった。一般に、両者の終了時間が一致するとは限っていない。このことは、水素吸収とAEの間に明らかに因果関係はあるが、

前者が後者の直接の発生源になっているとは限らないことを意味している。AEは元来材料の破壊現象に直接由来するものである。水素吸収に伴う材料の膨潤，あるいは温度上昇に伴う熱膨張により局所化した不均一な変形が起こり，それが破壊の原因となることは十分にありうるが，破壊の進行がそれまでの破壊過程の経緯そのものに支配されることもあって，水素吸収の瞬間速度のみと単純な関係にあることはまず考えられない。また，主要な破壊がほとんど完了したあとでも，水素が未吸収の部分が残ることも，水素吸収が終わったあとにも遅れて破壊過程が続くこともありうる。これらのことがらがAEと水素吸収速度の関係を複雑なものとするには十分にありうる。

注目すべきは，AEが処女材料の初回の水素吸収にさいしてのみ起こり，第2サイクル以降の水素吸収においてはほとんど認められないことである。言い替えば，AE測定の結果でみる限りでは，合金の微粉化は最初の水素吸収によってほとんど完了している。Fig. 2の例によれば，1回の

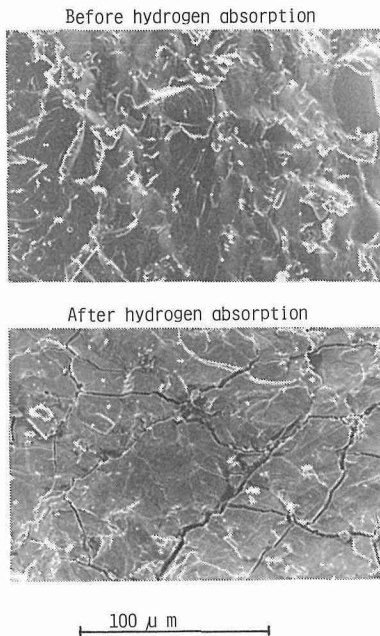


Fig. 2 Scanning electron micrograph of $\text{FeTi}_{1.1}$ alloy before and after the first cycle of hydrogen absorption-desorption.

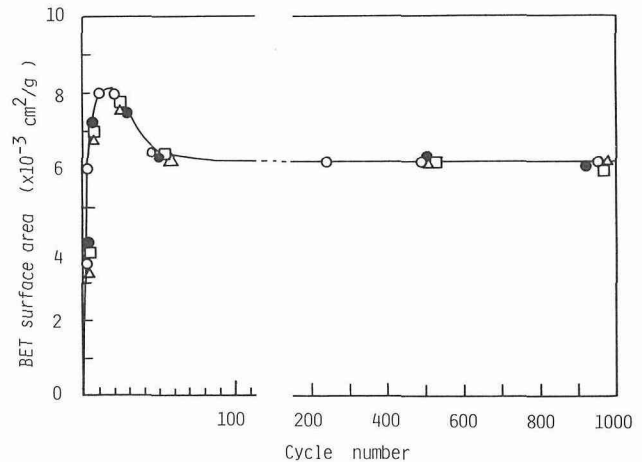


Fig. 3 BET surface area of $\text{FeTi}_{1.1}$ alloy and Cu plated alloy as a function of hydrogen absorption-desorption cycle.

- 0.15mm diameter $\text{FeTi}_{1.1}$
- △ 1.0mm diameter and 15 μ m thick Cu plated $\text{FeTi}_{1.1}$
- 0.1~0.17mm diameter and 10 μ m thick Cu plated $\text{FeTi}_{1.1}$
- 0.07~0.05mm diameter and 2 μ m thick Cu plated $\text{FeTi}_{1.1}$

水素吸収で合金粒子のなかに無数の亀裂が発生しており，微粉化のほとんど寸前にあることが示されている。前報のZnメッキ試料による実験の結果でも，BET測定その他のキャラクタリゼーションにより，このことを裏付ける証拠が示されている。吸脱の繰り返しによるBET面積の変化について銅メッキ被覆試料により行ったが，前報と同じ結果を得ている。この実験ではメッキ厚さを2 μ mから15 μ m間で変化させてみたが測定の結果はこのメッキ厚さに関係なく，しかも非メッキ試料による測定と非常によく一致した (Fig. 3)。しかし，現実に問題になるような状態の

“微粉化”（事実上の微粉化）は、合金粒子が飛散するような微粒子にバラバラになるものであって、この状態になるまでにはかなり多数回の吸脱の繰り返しが必要になっている。このような AE 測定にみる微粉化の挙動と事実上の微粉化の間の食い違いは、次のように説明されよう。Fig. 2の写真で見ると水素吸収後に多数の亀裂が認められるけれども、まだ、これらの亀裂は互いに完全に連結しあうまでには到らず、未亀裂の部分の微粉がつながった状態にとどまっている。この連結部分の亀裂の進行は最初の亀裂生成に比べると、ずっとゆっくりと進むと考えると、第2回以降は検知できる程の AE の発生なしに、次第に事実上の微粉化していく過程が理解できる。

言い替えると、第1回目の水素吸収の時には、多数の亀裂がいつせいに発生するような大きな局所的な破壊応力が合金粒子内部で発生しているが、この部分がこの時に大方破壊されたため、第2回以降にはこのような応力発生は著しく減少し、以後は、ゆっくりとした亀裂成長にとどまると解釈することができる。また、このような状態では、微粉化した粒子のなかに新たに多数の亀裂を生ずることもなくなる。おそらく第1回目の水素吸収で粉砕された微粉の形状と大きさがほとんど形づくられてしまっており、たとえば、後述するようなメッキ被覆によって事実上の微粉化を防止するときには、包み込みする対象粒子の大きさは、このものをメドとすればよいことになる。

さらに、Fig. 4は同じバッチの粒度の異なる合金試料についての AE 測定の結果であるが、粒度

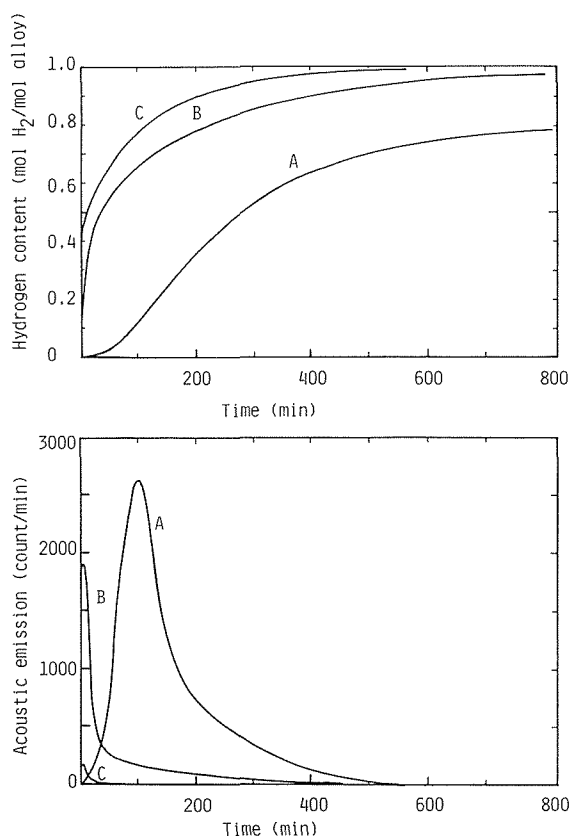


Fig. 4 Amount of hydrogen absorption and acoustic emission of $\text{FeTi}_{1.1}$ as a function of particle diameter.

A: 6mm, B: 4mm, C: 1mm

の小さいものほど音波の発生が少ないことを示している。この音波発生総数を合金粒子の体積当りでプロットすると Fig. 5で示すような直続関係が得られる。すなわち合金の微細化に関しては体積当りの割れの入り方はほぼ一定であると言える。

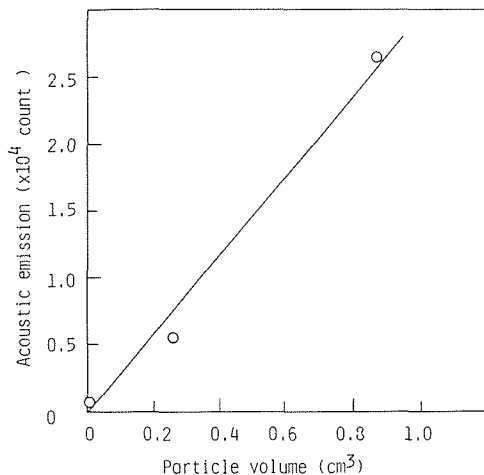


Fig. 5 Relationship between acoustic emission and particle volume.

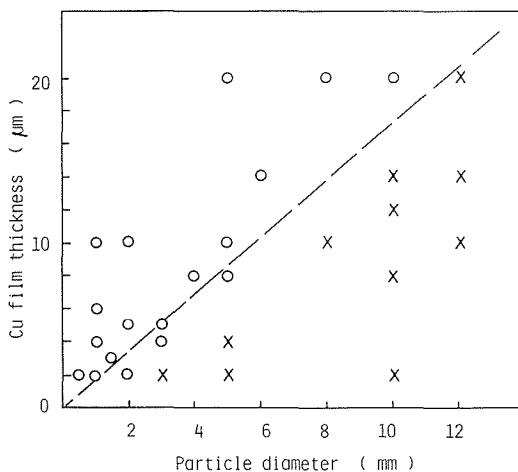


Fig. 6 Relationship between alloy particle diameter and copper plated film thickness for prevent of disintegration.

- not broken particles
- × broken particles

3.2 微粉化防止に必要なメッキ厚さの決定

吸脱1,000サイクル後の外見観察から、目だつ粒内亀裂の有無を判定する方法を用い、各種粒径の試料の微粉化防止に必要なメッキ層の厚さの決定を試みた。Fig. 6はそれらの実験結果をとりまとめたものである。この図においては、横軸に合金粒子の直径、縦軸にメッキ層の厚さをとり、その両者の組合せ（図上の一点）により各試料の条件を示すこととした。そして合金粒子の崩壊のなかった試料には○印、崩壊が認められた試料には×印をつけて実験結果を示した。それによると、合金粒子の平均直径のやく0.15%以上の厚さのメッキをした場合には、粒子の崩壊が防がれているが、それ以下の厚さの場合には、防止効果が失われることが示されている。

最低必要なメッキ厚さが合金粒子の直径に比例していることは、粒子表面に沿って均一な厚さの層が形成されているものとして、一定のメッキ層重量たい粒子重量比が保たれていればよいという結論になる。Fig. 5の結果に基づけば、必要なメッキ層の重量は合金粒子の0.1%あまり、安全をみても0.2%程度で十分であるということになる。通常の圧力容器にくらべての水素貯蔵合金の利点は、貯蔵圧力の低減による貯蔵容器重量の軽減にあるといえる。微粉化の防止のために加えられた、貯蔵用以外の組織の重量比が大きくなることは貯蔵合金の利点を損なうものである。前報のZn被覆の場合には重量比でやく15%前後の被覆厚さを必要とした。これにたいし、銅被覆の場合には上述のように、その100分の1でまにあうという結果であった。0.2%の重量増はほとんど気にならないものと言える。ちなみに、LaNi₅-Ni系貯蔵合金の共晶スケルトン構造化の場合には、非水素貯蔵性のスケルトン部分の重量が最低でもやく50%になるといわれており、この点に限れば銅被覆のほうが有利であるといえる。

鉄チタン合金の場合、水素吸収によって10~20%の体積膨張があるとされている⁷⁾。吸収放出による合金粒子の膨張収縮の繰り返しによって、メッキ層の破壊が行われることは疑う余地がない。その体積変化の一部は合金粒子内に発生した亀裂などの空隙部分に吸収されるであろうが、残りの部分はメッキ層にかかることとなる。したがって、合金粒子が大きくなるほどメッキ層にかかるその破壊の応力は大きくなるであろうから、それに耐えるためより厚いメッキ層が必要になることもうなづける。

上述の結果は、1度水素吸収させておいてメッキをした場合に得られたものである。注目すべきは、さらの合金にメッキしてから第1回の水素吸収を行わせると、上にのべたような厚さは勿論のこと、もっと厚い被覆でも例外なく微粉化してしまったことである。このことも、一部は、一度水素を吸収した合金粒子内に発生した空隙の応力緩和効果に原因が求められるし、また、AE現象のところでも述べられたような、第1回目の水素吸収に見られる合金粒子の粉碎を生ずる破壊応力の存在にも一因が帰される。

Table 1 Standard composition of Saubestre (II) electroless copper plating solution.

Reagent	Concentration
CuSO ₄ ·5H ₂ O	25 g/l-solution
Rocelle salt	82.5 g/l-solution
NaOH	25 g/l-solution
Formalin (35%)	0.25 l/l-solution

参 考 文 献

- 1) A. J. Maeland, L. E. Tanner and G. G. Libowitz : *J. Less-Common Metals* 74 (1980) 279~285.
- 2) 小川孝寿, 大西敬三, 桃野 正, 三沢俊平 : 日本金属学会誌, 51, (1987) No.2, 102~113.
- 3) 小川孝寿, 三沢俊平, 大西敬三 : 日本金属学会誌, 51, (1987) No.2, 111~117.
- 4) 諸住 高, 水野忠彦, 佐藤典明, 田淵俊也 : 本誌, No.122 (1984) p61~72.
- 5) T. Misawa and H. Sugawara : *J. Less-Common Metals*, 89, (1983) 19~25.
- 6) 水野忠彦, 北吹順一, 諸住 高 : 本誌, No.132, (1986) p147~154.
- 7) P. Fisher, A. Furrer, G. Busch and L. Schlapbach : *Helv. Phys. Acta*, 50 (1977) 421.