

回転水中紡糸法で急冷凝固されたLaNi₅合金の水素吸蔵特性

山城, 光
九州大学機能物質科学研究所

本田, 博司
九州大学機能物質科学研究所

高松, 洋
九州大学機能物質科学研究所

塚本, 正利
東レ株式会社

<https://doi.org/10.15017/7936>

出版情報 : 九州大学機能物質科学研究所報告. 15 (1), pp.51-55, 2001. 九州大学機能物質科学研究所
バージョン :
権利関係 :

回転水中紡糸法で急冷凝固された LaNi₅ 合金の水素吸蔵特性

山城 光・本田 博 司
高松 洋・塚本 正 利*

Hydriding Characteristics of Rapidly Solidified LaNi₅ Alloy Prepared by the In-Rotating-Water Spinning Process

Hikaru YAMASHIRO, Hiroshi HONDA, Hiroshi TAKAMATSU
and Masatoshi TSUKAMOTO

Rapidly solidified LaNi₅ alloy wires were prepared by the In-Rotating-Water Spinning Process. The spinnability and the effects of spinning conditions on the shape of prepared wire were examined using a quartz nozzle of 0.5 mm diameter. The drum rotational velocity was kept at 7.0 m/s. The ejection pressure of melt ranged from 0.2 to 0.4 MPa and the melt temperature from 1350 to 1520 °C. About 30cm long straight wires with diameters ranging from 0.15 to 0.5 mm were produced at a relatively high melt temperature of around 1500 °C. However, the hydrogen absorbing capacity of the produced wires decreased by about 30 % compared to ingot alloy. It was inferred that this was probably due to the reaction between the quartz nozzle and LaNi₅ during the melting process.

1. 緒 言

水素を可逆的に吸蔵・放出できる性質を有する水素吸蔵合金は、水素を利用した環境保全型のクリーンエネルギー利用社会の実現を担う機能材料の一つとして注目されている。現在は、二次電池や水素貯蔵タンクとして実用化されているほか、水素の吸蔵・放出に伴う反応熱を冷暖房システムに利用できることからケミカルヒートポンプとしての応用も期待されている^{1),2)}。しかし、今後の開発の進展には、水素吸蔵量の増大、より低い圧力での水素吸収、微粉化の抑制および高寿命化といった合金本来の高性能化と高機能化が求められている。

従来、水素吸蔵合金は経験的なノウハウに基づいて合金の組成成分を組み合わせることで優れた合金系が実用化されてきた。また、最近では熱処理や表面処理によって合金の高性能化を試みる研究もなされている。例えば、熔融金属の急冷凝固法は合金の偏析を防ぐ手法として用いられており、合金のサイクル寿命の向上や微粉化の抑制に効果があり、ある種の合金系では組織構造に配向性をもたせる

ことで水素吸蔵量が増大するという報告がある^{3)~7)}。なお、水素吸蔵合金は水素の吸蔵・放出の繰り返しにより微粉化が進行し、利用機器の熱伝送性を大幅に低下させ、速やかな反応を妨げることが知られている。その解決策として、合金表面に湿式電解メッキにより銅を皮膜して微粉化を抑制する方法^{8),9)}や、合金粒子に炭素繊維を混ぜて機器の熱伝導性を向上させる方法¹⁰⁾などが検討されており、今後利用機器を意識した研究も増えてくると予想される。

熔融金属の急冷凝固技術の一つである回転水中紡糸法は鉄系、パラジウム系などのアモルファス合金細線の製造法として実用化されている^{11)~21)}。この方法では製造過程に沸騰冷却を利用することから 10⁵ K/s 以上の高い冷却速度を得ることが可能であり、チタン系水素吸蔵合金のアモルファス化や結晶性材料の組織構造に配向性を持たせることが可能であると思われる。また、水素吸蔵合金の細線の製造が可能になれば、その形態的特徴を生かした高熱伝導性の成形素材の製作が可能となり、水素吸蔵材としての新たな可能性も期待できる。

そこで本研究では、代表的な水素吸蔵合金の一種である LaNi₅ 合金の回転水中紡糸実験を行い、凝固物の幾何形状を調べるとともに水素吸蔵特性を測定し、細線製造の可能性を検討した。本報はその第 1 報であり、実験結果と水素

受理日 2001 年 5 月 30 日

本論文を名誉教授 西村幸雄先生に献呈する。

*東レ株式会社

吸蔵特性（圧力-組成-等温線図）の測定方法について紹介する。

2. 実験装置および実験方法

図1に実験装置の概略を示す。回転ドラムは内径 500 mm, 幅 100 mm のステンレス製で, その前面および背面の一部はアクリル製で水中のジェットが観察できるようにになっている。これをモータで回転させ, 冷却水を注入して内側に深さ 15 mm の水層を形成させた。ついで, 長さ 120 mm, 外径 9 mm の石英製ガラス容器に母合金 (LaNi₅) を入れてアルゴンガス雰囲気中で高周波誘導加熱により溶解した後, アルゴンガスの背圧によりノズル先端から熔融金属ジェットを噴射した。そして, ドラム正面より高速度ビデオを用いて噴射時間を測定するとともに金属ジェットの挙動を観察した。試料の溶解温度は石英管の上端に取り付けた二色放射温度計で測定した。加熱溶解時間は 20 ~ 30 sec である。一回の噴射量は約 3 g で, 3 回の紡糸実験で得られた凝固物を回収してアルコール洗浄した後, 自作のジーベルツ装置を用いて水素吸蔵特性を測定した。また, 凝固物を写真撮影してその幾何形状を調べるとともに, SEM による断面観察および ESCA, EPMA を用いた試料分析を行った。なお, 母合金はアーク溶解炉で作成した後, 適当な大きさに粉碎した粒状のものを用いている。実験条件は, ノズル直径 0.5 mm, 水中入射角 60°, ドラム速度 7 m/s を一定とし, 噴射圧力 2.5~3.5 MPa および噴射温度 1350~1500°C の範囲で細線が得られる条件を探った。

水素吸蔵特性は以下の手順に従って PCT (圧力-組成-等温) 線図を求めることで評価できる。図2はジーベルツ装置の概略を示す。試料容器⑧はバルブ V5 を介して補助容器④と直列に連結されている。一方, 補助容器は V1, V2, V4, を介して水素ポンプ①および真空ポンプ③と連結されている。秤量された測定試料を試料容器に入れ, 室温で

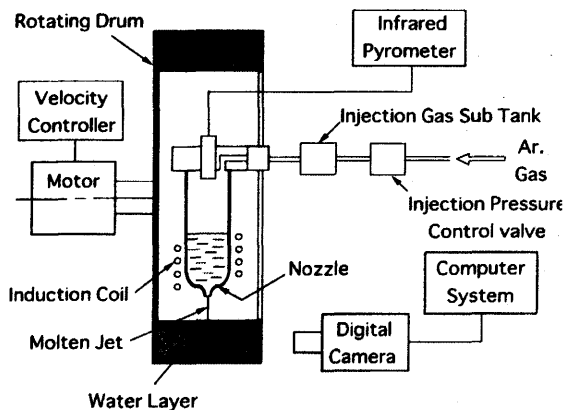
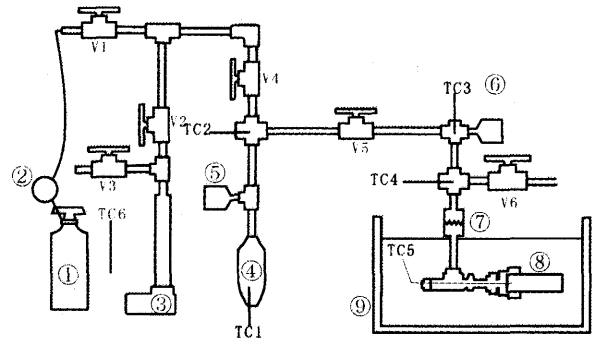


Fig.1 Experimental Apparatus



①Hydrogen bomb ②Regulator ③Vacuum pump
④Dead volume ⑤Pressure gauge ⑥Pressure gauge
⑦One touch coupler ⑧Sample container ⑨Oil bath
TC: Thermocouple V: Valve

Fig.2 PCT Measuring Equipment

真空-水素加圧(3.5MPa)を5回繰り返して活性化処理を行う。その後, 系全体を真空に引き, V5 を閉じた状態で V4 をゆっくりと開き補助容器に所望の量の水素を充填したところで V4 を閉じる。そのときの充填量 n_0 はガスの状態方程式をもとに以下の式で表される。

$$n_0 = P_0 V_d / ZRT_0 \quad (1)$$

ここに, P_0, T_0, V_d はそれぞれ補助容器の圧力, 温度および体積, Z は水素の圧縮係数, R はガス定数である。ついで, V5 を開いて試料容器に水素を導入し, 定常状態に達したところで再び V5 を閉じる。そのときの試料容器および補助容器の水素充填量 n_1 および n_2 はそれぞれ

$$n_1 = P_1 V_d / ZRT_1 \quad (2)$$

$$n_2 = P_2 V_r / ZRT_2 \quad (3)$$

ここに, P_1, T_1 および P_2, T_2 はそれぞれ試料容器に水素を導入した後の補助容器(添字1)および試料容器(添字2)の圧力と温度である。したがって測定試料の質量を G とすると, 単位質量当たりの水素吸蔵量 ΔW は式(1)~(3)より次式で与えられる。

$$\Delta W = (n_0 - n_1 - n_2) / G \quad (4)$$

以上の一連のバルブ操作と温度と圧力の測定を繰り返し, 各測定で求めた ΔW の和と平衡圧力 P_2 の関係をプロットして PCT 測定線図が得られる。

3. 実験結果および考察

図3は LaNi₅ 母合金の PCT 特性を示す。図中には参考のため野村ら²²⁾の $T = 20^\circ\text{C}$ および 80°C での測定結果も示す。水素吸蔵量 W は, 圧力 P_{eq} の増加に伴って初めわず

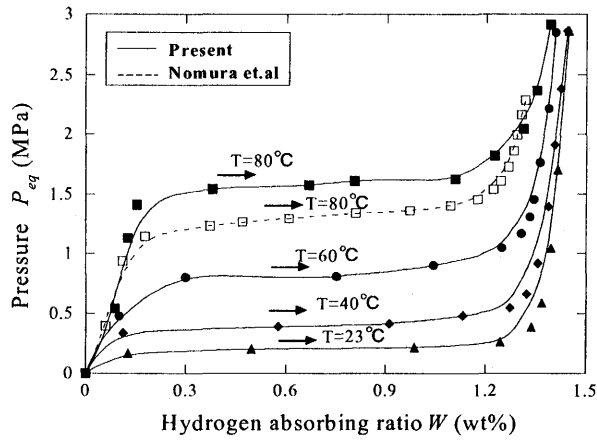
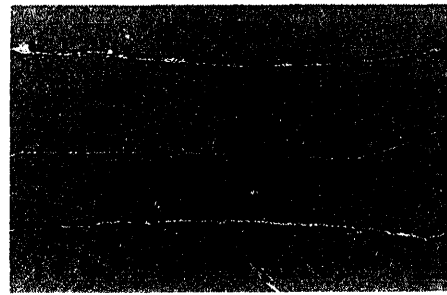


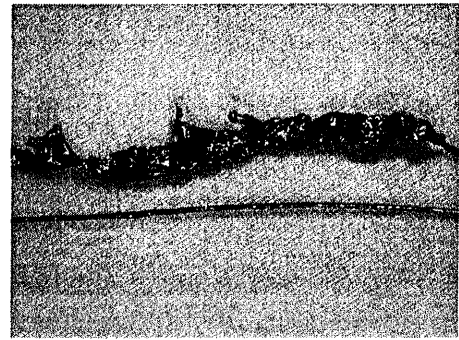
Fig. 3 PCT Curves for Ingot Alloy

かに増加し、ある一定の圧力に達すると急激に W が増加するいわゆるプラトーを示す。そして、それを過ぎると加圧してもほとんど水素を吸蔵しない。プラトー領域の圧力は温度 T が高いほど高く、本実験に用いた試料は室温 ($T=23^\circ\text{C}$) においてプラトー圧が 0.2 MPa であり、最大 1.3% 程度の水素を吸蔵する。また、本結果と野村らの結果を比較すると、 $T=23^\circ\text{C}$ の場合に両者はほぼ一致しているが、 $T=80^\circ\text{C}$ の場合には本測定結果は約 20% 高いプラトー圧を示す。その原因は明らかではないが、母合金の作成方法や活性化処理の条件が特性に影響を及ぼしていると考えられる。なお、予備実験によると活性化処理の際の水素加圧量が 2 MPa の場合には 3.5 MPa の場合と比較して同一温度における平衡水素圧が $3\sim 6$ 割程度高くなる結果が得られている。

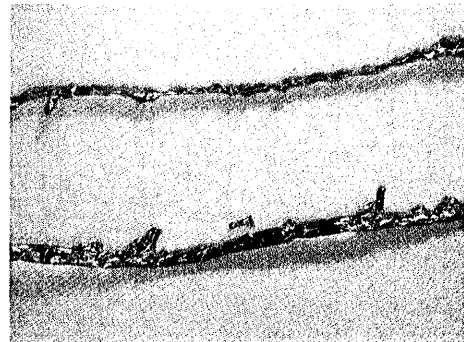
図 4(a)~(c) は回転水中紡糸で得られた凝固物の形状を、溶湯の噴射温度をパラメータとして示す。図 4(a) は噴射温度が比較的高い $T_{j0} = 1505^\circ\text{C}$ (過熱度 180°C) の場合を示す。この場合には長さ約 30 cm の細線が得られているが、その線径は $0.15\sim 0.5\text{ mm}$ の範囲でばらついている。このように同一の実験で線径が異なる原因は、 LaNi_5 合金が反応性の高い合金であるため噴射途中にノズル先端が詰まり、溶湯の流路面積が変化したためだと考えられる。図 4(b)、図 4(c) はそれぞれ $T_{j0} = 1423^\circ\text{C}$ および $T_{j0} = 1416^\circ\text{C}$ の場合を示す。噴射温度が低くなると細線に混じって片方が極端に凸凹したりボン状のものが得られるようになり、 $T_j = 1400^\circ\text{C}$ 以下ではほとんどがリボン状の場合が多かった。観察結果によれば、帯状の凝固物は熔融金属ジェットが十分な噴射速度を持たずに水面近くで冷却された結果できたものであり、噴射温度が低く、噴射圧が低い場合に多く見られ、凸凹がある部分はドラム中心側の面に対応している。凝固細線の断面を SEM で観察したところ、凝固物表面には厚さが約 $2\mu\text{m}$ の内部と異なる層が形成されていた。しかし、そのバルクに対する体積割合は非常に小さい。また、EPMA および ESCA を用いた分析結果によると、急冷後の



(a) $T_{j0} = 1503^\circ\text{C}$



(b) $T_{j0} = 1423^\circ\text{C}$



(c) $T_{j0} = 1416^\circ\text{C}$

Fig. 4 Photographs of LaNi_5 Wire ($d_n = 0.5\text{ mm}$, $V_d = 7\text{ m/s}$, $P_j = 3.5\text{ MPa}$)

凝固物の中心は母合金とほぼ等しい組成を示したのに対して、凝固物表面では Ni 成分が検出されず、ほとんどが La_2O_3 の酸化膜層であった。

図 5 は回転水中紡糸で得られた急冷凝固物と急冷前の母合金の PCT 特性の比較を示す。急冷後の試料は 3 回の噴射実験で得られた線状および帯状のものを約 1 cm 程度の長さに切断して測定したものである。急冷凝固物は、圧力の増加に対して W の増加は緩やかで、プラトー域が右上がりになる。そして、急冷前の母合金よりも平衡水素圧が高く、 $T=40^\circ\text{C}$ の場合、水素吸蔵量が母合金の 70% に低下している。

図 6 は急冷後の凝固物を細かく粉碎して活性化し易い状態にして測定した結果で、 $T=80^\circ\text{C}$ および 40°C の場合

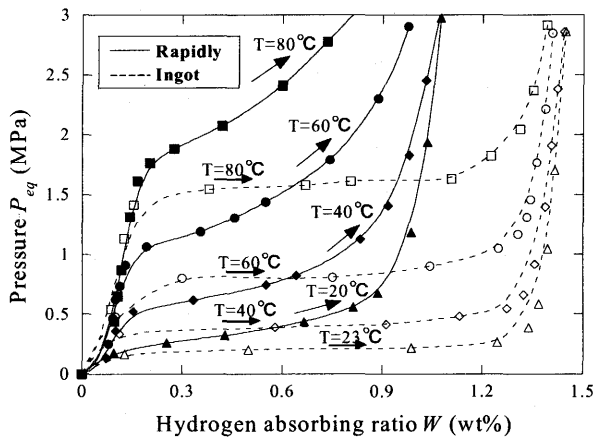


Fig. 5 PCT Curves for Rapidly Solidified Alloy

について図5との比較を示す。各温度における曲線は一致しており、形状の影響は認められない。また、測定終了後の試料を観察したところ、微粒化がかなり進んでおり試料の原形は全く残っていなかった。したがって、急冷凝固物は表面層だけでなくバルク全体の特性が低下したと考えられる。

図7は石英ガラス管内の母合金をアルゴンガス雰囲気中で1450℃まで加熱した後、溶湯を噴射せずに石英容器内で徐冷した場合 (Slowly)、水面付近をアルゴンガスで置換した静止水中に噴射した場合 (In argon gas) および回転水中紡糸で急冷した場合 (Rapidly) についてPCT特性の比較を示す。いずれの場合もプラトー域が右上がりになり、石英管内で徐冷 (Slowly) した場合も水素吸蔵量が $T=40^\circ\text{C}$ で母合金の80%程度に低下している。以上の結果から、凝固細線の性能低下は溶解時の石英ガラス管との反応により生じた可能性が大きい。

4. 結論

水素吸蔵合金細線製造の可能性を検討するために、口径0.5 mmの石英製ノズルを用いてLaNi₅合金の回転水中紡糸実験を行った。その結果、紡糸条件によって長さ約30 cm、直径0.15~0.5 mmの細線状、片面がごつごつしたりボン状および粒状の凝固物が得られた。しかし、その水素吸蔵特性は急冷前の母合金の70%程度に低下した。その原因として、バルクのLaNi₅が融解中に石英ノズルと反応して性能が低下した可能性が高い。したがって、凝固細線のPCT特性の低下を防ぐためにはノズルと溶湯の反応を極力抑える必要がある。現在、カーボン製ノズルを用いた実験を検討中である。

最後に、本研究は平成10年度度住友財団環境助成金および平成12~13年度度文部省科学研究費補助金(基盤研究

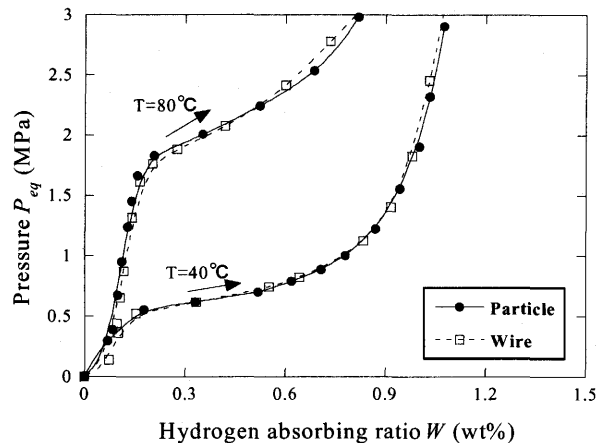


Fig. 6 PCT Curves for Rapidly Solidified Alloys of Wire and Particle

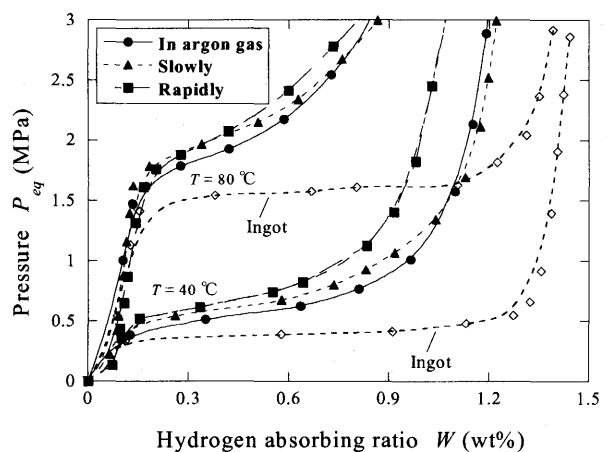


Fig. 7 PCT Curves for Rapidly Solidified Alloys and Slowly Solidified Alloy

(B)(2)の援助を受けた。ここに記して謝意を表す。

文献

- 1) 大角泰章：水素吸蔵合金—その物性と応用—，アグネ技術センター (1993)
- 2) 田村英雄，水素吸蔵合金，エヌ・ティー・エス，(1998)
- 3) T. Sakai, H. Miyamura, K. Oguro and T. Ishikawa: Z., Phys. Chem., **164**(1989), 195.
- 4) T. Sakai, et al., T. Hazama, H. Miyamura, N. Kuriyama, A. Kato and H. Ishikawa, J. Less-Common Met., **172/174** (1991), 1175
- 5) R. Mishima, H. Miyamura, T. Sakai, N. Kuriyama, H. Ishikawa, and I. Uehara, J. Alloy Comp., **192**(1993), 167.
- 6) 青木清，増本健，日本金属学会会報，第22巻，第10号 (1984)，818

- 7) 上仲秀哉, 志田善明, 神代光一, まてりあ, 日本金属学会会報, 第36巻, 第2号(1997), 104.
- 8) 石川博, 化学工学, 第50巻, 第256号(1985).
- 9) H. Ishikawa, *J. Less-Common Metal*, **107/105**(1985)
- 10) 裴相哲, 小川真人, 中野智普, 勝田正文, 第37回日本伝熱シンポジウム講演論文集, Vol. II, (2000), 413
- 11) A. Inoue, H. S. Chen, J. T. Karause, T. Masumoto and M. Hagiwara, *J. Mater. Sci.*, **18** (1983), 2743.
- 12) M. Hagiwara, A. Inoue and T. Masumoto, *Met. Trans.*, **13A**(1982), 372.
- 13) M. Inoue, H. Furukawa, M. Hagiwara, I. Ohnaka and T. Masumoto, *Met. Trans.*, **18A**(1987), 621.
- 14) 萩原道明, 塑性と加工, 31 (1990), 132.
- 15) 大仲逸雄, 福迫達一, 大道徹太郎, 日本金属学会誌, **15** (1981), 751.
- 16) I. Ohnaka, *Int. J. Rapid Solidification*, **1** (1985), 219.
- 17) Y. Abe, K. Miyazawa and M. Nakamura, R. Mishima, *Trans. ISIJ*, **27** (1987), 929.
- 18) B. Heyber and G. Frommeyer, *Materials Science and Engineering*, **A113** (1991), 667.
- 19) 島岡三義, 大中逸雄, 山内勇, 前田宗彦, 日本金属学会誌, **61** (1997), 1115.
- 20) 曹奎常, 高松洋, 本田博司, 日本金属学会誌, **62** (1998), 189.
- 21) 曹奎常, 高松洋, 本田博司, 日本金属学会誌, **62** (1998), 662.
- 22) 野村勁, 秋葉悦男, 石堂喜彦, 早川博, 小野修一郎, 科学技術研究報告, 85/65 (1990), 25.