Mg₂Ni 合金の均質化処理およびプロチウム吸・脱蔵特性

奥村 勇人*・鎌土 重晴**・小島 陽**

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 50, No. 12 (2000), pp. 666-670

Homogenization and protium absorbing/desorbing characteristics of Mg₂Ni alloy

Hayato OKUMURA*, Shigeharu KAMADO** and Yo KOJIMA**

The Mg₂Ni alloy was homogenized by a multi-stage heat treatment to assure the single phase, and its protium absorption and desorption characteristics were investigated. The results show that the Mg₂Ni alloy containing a small amount of MgNi₂ phase can be obtained by the heat treatment just below the peritectic temperature. The PCT curve shows two plateaus of Mg and Mg₂Ni in the as-cast specimen. However, the plateau pressure of Mg solid solution is hard to appear in the heat-treated specimen because it is homogenized during the multi-stage heat treatment. Both activated as-cast and heat-treated specimens absorb protium at room temperature. They have higher protium contents than before activation. This phenomenon is caused by new surface formation and an increase in reaction area due to activation. As the elapsed time after taking specimens out from hydrogen atmosphere increases, the protium desorption temperature decreases and desorbed protium content increases. The decrease in desorption temperature is caused by a decrease in microtwinning in Mg₂NiH₄ low temperature phase. Also, grinding the powder of the hydride leads to similar improvement of hydrogen desorbing characteristics.

(Received May 13, 2000)

Keywords: Mg₂Ni alloy, protium absorbing/desorbing characteristics, homogenization, heat treatment, pressure-composition isotherms

1. 緒 言

近年、化石燃料の大量消費による地球温暖化の問題から、CO₂ ガスを削減可能な電気自動車やハイブリッドカーおよび燃料電池搭載車が注目されている。中でも燃料電池搭載車は、優れたエネルギー変換特性を持ち、燃料である水素を簡単に再充填できるという利点を持つことから次世代自動車の本命と見られている。また、燃料である水素を安全に扱うには、プロチウム吸蔵合金が最適と言える。そのため、実用化に際しては、大きなエネルギー変換・貯蔵機能を有するプロチウム吸蔵合金の開発が重要なポイントとなる。そこで、我々はプロチウム吸蔵合金の中でも多量のプロチウムを吸蔵可能で、さらに軽量かつ安価な Mg₂Ni 合金¹⁾に注目した。しかし、Mg₂Ni 合金は、プロチウム吸・脱蔵温度が他の合金よりも高く、大気圧以上のプロチウム解離圧を得るためには高温を要する^{2),3)}。一方、Mg₂Ni 合金は L+MgNi₂→Mg₂Ni という包晶反応により生成されるため⁴⁾、鋳造したままでは非平衡凝固により MgNi₂ 相およびマグネシウム固溶体 (α(Mg) 相) が残留する。従来の研究では、このような他の相を含んだままの状態の試料を用いて測定しているにすぎず、Mg₂Ni 単相から得られたデータとは言いがたい。

Table 1 Chemical composition of Mg₂Ni (mass%)

Alloy	Ni	Mg
Mg ₂ Ni	54.58	bal.

そこで本研究では、まず Mg₂Ni 合金の基本的なプロチウム吸蔵特性を調べるために、Mg₂Ni 単相となるように熱処理を施した試料を作製し、それらのプロチウム吸・脱蔵特性について評価した。

2. 実験方法

合金の溶製は、高周波誘導真空溶解炉にて、99.98%Mg および99.99%Niを用いて、アルゴンガス雰囲気中で行った。Table 1に溶製した合金の化学組成を示す。また、本研究で使用する合金は、プロチウム吸蔵量を多くするため Mg₂Ni 単相の合金が望ましい。しかしながら前述したように、凝固させたままでは非平衡凝固が生じ、Mg₂Ni 単相の組織が得られない。そこで、Mg₂Ni 単相あるいは若干 MgNi₂ 相を含むような試料となるように包晶反応を利用した熱処理を施した。熱処理方法を Fig. 1 に示す。これは、760°Cの包晶温度

* 長岡技術科学大学大学院 (〒940-2188 新潟県長岡市上富岡町1603-1)。Graduate school, Nagaoka University of Technology (1603-1 Kamitomioka, Nagaoka-shi, Niigata 940-2188).

** 長岡技術科学大学 (長岡市)。Nagaoka University of Technology (Nagaoka-shi, Niigata).

Fig. 1 Multi-stage heat treatment process for homogenization of Mg_2Ni alloy.

Fig. 2 Results of X-ray images and quantitative analyses of as-cast specimen of Mg_2Ni alloy.

の直下 (755°C) に保持することによって、非平衡に凝固した $\text{Mg}+\text{Mg}_2\text{Ni}$ 共晶部を溶解し、それと MgNi_2 相を反応させ、 Mg_2Ni 相に変態させようという方法である。さらに液相量を増加させ、反応をより速くさせるため、途中、包晶温度直上となる 765°C まで昇温した。実験には大気炉を用い、簡易密閉容器内で $200\text{ cm}^3/\text{min}$ のアルゴンガスを流しながら行った。

組織観察は、光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて行い、EPMA および X 線回折により晶出相の同定を行った。

プロチウム吸蔵特性は、アルゴンガス雰囲気中で $75\text{ }\mu\text{m}$ 以下まで粉碎した試料を用い、ジューベツ型装置により測定した。その際、高純度水素ガス (7N) を用い、初期水素ガス圧を $0.87\sim 0.89\text{ MPa}$ とし、 $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ で室温から 300°C まで昇温した際の容器内部の水素圧を測定し、温度と吸蔵量の関係を求めた。PCT 線図は、 250°C において真空原点法により測定した。

プロチウム放出特性の評価には 250°C で最大までプロチウムを吸蔵させた試料を用いた。測定には TG/DTA を使用し、6N の高純度アルゴンガス雰囲気中にて 30°C から 400°C まで $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温した際の重量変化を測定し、放出量に換算して評価した。なお、活性化処理は、吸・脱蔵サイクルを繰返すことによって行い、吸蔵曲線に変化が見られなくなった時点を終了とみなした。また、活性化処理は、 250°C 、 0.2 MPa の水素圧力で 3 h 行った。

3. 結果および考察

3.1 組織

铸造材では、Fig. 2 の SEM 像および構成元素の X 線像

Fig. 3 Microstructure and X-ray diffraction patterns of (a) as-cast and (b) heat-treated specimens of Mg_2Ni alloy.

Fig. 4 Pressure-composition isotherms for (a) as-cast and (b) heat-treated specimens of Mg_2Ni alloy at 250°C .

に示すように Mg_2Ni 相中に板状の MgNi_2 相が残留し、相境界に $\alpha(\text{Mg})$ 相と Mg_2Ni 相の共晶部が形成される。Fig. 3 に Mg_2Ni 合金铸造材および熱処理材の組織写真および X 線回折結果を示す。铸造材では、 $\alpha(\text{Mg})$ 相、 Mg_2Ni 相および MgNi_2 相の 3 相からの回折ピークが認められ、EPMA 分析結果と一致する。一方、熱処理材では、組織写真に見られるように粒界付近に一部 $\alpha(\text{Mg})$ 相が残留するが、X 線回折結果からは、 $\alpha(\text{Mg})$ 相からの回折ピークは認められない。このことは残留 $\alpha(\text{Mg})$ 相が比較的少量であることを意味し、組織の均質化が進んでいることを示している。また、若干存在する MgNi_2 相は、 Mg_2Ni 相中に微細に分散する。

3.2 PCT 特性

Fig. 4 に活性化処理した Mg_2Ni 合金铸造材および熱処理材の PCT 線図を示す。铸造材には二つのプラトーが観察される。低圧側のプラトーは $\alpha(\text{Mg})$ 相⁵⁾、高圧側のプラトーは Mg_2Ni 相⁶⁾ のプロチウム吸蔵過程に相当する。熱処理材では組織の均質化が進み、ほぼ Mg_2Ni 単相となるため、 $\alpha(\text{Mg})$ 相に対応するプラトーが現れにくくなる。なお、両

Fig. 5 Microstructure of as-cast specimen absorbed up to protium content of 0.1 mass% under an initial pressure of 0.9 MPa and temperature of 250°C.

Fig. 6 Changes in protium content absorbed by as-cast and heat-treated specimens of Mg_2Ni alloys during heating under a rate of $0.5^\circ C/min$ and initial pressure of $0.87 \sim 0.89$ MPa before and after activation of specimen surface.

材ともプラトー圧、プロチウム吸蔵量はほぼ同じである。また、従来の報告²⁾と比較すると前者はほぼ同じであるが、後者は若干少ない。

3.3 プロチウム吸蔵特性

Mg_2Ni 合金鑄造材のプロチウム拡散経路を検討するために、約 $12\text{ mm} \times 12\text{ mm} \times 16\text{ mm}$ のブロック状の塊に $250^\circ C$ 、 0.9 MPa の条件で $0.1\text{ mass\%}$ のプロチウムを吸蔵させた試料のミクロ組織を観察した。その結果をFig. 5に示す。 Mg_2Ni 相中で濃灰色の線路の部分が、プロチウムが拡散した部分に相当するものと考えられる。右図の拡大写真中に矢印で示した白色の $MgNi_2$ 相と Mg_2Ni 相の界面が濃灰色となっていることから、プロチウムはその界面を優先的に拡散しているものと推測される。以上のことから、プロチウムは、まず $\alpha(Mg)$ 相と Mg_2Ni 相の共晶部分を拡散し、それにより導入された歪あるいはマイクロクラックを介して $MgNi_2$ 相と Mg_2Ni 相の界面に到達し、その界面を優先的に拡散し、最終的に Mg_2Ni 相へと拡散するというメカニズムが予測される。Nachmanら⁷⁾も、プロチウムの拡散は、粒内よりも粒界や界面の方が速いことを報告しており、本実験結果もそれと一致する。

Fig. 6に活性化前後の Mg_2Ni 合金鑄造材および熱処理材を用いて、初期水素ガス圧力 $0.87 \sim 0.89\text{ MPa}$ 、昇温速度 $0.5^\circ C/min$ の条件で室温から $300^\circ C$ まで昇温したときのプロチウム吸蔵量の変化を示す。活性化前後で、プロチウムの吸蔵過程は大きく異なる。活性化処理をすることによって室温付近からプロチウムを吸蔵するようになる。これは、活性化

Fig. 7 Mass changes and DTA curves of hydrided specimens of as-cast Mg_2Ni alloy during heating under a rate of $0.5^\circ C/min$ with Ar flow by TG/DTA after maximum protium absorption.

処理中のプロチウム吸・脱蔵に伴う歪の導入により合金粉末が微粉化し、試料粒径が約 $5\text{ }\mu m$ と小さくなることから、酸化物等のない新規表面の生成による反応面積の増大に起因するものと考えられる。さらに、活性化処理後のプロチウムの吸蔵は2段階に分かれる。これは、前述の吸蔵経路のことを考慮すると以下のように推測できる。1段階目の吸蔵は Mg_2Ni 相への水素の固溶⁸⁾あるいは $\alpha(Mg)$ 相の水素化物形成によるものであり、2段階目は Mg_2Ni 相の水素化物形成によるものと考えられる。また、 Mg_2Ni 相のプロチウム吸蔵が活性化前と比較して高温側に移行する。熱力学的な観点から考えると、 Mg_2Ni 相自体の吸蔵開始温度は、圧力および温度が同じであれば一定のはずである。そこで、2段階目の吸蔵が高温側にずれる理由として、以下のことが考えられる。活性化前のプロチウム吸蔵初期には、前述したように、 $MgNi_2$ 相と Mg_2Ni 相の界面あるいは共晶部分に吸蔵される。また、その吸蔵された部分の周りに生じた歪が、 Mg_2Ni 相へのプロチウム拡散を容易にすることが考えられる。しかしながら、活性化処理による微粉化のためにプロチウムが吸蔵しやすい界面が少なくなることから、2段階目の吸蔵が高温側に移行すると考えられる。また、活性化後の熱処理材は、鑄造材と比較して2段階目の吸蔵が高温側に移行する。これは、鑄造材と比較して、 $\alpha(Mg)$ 相および $MgNi_2$ 相が減少することから

ら、1段階目の $\alpha(Mg)$ 相の吸蔵量が減少し、2段階目の Mg_2Ni 相の吸蔵が高温側に移行するものと考えられる。さらに、活性化前後の吸蔵量を比較すると活性化処理による新規表面の

Fig. 8 X-ray diffraction patterns and scanning electron micrographs of as-cast specimen of Mg_2Ni alloy hydride. Elapsed time after taking specimens out from hydrogen atmosphere: (a) 200 h, (b) 8000 h and (c) ground.

増加により、酸化物等のない表面からのプロチウムの拡散が促進され、 300°C までの昇温中に吸蔵されるプロチウム量は増加する。また、活性化後の試料の 200°C 付近の特異な曲線形状は、急激なプロチウム吸蔵による発熱反応に炉の温度制御が追従できないために生じたものである。また、熱処理材の発熱量が大きい理由は、 Mg_2Ni 相が多く存在するためと考えられる。

3.4 プロチウム放出特性

Fig. 7に活性化処理後、 250°C で最大までプロチウムを吸蔵させた Mg_2Ni 合金鑄造材の昇温に伴う(a)質量変化および(b)DTA曲線を示す。図中に示した放置時間とはプロチウムを最大まで吸蔵させた後、水素雰囲気から試料を取出し、4Nのアルゴン雰囲気のグローブボックス内にてプロチウム放出特性試験開始まで放置していた時間を示す。放置時間の経過とともに放出温度は低温側へ移行し、放出量も増加する。放置時間が1hの場合、3つの吸熱ピークが観察される。また、放置時間の経過に伴い、それらの吸熱ピークが変化することから構成相に変化が生じているものと考えられる。 250°C でプロチウムを吸蔵させたままの試料の一部には、粒子の凝集が観察された。放置時間が長くなると、水素化・脱水素化によって導入された歪により試料は自然崩壊することが考えられ、その際に構成相の変化が生じることが考

Fig. 9 Mass changes in hydrided each specimen of Mg_2Ni alloy during heating under a rate of $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ with Ar flow by TG/DTA after maximum protium absorption at 250°C .

えられる。そこで、放置時間の異なる試料に加えて凝集した試料をグラインディングし、破碎させた試料（破碎材）のX線回折を行った。Fig. 8に(a)放置時間200 h, (b)8000 hの試料および(c)破碎材のX線回折およびSEM観察結果を示す。放置時間200 hの試料に見られる高い強度を示す 24° の回折ピーク（図中の矢印）は、早川ら⁹⁾によって報告されている Mg_2NiH_4 高温相に対応するものと考えられるが、Fig. 7(b)に示した試料のDTA曲線には、高温相からの吸熱ピークは認められない。また、放置時間8000 hの試料では、 24° の高温相からと思われる回折ピークの強度が減少し、 Mg_2NiH_4 低温相⁹⁾からの回折ピークが明確に現れるようになる。また、破碎材は、放置時間の長い試料と同様な結果を示す。グラインディングすることにより粒径は、図に見られるように十分に破碎され、また、水素化物粉末の色は、グラインディング前後で赤茶色から黒色に変化する。Zollikerら¹⁰⁾も同様な回折ピークおよび試料粉末の色の変化を報告している。彼らは、低温相の結晶構造中にマイクロ双晶（microtwinning）を導入したモデルを考案し、その結晶構造解析結果より、マイクロ双晶が増加するとその回折ピークの強度が大きくなることを報告している。

以上のことからFig. 8(a)に見られる 24° の回折ピークは、マイクロ双晶を多く含んだ低温相であり、放置時間を長くするあるいは破碎することにより、マイクロ双晶が減少し、その結果、プロチウム放出温度が低温側にシフトするものと考えられる。また、 Mg_2Ni 相の水素化物は、 235°C 付近で相転移を起こし、転移点より温度が高ければ立方晶の CaF_2 型構造（高温相）になり、転移点以下の温度では立方晶がひずまされた単斜晶構造となることが報告されている¹¹⁾。したがって、本実験のように、 250°C で水素化させた状態では、プロチウム吸蔵相は高温相として存在するが、ホルダー中での徐冷中に低温相に構造変態し、その際にマイクロ双晶も導入されるものと考えられる。また、Noreusら¹²⁾のTEM観察の結果から、マイクロ双晶面は(001)面に平行であるが、その双晶面における原子位置が通常の双晶と異なり、連続性がなく、ずれた状態にあること、そのため双晶がグラインディングのような圧縮を加えることによって容易に減少することが報告されている。このことは、マイクロ双晶は不安定な状態にある

ことを示唆するものであり、その結果として、室温に放置するだけでも時間の経過に伴い減少するものと推察される。

Fig. 9 に Mg_2Ni 合金の鋳造材、熱処理材およびそれぞれの破砕材の温度上昇に伴う質量変化を示す。ここでは、放置時間を十分に長くし、放出量がほぼ一定となった試料および破砕材を使用した。また、十分に放置した鋳造材および熱処理材は、約180°Cからプロチウムを放出し始め、約300°Cまでに吸蔵量の約85%のプロチウムを放出する。破砕材は両試料ともに室温付近から緩やかに、約190°Cから急激にプロチウムを放出し始め、約250°Cまでに吸蔵したプロチウムのほぼ全量を放出する。また、破砕材の室温付近からの緩やかなプロチウムの放出は、構成相に変化がある可能性があるため、X線回折を行った。しかし、Fig. 8(c)と同様なX線回折結果が得られたことから、構成相の変化によるものではないと考えられる。これは、試料をグラインディングすることにより、各粒子が破砕するとともに、その応力によって歪が生じると予想される。その歪により、試料表面からのプロチウム放出が容易になるものと考えられる。一方、グラインディングにより吸蔵したプロチウムとアルゴンガス中のわずかな酸素とが反応し、試料表面に水分が吸着している可能性もある。そこで、XPSによって、試料表面の状態を調べたが、水和物および水酸化物等は観察されなかった。

4. 結 言

本研究では、 Mg_2Ni 合金の基本的なプロチウム吸蔵特性を調べるために、 Mg_2Ni 単相となるように包晶温度を利用した熱処理を施した試料を作製し、それらのプロチウム吸・脱蔵特性について評価した。得られた結果を要約すると以下のようになる。

(1) Mg_2Ni 合金を包晶温度760°Cの直下および直上間で温度サイクルさせることにより、ほぼ $\alpha(\text{Mg})$ 相は消失し、 Mg_2Ni 相中に、若干の MgNi_2 相が微細に分散した組織が得られる。

(2) 熱処理材では組織の均質化が進み、ほぼ Mg_2Ni 単相

となることからPCT線図において、 $\alpha(\text{Mg})$ 相のプラトーが現れにくくなる。

(3) 活性化処理により試料の粒径は約5 μm まで微粉化し、室温付近からプロチウムを吸蔵するようになる。

(4) 250°Cでプロチウムを最大まで吸蔵させた試料をアルゴン雰囲気中に長時間放置することにより、放出開始温度は低温側に移行し、放出量は増える。これは、低温相中のマイクロ双晶の減少によるものと考えられる。また、十分に試料を放置すれば、アルゴンフロー中において、約180°Cからプロチウムを放出し始め、約300°Cまでに吸蔵量の約85%を放出する。同様な結果は、水素化後の試料を破砕することによっても得られ、マイクロ双晶の減少を促進させることができる。

本研究は、文部省科学研究費補助金特定領域研究(B)「高性能マグネシウム合金の新展開」によることを附記し、謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) J. J. Reilly and R. H. Wiswall: J. Inorganic chemistry, **7** (1968), 2254.
- 2) 大角泰明: 水素吸蔵合金, アグネ技術センター; (1993), 160.
- 3) 秋葉悦男: 水素吸蔵合金, (監修田村英雄), (株)エヌ・ティ・エス, (1998), 168.
- 4) T. B. Massalski: Binary Alloy Phase Diagram, (eds. J. L. Murray, L. H. Bennet and H. Baker), ASM International, (1986).
- 5) J. F. Stampfer, Jr., C. E. Holly, Jr. and J. F. Suttle: J. Am. Chem. Soc., **82** (1960), 3504.
- 6) K. Nomura, E. Akiba and S. Ono: Int. J. Hydrogen Energy, **6** (1981), 295.
- 7) J. F. Nachman and D. A. Rohy: Met. Hydrogen Syst., Proc. Miami Int. Symp. 1981 (1982), 557.
- 8) D. Noreus and P.-E. Werner: Acta Chem. Scand. A **36** (1982), 847.
- 9) H. Hayakawa, S. Ono, Y. Ishido, K. Nomura, N. Nishimiya and A. Suzuki: J. Nat. Chem. Labor Ind., **80** (1985), 443.
- 10) P. Zolliker: Doctor thesis, University of Geneva.
- 11) たとえば, Z. Gavra, M. H. Mintz, G. Kimmmeel and Z. Hadari: Inorg. Chem., **18** (1979), 3595.
- 12) D. Noreus and L. Kihlberg: J. Less-Common Metals, **123** (1986), 233.