Ni コーティングした Mg および Mg-Ni 共晶合金の水素化速度

楠本真章* 斎藤英之

室蘭工業大学工学部材料物性工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 71, No. 2 (2007), pp. 164-169
© 2007 The Japan Institute of Metals

Hydrogenation Kinetics of Ni Coated Mg and Mg-Mg₂Ni Eutectic Alloy by Hybridization Method

Masaaki Kusumoto* and Hideyuki Saitoh

Department of Materials Science and Engineering, Muroran Institute of Technology, Muroran 050-8585

We have investigated a hydrogenation property of Ni coated Mg and Mg-Mg₂Ni eutectic alloy made by melting in sealed steel crucible. The hydrogenation kinetics of heat-treated Mg-Mg₂Ni specimen at 470°C greatly increased compared with that of the as-cast Mg-Mg₂Ni specimen. It is found that the coarsening of the microstructure improves the hydrogenation kinetics, because both of the Mg₂Ni phase and Mg phase grow by the heat-treatment in this alloy. The hydrogenation kinetics is considerably improved by Ni coating using hybridization machine for both the pure Mg and Mg-Mg₂Ni specimens. It is confirmed that the surface modification by the hybridization method effectively improves the hydrogenation kinetics. This improvement is attributed to the catalytic effect of coated Ni on the dissociation of hydrogen molecules into hydrogen atoms.

(Received October 16, 2006; Accepted November 27, 2006)

Keywords: hydrogen absorption alloy, magnesium nickel alloy, hybridization method, Hybridizer, nickel coating, heat-treatment, eutectic structure

1. 緒 言

Mg は資源的に豊富であり、比重が 1.74 (g/cm³) と軽く、その水素化物である MgH₂ の水素貯蔵量は 7.6 mass% と多いため、水素吸蔵合金の基合金として期待されている。しかしながら、Mg は水素の放出に約 300°C まで加熱する必要があることや、水素化速度が遅いといった問題点がある。Mg 基水素吸蔵合金としては、金属間化合物である Mg₂Ni や Mg₂Cu が知られており、Mg₂Ni では 3.6 mass% の水素を吸蔵することが報告されている^{1,2)}。また、Mg-Mg₂Ni 二元系合金は Mg₂Ni 相単体よりも高い水素吸蔵量を示すとともに、Mg₂Ni 相の触媒作用により水素化が促進されるため興味もたれている²⁾。メカニカル・アロイングやメカニカル・グラインディングなどでナノ複合化を行って水素吸放出特性を向上させる試みも盛んに行われている³⁻⁷⁾。しかしこれらの方法ではボールミルでの処理に長い時間が必要であることや、一度に作れる試料が少ないといった問題がある。

他に水素化速度を向上させる方法としては、表面改質を施すことが考えられる。Ni は分子状水素を原子状に解離する触媒効果が高いと考えられている⁸⁾。そこで本研究では Ni コーティングにより水素化速度を増加させることを考え、粉末に手軽に Ni コーティングできるハイブリダイゼーション

システムに着目した。これは粉体工学の分野で最近使われ始めた装置であり、乾式で微粒子同士の表面改質を行う装置である。この装置では、ブレードを高速回転させて生じた高速気流中に粉末を入れ、衝撃力を主体とする機械的エネルギーを与えることでコーティングする粒子を固定化し、成膜化処理を行っている⁹⁾。現在のところ、医薬品の錠剤へのコーティングやトナーへの色素のコーティングなどに使用されているが、水素吸蔵合金の表面改質が試みられた例がわずかにあるものの^{10,11)}金属材料のコーティングへの応用はほとんど行われていないようである。このハイブリダイザーでは、短時間(1-10 min)で表面改質を行なうことができ、機械的乾式処理のため排水による汚染が無く、大量に生産できるため低コスト化を望める、等の特徴がある。

そこで本研究では、短時間で表面改質を行える装置であるハイブリダイザーを用いて Mg 合金粉末に Ni コーティングを行い、表面改質により Mg 合金の水素化速度を向上させることを試みた。また、Mg-Mg₂Ni 共晶合金に熱処理を施し、Mg₂Ni 相を粗大化させることで水素化速度が向上することを示唆する結果が得られている¹²⁾ので、Mg-Mg₂Ni 共晶合金に熱処理を施すことによる水素化速度の変化についても検討した。

2. 実 験 方 法

公称組成 99.9% の Mg と 99.95% の Ni を共晶組成である

* 室蘭工業大学大学院生 (Graduate Student, Muroran Institute of Technology)

Mg-11.3 mol%Ni となるように秤量した後, Ar 雰囲気中にて鋼鉄製密閉ルツボに密封し, 電気炉にて 800℃ で 3 h 保持して溶解した. 溶解後, ルツボごと氷水中に投入して冷却処理を行ったものを as-cast 材とし, as-cast 材を Ar 雰囲気中にて 470℃ で 3 h 保持した後, 炉冷したものを熱処理材とした. なお, 鋼鉄製密閉ルツボを用いた場合, 溶解前後で組成はほとんど変化しない¹²⁾.

as-cast 材, 熱処理材および Mg 塊からやすりを用いて試料粉末を作成し, 粒径 75–250 μm に分粒した. これらの試料と粒径 0.4 μm の Ni 粉末を重量比 5 : 1 の割合で混合し, ハイブリッド処理を行った. ハイブリッド処理はハイブリダイザー(株式会社機械製作所製 NHS-0 型)を用いて試料の表面に Ni をコーティングすることにより行った. Fig. 1 にハイブリダイザーの模式図を示す. この装置は高速回転するブレードのついたローター, ステーター, および循環回路で構成される. 装置内に投入された試料は反時計方向に高速回転するブレードから衝撃を受け, ブレードが起こす気流により循環経路を通して装置内に回り, 再びブレードから衝撃を受ける. これにより粒子を球形化することや, 衝撃力によって粒子表面に他の粒子をたたきつけることで成膜化することができる. 本研究では, as-cast 材および熱処理材の粉末, あるいは Mg 粉末をハイブリダイザーに投入してそれぞれ 5 分間球形化処理した後 Ni を投入し, 5 分間 Ni コーティング処理を行った. この時のローターの回転速度は 8000 rpm (外周速度 50 m/s) であり, Ar 雰囲気中にてハイブリッド処理を行った. 以後, as-cast 材, 熱処理材, および Mg 粉末にハイブリダイザーを用いて Ni コーティングを行った試料をそれぞれ as-cast HY 材, 熱処理 HY 材, および Mg HY 材と呼ぶ.

ハイブリッド処理前と処理後の試料は, X 線回折(XRD)測定により形成相の同定を行うとともに, 走査型電子顕微鏡(SEM)により粉末形状および微細組織の観察を行った. これらの試料の水素化速度はジューベルツ法により評価した. 試料セルに試料粉末を入れ, 真空中にて 350℃ で 9 h 保持した後, この温度のまま 9 MPa の水素を試料セルに導入して水

素を吸蔵させた. このときの試料セル内の水素圧の減少量を測定し, 試料粉末への水素の吸蔵量に換算した. 水素化速度測定を行った後, 試料を 350℃ にて 10 h ロータリーポンプで脱水素した後, 再び XRD 測定を行った.

3. 結果と考察

3.1 X 線回折測定結果

Fig. 2(a), (b), (c), (d)に, それぞれ Mg 粉末, Mg HY 材, as-cast 材, as-cast HY 材の X 線回折図形を示す. Mg 粉末は Mg 相のみから, as-cast 材は Mg 相と Mg_2Ni 相の二相からなることが確認できる. 熱処理材も as-cast 材と同様に Mg 相と Mg_2Ni 相の二相からなっていた. ハイブリダイザーにより Ni コーティングを行った試料である Mg HY 材では Mg 相と Ni 粉末に起因する回折ピークのみが観察されたことから, Ni は Mg と化合物を形成するのではなく, 混合された状態となっていることがわかる. as-cast HY 材および熱処理 HY 材で観察された回折ピークは Mg 相, Mg_2Ni 相および Ni に起因するピークのみであった. これらの試料においても, Mg HY 材の場合と同様に, ハイブリッド処理では新たな化合物相は形成されないと考えられる.

Fig. 1 Schematic view of the hybridization machine.

Fig. 2 X-ray diffraction profile before hydrogenation: (a) Mg specimen, (b) Mg HY specimen, (c) Mg-Mg₂Ni as-cast specimen, (d) Mg-Mg₂Ni as-cast HY specimen.

Fig. 3 X-ray diffraction profile after hydrogenation: (a) Mg specimen, (b) Mg HY specimen, (c) Mg-Mg₂Ni as-cast specimen, (d) Mg-Mg₂Ni as-cast HY specimen.

Fig. 3(a), (b), (c), (d)に、それぞれ水素化速度測定後のMg粉末、Mg HY材、as-cast材、およびas-cast HY材のXRD測定結果を示す。Mg粉末とas-cast材では水素化後の変化は見られないが、Mg HY材ではMg相とNi相の他にMg₂Ni相に起因するピークが現れた。as-cast HY材ではMg₂Ni相のピーク強度が強くなっていた。ここで、Mg HY材において、水素化速度測定をせずに真空中にて350℃で9 h保持したままの試料においてもMg₂Ni相に起因するピークが出現することを著者らは確認している。これらのことから、ハイブリッド処理を行った試料において、コーティングされたNiの一部は水素化測定前の350℃に保持されている間にすでに試料表面のMgと反応してMg₂Ni相を形成するとともに、その後の水素化処理や脱水素化処理の間にもMg₂Ni相を形成するものと考えられる。

3.2 SEM 観察結果

Fig. 4(a), (b), (c), (d)に、それぞれMg粉末、Mg HY材、as-cast材、およびas-cast HY材のSEM写真を示す。Fig. 4(a)、および(c)に示すように、Mg粉末およびas-cast材の粉末はやすりで切削して作成したので、これらの粉末は削り節状の形状をしている。Fig. 4(b)、および(d)に示すように、これらの試料にハイブリッド処理を行うことにより形状は球形化している。また、添加したNi粒子は観察されないことから、Niは試料表面にコーティングされているものと考えられる。また、写真では示していないが、ハイブリッド処理後の試料形状は熱処理HY材でも同様であった。

Fig. 5(a)および(b)にas-cast材と熱処理材のSEM組織写真を示す。明るく観察される領域と暗く観察される領域が観察された。これらの試料はMg相とMg₂Ni相の二相から

Fig. 4 SEM micrographs of the specimen: (a) as-grinded Mg specimen, (b) hybridization treated Mg specimen, (c) as-grinded Mg-Mg₂Ni as-cast specimen, (d) hybridization treated Mg-Mg₂Ni as-cast specimen.

Fig. 5 SEM micrographs of (a) Mg-Mg₂Ni as-cast specimen, and (b) Mg-Mg₂Ni heat-treated specimen.

なることは X 線回折測定で確認している。SEM 観察では、重い金属の方が軽い金属よりも明るく観察されるので、明るく観察される領域は Mg₂Ni 相であり、暗く観察される領域は Mg 相であることがわかる。これらの試料の組織は as-cast 材では非常に微細である。as-cast 材に熱処理を施して作成した熱処理材では、共晶組織を形成する Mg 相と Mg₂Ni 相がそれぞれ成長し、組織が粗大化していることがわかる。

3.3 微細組織と水素化速度の関係

Fig. 6 に Mg 粉末, as-cast 材, および熱処理材の 350°C における水素導入直後から 200 min までの水素吸蔵量の変化を示す。この測定温度では、これら 3 種類の試料全てにおいて水素は吸蔵された。Mg 粉末と as-cast 材では水素吸蔵量は時間とともに緩やかに増加し、定常状態には達せず水素を吸蔵し続けるが、as-cast 材の方が 200 min までに吸蔵された水素量は多い。また、熱処理材では約 10 min で 3 mass% の水素を吸蔵した。このことから、Mg₂Ni 相の存在は水素化速度を増加させることがわかる。これは、Mg₂Ni 相の触媒効果²⁾によるものと考えられる。また、同じ組成で組織の大きさが異なる as-cast 材と熱処理材の水素吸蔵量の比較から、Mg₂Ni 相は微細であるよりも粗大である方が水素化を促進させることがわかる。Mg-Mg₂Ni 共晶合金において、Mg₂Ni 相が粗大である方が水素化は促進されること

Fig. 6 Comparison of the hydrogen absorption capacity of Mg and Mg-Mg₂Ni eutectic alloy.

Fig. 7 Comparison of the hydrogen absorption capacity of Mg specimen, Mg-Mg₂Ni as-cast specimen, Mg-Mg₂Ni heat-treated specimen, Mg HY specimen, Mg-Mg₂Ni as-cast HY specimen, Mg-Mg₂Ni heat-treated HY specimen.

Fig. 8 Comparison of the hydrogen absorption capacity of Mg and Mg-Mg₂Ni eutectic alloy at region of short measuring time.

が示唆されており¹¹⁾、本研究結果はこのことを裏付けるものである。

この Mg_2Ni 相の大きさの違いによる水素吸収速度の違いに関しては、試料表面からの水素の侵入速度と、試料内部での水素の拡散速度の 2 つの影響が考えられる。Fig. 6 に示される as-cast 材の水素吸蔵量の時間変化では、60 min 付近から吸収速度に変化が見られ、この時間から試料に何らかの変化が生じたことを示している。この吸収速度が変化する時間は測定する試料ごとに少しずつ異なることを我々は確認している。このような水素の吸収速度の突然の変化が試料内部の組織の変化による拡散係数の変化によるものとは考えにくい。むしろ、as-cast 材において水素の吸収速度が変化する時間が試料ごとに変動することは、試料表面の状態が不安定であることを示しているように思われる。Mg-Ni 合金では Mg が優先的に酸化され、試料表面が大気中に曝されたときに形成される酸化膜が水素浸透の障壁となる。 Mg_2Ni 相が存在する場合にはこれが触媒的作用をして水素の侵入に対する Mg 酸化被膜の障壁効果を和らげるが、 Mg_2Ni 相が小さい場合には、表面に露出している Mg_2Ni 相上の大部分を Mg 相から発生した酸化被膜が成長して覆ってしまうことが考えられ、その結果 Mg_2Ni 相の触媒作用が阻害されるのではないかと推測される。 Mg_2Ni 相が粗大な場合には、 Mg_2Ni 相上を Mg 酸化被膜が覆う面積が少なくなり、 Mg_2Ni 相の触媒作用がそれほど失われずに済む。このようにして試料表面での触媒活性が Mg_2Ni 相の大きさにより変化するため、 Mg_2Ni 相の大きな熱処理材の方が容易に水素化されたものと思われる。

3.4 水素化速度におよぼすハイブリッド処理の効果

Fig. 7 に Mg 粉末、as-cast 材、および熱処理材のハイブリッド処理前後における水素導入直後から 200 min までの水素吸蔵量の変化を示す。as-cast 材と as-cast HY 材を比較すると、as-cast 材では水素導入直後には水素化があまり進まないが、ハイブリダイザーを用いて Ni コーティングを施した as-cast HY 材では水素導入直後から急激に水素を吸蔵し、水素化が容易に行われていることがわかる。同様に、熱処理材と熱処理 HY 材での比較においても、Ni コーティングを行っている熱処理 HY 材の方が水素化は容易となっている。さらに、Mg 粉末でさえも Ni コーティングを行うことにより、水素化速度は増加することが確認できた。これは Ni の分子状水素を原子状に解離する触媒活性が高いため、表面からの水素の侵入が容易になったことによると考えられる。このように Mg 粉末や Mg- Mg_2Ni 共晶合金にハイブリッド処理を施すことにより水素吸蔵速度が増加していることから、Ni コーティングによる表面処理は、水素化速度の向上に有効であることがわかった。また、ハイブリダイザーを用いた表面処理は水素化の促進に著しく有効であることが示された。

3.5 水素化に対する微細組織と Ni コーティングの複合効果

Fig. 8 は水素導入直後から 20 min までの短時間側の Mg

HY 材、as-cast HY 材および熱処理 HY 材の水素吸蔵量の変化を示す。水素化速度は熱処理 HY 材、as-cast HY 材、Mg HY 材の順に大きく、試料により水素化速度に違いが生じていた。どの試料もハイブリッド処理後の Ni コーティングの状態にはそれほど大きな違いは無いので、コーティングされた Ni による触媒効果の大きさには違いがないと考えて差し支えないと考えられる。すなわち、試料表面からの水素の侵入は、いずれの試料でも同じように十分に速いと考えて良いであろう。従って、ハイブリッド処理後の水素化速度の違いは、試料内部への水素の拡散速度の違いによることが考えられる。水素の拡散係数は Mg_2Ni 相では温度依存性が求められているが¹³⁾、Mg 相中の拡散係数は室温での値のみが報告されているため¹⁴⁾、室温の値で比較すると、 Mg_2Ni 相中の水素拡散係数の室温への外挿値 $3.5 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$ は、Mg 相中での値 ($1.1 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$) よりも大きい。また、Mg 相と Mg_2Ni 相中の水素拡散の活性化エネルギーが著しく異なることは考えにくいので、水素化速度試験を行った 350°C においても Mg_2Ni 相中の水素拡散係数の方が大きいとすることは妥当であろう。このため、試料内部に Mg_2Ni 相が存在しない Mg HY 材では as-cast HY 材および熱処理材より水素化速度が遅くなる。 Mg_2Ni 相が存在する as-cast HY 材と熱処理 HY 材の比較において、熱処理 HY 材の水素化速度が速いのは、 Mg_2Ni 相が粗大化することにより、 Mg_2Ni 相の界面を水素が拡散するよりも Mg_2Ni 相のバルク中を水素が拡散する方が容易になり、 Mg_2Ni 相そのものが水素の拡散経路となって試料全体への水素の浸透を容易にするためと考えられる。

以上のように、Mg- Mg_2Ni 共晶合金の水素化反応では、表面の触媒効果と試料内部での拡散の 2 つの因子が関与する。表面での触媒活性に対しては Mg_2Ni 相の大きさが関係するが、それ以上にハイブリッド処理による表面活性の向上の効果が大きい。水素の拡散に対しては、 Mg_2Ni 相を粗大にすることにより水素の拡散経路とすることができる。これらのことを組み合わせることにより、ハイブリッド処理と組織制御の相乗効果によりさらに水素化特性を向上させることができるものと考えられる。

4. 結 言

ハイブリダイザーを用いて Ni コーティングした Mg 粉末および Mg- Mg_2Ni 共晶合金の水素化特性を調べた。いずれの試料においてもハイブリッド処理により水素化速度はかなりの増大したことから、ハイブリダイザーを用いた表面処理は水素化の促進に著しく有効であることが示された。

ハイブリッド処理を施さない Mg- Mg_2Ni 共晶合金において、 Mg_2Ni 相が小さい試料よりも Mg_2Ni 相が成長して粗大となった試料の水素化速度が速いことが示され、水素化速度は共晶組織の形態に依存することがわかった。これは、試料表面での触媒活性が Mg_2Ni 相の大きさにより変化するためであることが示唆された。

ハイブリッド処理を行った試料の水素化には、表面での触媒活性と内部への拡散の 2 つの因子が関与するため、Ni

コーティングと組織形状の制御の相乗効果で水素化をより容易にできることが示された。

文 献

- 1) J. J. Reilly and R. H. Wiswall: Inorg. Chem. **6** (1967) 2220.
- 2) J. J. Reilly and R. H. Wiswall: Inorg. Chem. **7** (1968) 2257.
- 3) S. Orimo, H. Hujii and K. Ikeda: Acta mater. **45** (1997) 331-341.
- 4) H. Fujii, S. Orimo and K. Ikeda: J. Alloys and Comp. **253-254** (1997) 80-83.
- 5) G. Liang, S. Boily, J. Huot, A. Van Neste and R. Schulz: J. Alloys Compd. **267** (1998) 302.
- 6) G. Liang, S. Boily, J. Huot, A. Van Nesta and R. Schulz: J. Alloys Compd. **268** (1998) 302.
- 7) N. Hanada, T. Ichikawa and H. Fujii: J. Alloys Compd. **404-406** (2005) 716-719.
- 8) H. C. Siegmman, L. Schlapbach and C. R. Crundle: Phys. Rev. Lett. **40** (1978) 972.
- 9) Pamphlet of Nara Machinery Co. Ltd.
- 10) T. Hattori, T. Suda, S. Watanabe and S. Ohnuki: Abstracts of *Suiso sinkinou kenkyuukai* (2004) 30-31.
- 11) K. Ishiguro, T. Suda, S. Watanabe and S. Ohnuki: Collected Abstracts of the 2002 Autumn Meeting of the Japan Inst. Metals (2002) pp. 360.
- 12) K. Kominato, H. Homma and H. Saitoh: J. Japan Inst. Metals **69** (2005) 810-814.
- 13) Y. Fukai, K. Tanaka and H. Uchida: *Suiso To Kinzoku*, (UCHIDA ROKAKUHO PUBLISHING Co. Ltd., 1998) p. 116.
- 14) D. J. Fisher: *Hydrogen Diffusion in Metals*, A 30-Year Retrospective, (Scitec Publications Ltd., Switzerland, 1999) p. 133.