Mg/Cu 超積層体の初期水素化過程における競合反応による微細構造生成機構の解明^{*1}

田中孝治^{1,*2} 近藤亮太² 竹下博之²

¹ 国立研究開発法人産業技術総合研究所電池技術研究部門

² 関西大学化学生命工学部

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 85, No. 6 (2021), pp. 213-222

© 2021 The Japan Institute of Metals and Materials

Elucidation of Microstructure Formation Mechanism through Competitive Reactions during Initial Hydrogenation in Mg/Cu Super-Laminate Composites

Koji Tanaka^{1,*2}, Ryota Kondo² and Hiroyuki T. Takeshita²

¹ Research Institute of Electrochemical Energy, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Ikeda 563-8577

² Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, Kansai University, Suita 564-8680

Microstructure formation mechanism through competitive reactions during initial hydrogenation in Mg/Cu super-laminate composites (SLCs) was investigated. Mg/Cu SLCs (Mg₂Cu composition) were fabricated by accumulative roll bonding (ARB) and composed of laminate structures of Mg and Cu layers with the thickness of few hundreds nm. During the heating process of initial hydrogenation of Mg/Cu SLCs, hydrogenation of Mg and alloying of Mg with Cu followed by hydrogenation of Mg₂Cu occurs competitively. It is found that microstructures of Mg/Cu SLCs during initial hydrogenation have changed drastically depending on the order of hydrogenation of Mg and Mg₂Cu. The microstructures of Mg/Cu SLCs after initial hydrogenation can be categorized in three types such as (1) MgCu₂ network, (2) MgCu₂ sheath and (3) MgCu₂ layer. Features of differential scanning calorimetry (DSC) profiles of the first cycle were well explained by this microstructure formation mechanism. In order to achieve only MgCu₂ network structure, it is important to get fine, even and uniform microstructures in Mg/Cu SLCs. The large number of ARB cycles is inefficient to achieve the microstructures. Changing flow properties such as annealing during ARB, warm-rolling and ultrasonic assisted rolling can be good strategies for that purpose. [doi:10.2320/jinstmet.J2021011]

(Received February 18, 2021; Accepted March 4, 2021; Published April 23, 2021)

Keywords: microstructure formation mechanism, competitive reactions, initial hydrogenation, super-laminate composites, accumulative roll bonding, differential scanning calorimetry, activation energy, growth rates

1. 緒 言

持続可能な社会の構築のためには、地球温暖化の問題を解決することが極めて重要であり、低炭素化は、地球温暖化対策の最も重要な課題の1つである。そして、CO₂ 放出削減のためには、化石燃料に代わって再生可能なクリーンエネルギーを使用することが有効である。中でも、水素エネルギーは、最も将来性のあるクリーンエネルギーの1つである。しかしながら、水素をクリーンエネルギーとして利用するためには、水素を安全で使いやすい形で貯蔵する革新的技術を開発することが必須である。

マグネシウムは、MgH₂ の形で可逆的に 7.6 mass% の高容

量の水素貯蔵能を持ち^{1,2)}、低コスト、軽量、資源量も豊富であることから、水素貯蔵材料の有力な候補であると考えられている。しかしながら、MgH₂ の標準生成エンタルピーが $-74 \text{ kJ}(\text{mol H}_2)^{-1}$ と熱的に安定であるため、573 K を超える高温でさえ水素吸蔵・放出速度が低く、その利用に限度がある結果となっている³⁾。これらの弱点を克服するため、この数十年間、適切な金属と Mg の合金化⁴⁻⁶⁾、触媒添加⁷⁻¹¹⁾、ナノ結晶粒子化^{12,13)} など多くの努力がなされてきた。特に、メカニカル・アロイイングで作製された Mg-Ni 基水素貯蔵合金からは、強加工により水素吸蔵・放出反応速度が改善するという将来性のある結果が得られた¹⁴⁻¹⁶⁾。しかしながら、この合成プロセスはかなり費用が掛かる上に大量生産が容易ではない¹⁷⁾。それゆえ、金属水素化物をより効率的に作製する新しい方法を確立するために尽力することが重要である。このような観点から、冷間圧延は興味深い代替法と思われる。なぜなら、このプロセスは、単純で低コスト、大量生産化が容易で工業的によく知られた手法であるからである。

Ueda らは、Mg-Ni 基水素貯蔵合金の作製と水素化に繰り返し圧延法(accumulative roll bonding, ARB)が有効であることを示した¹⁸⁾。それ以来、ARB で作製された Mg-Cu^{19,20)}、

^{*1} Mater. Trans. **60** (2019) 642-651 に掲載。Fig. 1 と Fig.9 のキャプションを Reflected electron から Backscattered electron に修正。Fig. 2 のキャプションの末尾に、of Mg/Cu SLC in hydrogen atmosphere を追加。

^{*2} 現在：産業技術総合研究所先進パワーエレクトロニクス研究センター (Present address: Advanced Power Electronics Research Center, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST))

Mg-Pd²¹⁻²³⁾, Mg-Al²⁴⁾, Mg-Ti-Ni²⁵⁾などの超積層体の水素化特性について集中的に研究されてきた。

例えば、通常の溶融法で作製された Mg₂Cu 合金では、573 K, 3.3 MPa の水素雰囲気下での初期活性化後、水素吸蔵・放出に 557 K 必要である²⁶⁾。一方、Mg/Cu 超積層体は同条件での初期活性化後、473 K で可逆的に水素吸蔵・放出を示す。我々の以前の研究から²⁰⁾、573 K での Mg/Cu 超積層体の初期活性化の後、大量のボアが生成することにより表面積が増大し、水素の侵入経路が増え水素吸蔵・放出に必要な拡散距離が短くなるので、水素・吸蔵速度が改善され、その結果、平衡状態での水素吸蔵・放出温度が 473 K に低下することが知られている。

初期活性化時には、Mg の酸化を防ぐために、水素を室温で導入する。Mg/Cu 超積層体の初期活性化(573 K, 3.3 MPa の水素雰囲気での水素吸蔵と 573 K, 真空下での水素放出)の加熱過程において、水素吸蔵は約 453 K で始まる。ARB で作製された Mg/Cu 超積層体は Fig. 1(a) に見られるように厚さ数百 nm の Mg 層と Cu 層からなるので、初期活性化の加熱過程での微細組織形成の初期ステージにおいて、Mg の水素化、Mg と Cu の合金化、それに続く Mg₂Cu の水素化が競合的に起こる²⁷⁻²⁹⁾。このような競合的な多経路反応の結果として、複雑な微細構造が形成される。Fig. 1(b) に見られるように、ARB 中にすでに Mg₂Cu が Mg 層と Cu 層の界面に形成されることに注目すべきである。

不可解なことであるが、Mg/Cu 超積層体の初期水素化特性は不安定であり、同じ条件で作製されていても、初期水素化後の微細組織は多様である。それは、Mg/Cu 超積層体が不揃いで均一性に欠けた品質であるためと考えられる。

Fig. 1(c), Fig. 1(d), Fig. 1(e) は、初期水素化後の Mg/Cu 超積層体の典型的な 3 種類の微細構造の走査型電子顕微鏡 (SEM) による反射電子像である。これらは、水素雰囲気

3.3 MPa, 573 K, 86.4 ks(24 h) の条件下で Sieverts 型の装置を使用して水素化されている。Fig. 1(c) は、20 以上の ARB サイクルを行った微細な as-rolled 構造を持った Mg/Cu 超積層体に通常見られる MgCu₂ ネットワーク構造である。Fig. 1(d) は、10 回 ARB サイクルを行った中程度に微細な as-rolled 構造を持った Mg/Cu 超積層体にしばしば見られる MgCu₂ 鞘構造である。Fig. 1(e) は、5 回 ARB サイクルを行った粗い as-rolled 構造を持った Mg/Cu 超積層体で主に見られる MgCu₂ 層構造である。

Fig. 2 は 3 種類の示差走査熱量測定(DSC)の第一サイクルと第二サイクルのプロファイルを示している。室温で 3.1 MPa の水素が導入され、加熱/冷却速度は 5 K/min であった。水素吸蔵・放出の平衡温度から判断して²⁹⁾、約 720 K の吸熱・発熱ピークのペアは、Mg の水素吸蔵・放出のピークペアに対応し、約 650 K のピークペアは、Mg₂Cu の水素吸蔵・放出のピークペアに対応する。

これらのプロファイルの特徴を以下に要約する。

Fig. 2(a)：第一サイクルの加熱過程において、520 K 付近に非常になだらかな発熱ピーク、680 K 付近に Mg₂Cu の水素放出ピーク、730 K 付近に Mg の水素放出ピークがある。第二サイクルの Mg₂Cu の水素放出ピークは第一サイクルの水素放出ピークより高く、第二サイクルの Mg の水素放出ピークは第一サイクルの水素放出ピークより低い。また、第一サイクルの冷却過程において、710 K 付近に Mg の水素吸蔵ピークが、630 K 付近に Mg₂Cu の水素吸蔵ピークが見られる。第一サイクルの冷却過程における Mg の水素吸蔵ピークは小さく、第二サイクルにおいては、かろうじて見える程度である。第二サイクルの Mg₂Cu の水素吸蔵ピークは第一サイクルより高い。

Fig. 2(b)：第一サイクルの加熱過程において、650 K 付近に非常になだらかな発熱ピークがある。また、Mg₂Cu の水素

Fig. 1 Backscattered electron images by SEM of as-rolled and typical three types of microstructures in Mg/Cu SLCs after initial hydrogenation: (a), (b) as-rolled, (c) MgCu₂ network type, (d) MgCu₂ sheath type and (e) MgCu₂ layer type.

Fig. 2 Three types of DSC profiles of Mg/Cu SLC in hydrogen atmosphere.

放出ピークはかすかに見られ、730 K 付近の Mg の水素放出ピークは Fig. 2(a) のものより高い。第二サイクルにおける Mg_2Cu の水素放出ピークは明確で高く、第二サイクルにおける Mg の水素放出ピークは第一サイクルより低い。第一サイクルの冷却過程において、710 K 付近に Mg の水素吸蔵ピークが見られ、それは、Fig. 2(a) よりも高い。また、630 K 付近に Mg_2Cu の水素吸蔵ピークが見られ、それは低温側に長いテールを引いている。第一サイクルの冷却過程における Mg の水素吸蔵ピークは、第二サイクルのものと同様で高さである。第二サイクルの Mg_2Cu の水素吸蔵ピークは第一サイクルのものより高く、長いテールも示す。

Fig. 2(c)：第一サイクルの加熱過程において、520 K 付近に極めてなだらかな発熱ピークがある。また、 Mg_2Cu の水素放出ピークはかすかに見られ、730 K 付近の Mg の水素放出ピークは、Fig. 2(a)、Fig. 2(b)、Fig. 2(c) の中で一番高い。第二サイクルの Mg_2Cu の水素放出ピークはダブルピークになっており、第二サイクルの Mg の水素放出ピークは第一サイクルより低い。710 K 付近に Mg の水素吸蔵ピークが見られ、それは、Fig. 2(a)、Fig. 2(b)、Fig. 2(c) の中で一番高い。そして、第一サイクルの冷却過程において、630 K 付近の Mg_2Cu の水素吸蔵ピークは Fig. 2(b) のような低温に向かったのテールを示さない。第一サイクルの冷却過程における Mg の水素吸蔵ピークは、第二サイクルとほとんど同じ高さである。 Mg_2Cu の水素吸蔵ピークも Mg と同じ傾向を示す。

上記の特徴は、DSC 測定 20 回目ですえも現れる¹⁹⁾。このことは、Mg/Cu 超積層体の初期構造は水素吸蔵・放出特性において重要な役割を果たすことを示唆している。

初期水素化後の Mg/Cu 超積層体の微細構造と水素吸蔵・放出特性の多様性は、Mg/Cu 超積層体の不揃いで均一性に欠けた品質に原因があると考えられる。しかしながら、それらの詳細はまだ十分には理解されていない。それゆえ、均一で

優れた物性を具現化するために、なぜこのような微細構造と物性の違いが現れるのか明らかにすることは、重要である。この論文では、Mg/Cu 超積層体における初期水素化過程における競合反応を通じた微細組織形成機構および微細組織と水素吸蔵・放出特性の関係を研究した。ここでは、微細組織の観点から、初期水素化過程における競合反応の順序と温度領域と ARB の物理的意味を明らかにした。また、今までの論文では^{19,20,27-29)}、微細組織と水素吸蔵・放出特性の関係について述べただけであったが、Mg/Cu 超積層体の作製過程において再考すべき点も指摘した。

2. 実験方法

Mg/Cu 超積層体を得るために ARB が用いられた。出発材料として市販の純 Mg (竹内金属箔粉工業㈱、純度 99.9%、厚さ 250 μm) と無酸素 Cu (福田金属箔粉工業㈱、純度 99.98%、厚さ 10 μm) が用いられた。Mg 箔は、酸化膜を取り除くために #600 のサンドペーパーで磨かれた後に厚さ 40 μm に冷間圧延された。これらの厚さ 40 μm の Mg 箔と厚さ 10 μm の Cu 箔は、20 mm $\times$ 40 mm にカットされた。その後、それらは内部応力や歪みを除去するために、0.1 MPa の Ar 雰囲気中で 3.6 ks、Mg は 673 K で、Cu は 873 K でそれぞれ焼鈍された。両方の箔の表面は、Mg は希塩酸、Cu は希硝酸でそれぞれ洗浄された。 Mg_2Cu の化学量論組成になるように、厚さ 40 μm の Mg 箔と厚さ 10 μm の Cu 箔のペア 20 組が 1 つにまとめられた。ARB 中の Mg と Cu の滑りを防ぎ、接着性を高めるために、この積層体は厚さ 1 mm の Cu 板で包まれ、735 MPa、300 s の条件下でプレスされた。その積層体は空気中室温で、通常の圧延接合プロセスで冷間圧延された。そして、元の長さの 2 倍に圧延された材料は半分切断された。その切断された薄膜の 1 つはもう 1 つの上に重ねられ、Cu 板で包まれ、再び圧延された。この手順の繰り返しにより Mg/Cu 超積層体が作製された。実際のところ、ARB 圧延は変形法であるだけでなく、接合プロセスでもある。また、このプロセスにより、幾何学的な変化なく極めて高い塑性歪みを導入することができる³⁰⁾。

表面領域の半分は、ARB プロセスの次のサイクルでは、中央になることを知っておくことは重要である。これは、大きなせん断歪みを持つ表面領域が箔の厚さ全体にわたって複雑に分布する結果になる。異なる初期(圧延まま)構造を得るために、上記手順の回数を変化させて、4 種類の試料が作製された。それらは、ARB サイクル 5 回、10 回、20 回、30 回である。

ARB のサイクル数に依存した水素吸蔵・放出特性を理解するために、Mg/Cu 超積層体は 3.3 MPa の水素雰囲気、573 K で 86.4 ks の条件で水素化された。

Mg-Cu 拡散対の実験から^{31,32)}、高温状態における Mg/Cu 超積層体中では、Mg 層中に Cu が拡散し Mg 層と Cu 層の界面において、Mg 側に Mg_2Cu が、Cu 側に MgCu_2 が形成されることが知られている^{19,29)}。ARB サイクル数の異なる Mg/Cu 超積層体における Mg_2Cu の成長係数を知るために、Mg/Cu 超積層体の拡散焼鈍が行われた。 MgCu_2 は 473 K 以下で

は形成されないことが指摘されており^{33,34)}、我々の以前の研究から Mg/Cu 超積層体は約 453 K から水素吸蔵を開始することが知られているので、453 K 以下の温度で拡散焼鈍は行われた。拡散焼鈍中の Mg_2Cu 層の成長距離は SEM 観察と X 線回折 (XRD) の積分強度比解析の組み合わせで評価された。Mg/Cu 超積層体における Mg_2Cu の成長係数の測定方法の詳細は、文献 35) に報告されている。また、ARB サイクル数の異なる Mg/Cu 超積層体の成長係数の実験結果の詳細は、別のところで報告する予定である。

加熱中 (合金化過程) に生成する相の形成順序を見積もるため、Mg/Cu 超積層体の小片が、3.1 MPa の Ar 雰囲気下で加熱速度 10 K/min、50 K 間隔で 423–773 K までの間まで加熱され、DSC 装置のヒーターを切ることにより冷却された。構成層は、粉末 XRD 法とエネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) により確かめられた。

ARB サイクル 20 回の Mg/Cu 超積層体の初期水素化中の競合反応の温度域を知るために、3.1 MPa の水素および Ar 雰囲気下で加熱・冷却速度 10 K/min、373–753 K の温度域で Mg/Cu 超積層体の小片の DSC 測定が行われた。Ar 雰囲気下での DSC 測定は、水素化前の加熱中 (合金化過程) の反応を見積もるために行われ、水素化過程の反応を知るために水素雰囲気下の DSC 測定と Ar 雰囲気下での DSC 測定の差分が評価された。DSC プロファイルは、バックグラウンドを引いた後、擬フォークト関数によりピークフィッティングされた。

この研究では、DSC プロファイルは上述した競合反応による多くのピークを含んでいると考えられている。これらの競合反応におけるそれぞれの構成反応の温度域に関する情報を得るために、ピーク分離が試みられた。それぞれの反応について、複雑な理論的アプローチに基づいてプロファイルと実

験データをフィッティングするためには (活性化エネルギー、成長係数、変化効率等々) 多くのパラメーターが必要である。しかしながら、これらのパラメーターについては不十分なデータしかない。今回、我々は、大まかな温度域を知るために、化学反応に対する理論的なアプローチから離れ、ガウシアンとローレンチアンからなる簡単な擬フォークト関数を適用してプロファイル・フィッティングを行った。

Mg/Cu 超積層体の微細組織は、SEM と走査透過型電子顕微鏡 (STEM) を用いて観察された。SEM と STEM 試料は通常の機械研磨とイオン研磨により作製された。

競合反応を通じた初期水素化過程における Mg/Cu 超積層体の微細組織形成機構は、Mg/Cu 超積層体の成長係数、XRD プロファイル、DSC プロファイル、そして微細組織を評価することから推測された。

3. 結果と考察

3.3 MPa の水素雰囲気中、573 K、86.4 ks (24 h) の条件下においての ARB サイクル数の異なる圧延ままの Mg/Cu 超積層体の初期水素化特性は、次のようになる。ARB サイクル数 5 回、10 回の Mg/Cu 超積層体は水素をゆっくり吸蔵する。一方、ARB サイクル 20 回、30 回の Mg/Cu 超積層体は、速く水素を吸蔵する³⁶⁾。これらの試料の SEM 観察から、水素吸蔵後の Mg_2Cu のネットワークの総合面積は、30 回 > 20 回 > 10 回 > 5 回の順になる。このことは、ARB サイクル数 20 回以上と 10 回以下では、組織形成プロセスに何らかの違いがあることを示唆している。

Fig. 3 は、ARB サイクル数の異なる Mg/Cu 超積層体の DSC プロファイルを示している。室温にて 3.1 MPa の水素が導入され、室温から 753 K までの加熱速度は 20 K/min、

Fig. 3 DSC profiles of Mg/Cu SLCs with different ARB cycles: (a) 5 cycles of ARB, (b) 10 cycles, (c) 20 cycles and (d) 30 cycles.

753 K から 373 K までの冷却速度は 10 K/min であった。加熱過程において、ARB サイクル数 5 回と 10 回の試料では、Mg の水素放出ピークだけが Fig. 3(a), Fig. 3(b)に見られる。一方、加熱過程において、ARB サイクル数 20 回と 30 回の試料では、Mg₂Cu の水素放出ピークも Fig. 3(c), Fig. 3(d)に見られる。このことは、加熱過程において、ARB サイクル 5 回と 10 回の Mg/Cu 超積層体では、十分な量の Mg₂Cu が生成されなかったことを示唆している。Mg₂Cu の水素吸蔵ピークは、Fig. 3(a)では見られず、Fig. 3(b)では小さく、Fig. 3(c), Fig. 3(d)では、大きく見られることから、ARB サイクル 10 回と 20 回の間で、水素吸蔵メカニズムに何らかの違いがあるように見える。これらの結果から、ARB サイクル 20 回と 30 回の Mg/Cu 超積層体では、Mg₂Cu の水素化が支配的であり、ARB サイクル 5 回と 10 回の Mg/Cu 超積層体では、Mg の水素化が支配的であると言える。

Mg/Cu 超積層体中の Mg₂Cu の成長率係数は、ARB サイクル数の増加に伴って増加すると考えられるので、異なる ARB サイクルの数の Mg/Cu 超積層体中の Mg₂Cu の成長率係数を調べた³⁵⁾。Mg 箔と Cu 箔の接触が不十分であるため Mg₂Cu が十分に成長しなかったため、ARB サイクル数 5 回の Mg/Cu 超積層体の成長率係数は測定できなかったが、ARB サイクル数 10 回、20 回、30 回の Mg/Cu 超積層体の拡散焼鈍の結果から、Mg₂Cu 層の成長率係数 k は以下のようにアレニウス方程式で表現できることがわかった^{31,32,35)}。

$$k = k_0 \exp(-Q/RT) \quad (1)$$

ここで、 k_0 は頻度因子、 Q は Mg₂Cu 層の層成長過程における活性化エネルギー、 R はガス定数、 T は拡散焼鈍温度である。Mg と Cu の平均厚さと、ARB サイクル 10 回、20 回、30 回の Q と k_0 および、それらから計算により求まる各温度での k は Table 1 にまとめられている。

Mg/Cu 超積層体中の Mg₂Cu 層の層成長過程に対する活性化エネルギーは、Mg-Cu 拡散対のものよりはるかに低いことがわかる^{31,32)}。結果として、Mg/Cu 超積層体中の Mg₂Cu の成長率係数は、Mg-Cu 拡散対のものより、453 K 以下ではおよそ 10^2 – 10^4 倍大きくなる。このことは、Mg₂Cu が、Mg/Cu 超積層体中、低温でも十分な速度で成長できることを示唆している。ARB により成長率係数が増大したと言える。しかしながら、予想に反して、ARB サイクルの異なる Mg/Cu 超積層体間では、大きな違いはなかった。高圧ねじり法 (high-pressure torsion, HPT) や、等チャネル角度プレス法 (equal-channel angular pressing, ECAP) のような強塑性変形 (severe plastic deformation, SPD) は、原子空孔、転位、結晶

粒界のような格子欠陥の密度を上げるので、原子拡散を高め、固相反応を推進すると報告されている^{35,37–41)}。よって、ARB 過程においても、高密度の原子空孔や転位の導入や結晶粒微細化を考えることは合理的である。

ARB サイクル 5 回、10 回の圧延まま Mg/Cu 超積層体における高密度の転位の導入と結晶粒微細化は、参考文献 36)において、STEM 観察によって確かめられている。ARB サイクル 5 回の場合、Mg の平均粒径は 590 nm であり、ARB サイクル 20 回の場合の 180 nm より大きかった。(平均粒径は、平均層厚さではないことに注意。)しかしながら、これは組織の不均一性のためである。ARB サイクル 5 回の Mg/Cu 超積層体のほとんどの結晶粒の平均結晶粒径は、ARB サイクル 20 回のものとはほぼ同じである。ARB サイクル 5 回の Mg/Cu 超積層体中の大きな結晶粒が平均粒径を大きくしているだけである。両方の試料で、Mg と Cu の転位密度は高かった。参考文献 36) の Fig. 5(b) (ARB サイクル 5 回) と Fig. 5(d) (ARB サイクル 20 回)に見られるように、Cu についても同じことが言える。これが、ARB サイクル数 10 回、20 回、30 回の Mg/Cu 超積層体の成長率定数がほとんど同じである理由である。

Fig. 4 は、異なる ARB サイクルの Mg/Cu 超積層体における Mg₂Cu 体積率の時間と温度依存性のシミュレーションである。Table 1 の Mg と Cu の厚さ、 k_0 、 Q が用いられた。ARB サイクル 20 回の Fig. 4(b) と ARB サイクル 30 回の Fig. 4(c) の特徴はほとんど同じであるが、ARB サイクル 10 回の Fig. 4(a) はこれらとは異なっている。同じ時間、同じ温度の Mg₂Cu 体積率は ARB サイクル数の増加に伴って大きくなると言える。なぜなら、ARB サイクル数が増加すれば、Mg₂Cu が成長する場所である Mg と Cu の界面の数が増え、Cu が拡散する Mg 層の厚さが減少するからである。Fig. 5 は、ARB サイクル数に対する Mg/Cu 超積層体における Mg 層の厚さを示している。ARB サイクル数 5 回以上で、Mg 層の厚さが劇的に減少していること、ARB サイクル数 20 回と 30 回では Mg 層の厚さがほとんど同じであることがはっきりとわかる。ARB サイクル数 10 回、20 回、30 回の Mg/Cu 超積層体では、成長率定数がほとんど同じであるため、Mg₂Cu の同温度・同時間での成長長さはそれらの間でほぼ同じであるはずである。したがって、(Mg 層中を Cu が拡散するので^{31,32)} もし Mg 層が厚ければ、ある温度のある時間内では、Mg は完全には Mg₂Cu に変化することができない場合が生じる。これが、ARB サイクル数 10 回、20 回、30 回の Mg/Cu 超積層体の成長率定数がほとんど同じであるにもかかわらず

Table 1 List of the thickness of Mg and Cu, the activation energy Q , pre-exponential factor k_0 and growth rate constants k at several temperatures for the layer growth process of Mg₂Cu layers in Mg/Cu SLCs an Mg-Cu diffusion couples.

Samples	Thickness		Q (kJmol ⁻¹)	k_0 (m ² s ⁻¹)	k (m ² s ⁻¹)		
	Mg (nm)	Cu (nm)			373 K	413 K	453 K
Mg-Cu diffusion couples ²⁶⁾	4000	4000	156 ± 10	1.5×10^{-3}	2.0×10^{-25}	2.7×10^{-23}	1.5×10^{-21}
10 ARB	443	162	101 ± 12	9.3×10^{-8}	1.2×10^{-21}	1.7×10^{-20}	4.1×10^{-19}
20 ARB	173	65	103 ± 12	6.4×10^{-7}	2.2×10^{-21}	9.5×10^{-20}	7.7×10^{-19}
30 ARB	123	64	107 ± 2	8.7×10^{-7}	1.7×10^{-21}	4.6×10^{-20}	7.6×10^{-19}

Fig. 4 Simulation of dependency on time and temperature of Mg_2Cu volume ratio in Mg/Cu SLCs with different ARB cycles: (a) 10 cycles of ARB, (b) 20 cycles and (c) 30 cycles.

わらず、ARB サイクル数 20 回と 30 回の Mg/Cu 超積層体では Mg_2Cu の水素化が支配的であり、ARB サイクル数 5 回と 10 回の Mg/Cu 超積層体では Mg の水素化が支配的である理由である。

Fig. 6(a) は、3.1 MPa の Ar 雰囲気中で加熱速度 10 K/min で 753 K まで加熱された Mg_2Cu 超積層体の DSC プロファイルである。すでに、バックグラウンドは引かれている。Fig. 6(a) における放熱ピークは、第 1 回目のサイクルの加熱過程でのみ見られ、第 2 回目のサイクル以降は見られないことから、これらのピークは Mg と Cu の合金化過程と関係していると考えられる。擬フォークト関数を使ったピーク・フィッティングにより、4 つのピークに分解された。Fig. 6(b) は、3.1 MPa の水素雰囲気中で加熱速度 10 K/min で 753 K まで加熱された Mg/Cu 超積層体の DSC プロファイルから Fig. 6(a) を引いた DSC プロファイルである。これもまた、擬フォークト関数を用いたピーク・フィッティングにより 2 つのピークに分けられた。SEM, STEM 観察, XRD, DSC 測定から、DSC プロファイルのそれぞれのピークは、下のよう

に各反応に対応づけられた⁴²⁾。

Peak 1 : Cu の回復および再結晶 (1)

Fig. 5 Thickness of Mg in Mg/Cu SLCs as a function of the number of ARB cycles.

Fig. 6 DSC profile of Mg/Cu SLCs: (a) heated up to 753 K at the heating rate of 10 K/min in Ar atmosphere of 3.1 MPa, (b) subtraction of (a) from a DSC profile of Mg/Cu SLCs heated up to 753 K at the heating rate of 10 K/min in H_2 atmosphere of 3.1 MPa.

Peak 2 : Mg_2Cu の生成, $2\text{Mg} + \text{Cu} \rightarrow \text{Mg}_2\text{Cu}$ (2)

Peak 3 : MgCu_2 の生成, $\text{Mg} + 2\text{Cu} \rightarrow \text{MgCu}_2$ または $\text{Mg}_2\text{Cu} + 3\text{Cu} \rightarrow 2\text{MgCu}_2$ (3)

Peak 4 : Mg_2Cu の生成, $3\text{Mg} + \text{MgCu}_2 \rightarrow 2\text{Mg}_2\text{Cu}$ (4)

Peak 5 : Mg の水素化, $\text{Mg} + \text{H}_2 \rightarrow \text{MgH}_2$ (5)

Peak 6 : Mg_2Cu の水素化, $2\text{Mg}_2\text{Cu} + 3\text{H}_2 \rightarrow 3\text{MgH}_2 + \text{Mg-Cu}_2$ (6)

Fig. 7 は、競合反応の温度範囲と反応強度を表した概略図である。Fig. 2 を反映して脱水素化反応を含んでいる。水平な棒の厚さは、反応強度を定性的に示している。Fig. 7 から、Mg/Cu 超積層体の初期活性化の加熱過程における微細組織形成の初期段階において、 Mg_2Cu の生成 (Mg と Cu の合金化) (2) とそれに続く Mg_2Cu の水素化 (6) と Mg の水素化 (5) が競合していることが容易に理解できる。Mg-Cu 拡散対の実験か

ら^{31,32)}, 加熱過程においてコア-シェルのような構造が形成されると期待される^{19,29)}.

組織形成機構は, Mg と Mg_2Cu の水素化の順序に応じて以下のように3つの場合に分類することができる.

Case I : Mg の水素化(5)が Mg_2Cu の水素化(6)の後に起こる.

Case II : Mg の水素化(5)が, Mg_2Cu の生成(2)の後, Mg_2Cu の水素化(6)の前に起こる.

Case III : Mg の水素化(5)が Mg_2Cu の生成(2)の前に起こる.

Fig. 8 は, Mg/Cu 超積層体の初期水素化における競合反応を通じた微細組織形成機構の概略モデルである. もし, コア中に Mg と Cu が共存するようなコア-シェルのような構造全体を考えると, 多くの構造が存在し得る. しかしながら, Mg と Cu の界面における反応が重要であって, コア-シェルのような構造の内側は本質的ではない. それゆえ, Fig. 1 (c), Fig. 1 (d), Fig. 1 (e) に見られるような典型的な3つの場合を考える.

Fig. 7 Schematic diagram of multipath reactions representing the temperature range and intensity of reactions.

Fig. 8 Schematic models of microstructure formation mechanism through competitive reactions during initial hydrogenation of Mg/Cu SLCs. Case I: MgCu_2 network type, Case II: MgCu_2 sheath type, Case III: MgCu_2 layer type.

Case I では、まず初めに Mg_2Cu の生成が始まる。そして、 Mg_2Cu が成長し、 Mg_2Cu が $\text{MgH}_2 + \text{MgCu}_2$ に相分離するように水素化し、初期水素化後は Fig. 1(c) に見られるような MgH_2 と共存する開いた MgCu_2 網目構造を形成する。この状況は、 Mg_2Cu 単相の水素化と同じである²⁷⁾。

Case II では、 Mg_2Cu の形成が初めに始まる。そして、 Mg_2Cu が成長する。しかしながら、 Mg_2Cu の水素化の前に Mg の水素化が起こって MgH_2 が形成される。 Mg_2Cu の水素化過程において Mg_2Cu は $\text{MgH}_2 + \text{MgCu}_2$ に相分離するので、 Mg_2Cu を囲っている MgH_2 は、 Mg_2Cu の相分離によって生成される MgH_2 の核形成サイトになり得ると考えられるので、 Mg_2Cu が水素化して $\text{MgH}_2 + \text{MgCu}_2$ に相分離する時、先に Mg が水素化した周りの MgH_2 に沿うように MgH_2 が生成し、 Mg_2Cu を囲うように Mg_2Cu の表面に沿って MgCu_2 が成長する。結果として、Fig. 1(d) に見られるような MgCu_2 の鞘構造が形成される。 Mg_2Cu の水素化は、Fig. 1(d) に見られるように Mg_2Cu が MgCu_2 に完全に囲まれた時に止まると思われる。このことは、ARB サイクル 10 回の Mg/Cu 超積層体が水素をゆっくり吸蔵し、ARB サイクル 20 回、30 回の Mg/Cu 超積層体が水素を迅速に吸蔵する³⁶⁾ことと矛盾しない。同じような状況は、Fig. 2(b) に見られるように DSC 測定の冷却過程で起こっている。この過程では、710 K 近傍で Mg の水素化が初めに起こり、そして、630 K 近傍で Mg_2Cu の水素化が起こる。 Mg_2Cu の水素化ピークが低温側に長いテールを持つことは、この MgCu_2 の鞘構造のためであると理解できる。Fig. 2(c) では、DSC 測定の第二サイクルにおいて、この傾向は弱い。なぜなら、後で説明するように DSC 測定の第一サイクルにおいて Case III が起こると考えられるので、Fig. 2(c) は Fig. 2(b) と状況が異なるからである。

Case III では、 Mg の水素化が初めに起こる。そして、化学反応式 $\text{MgH}_2 + 2\text{Cu} \rightarrow \text{MgCu}_2 + \text{H}_2$ に従って Cu と反応して Fig. 1(e) に見られるような MgCu_2 層を生成する。この反応

は、 MgCu_2 の脱水素化反応である。Fig. 1(e) において、 MgCu_2 層の近傍にはしばしばポアが存在していることに注意すべきである。これは、水素放出のためと考えられる。水素雰囲気下での MgH_2 と Cu の反応は一般には知られていないが、この反応の存在は、以前の実験で確かめられている^{27,28)}。穏便な条件では MgCu_2 は水素を吸蔵しないので、Case III は避けるべきである。したがって、低温での Mg_2Cu の成長にとって、ARB 中に Mg と Cu の間に Mg_2Cu が生成することにより Mg と Cu が直接接していないことや、加熱時にそれが種結晶的な役割を果たして、 Mg_2Cu が速やかに成長する状況が重要なポイントであると考えられる。

Fig. 4 から、 Mg/Cu 超積層体中の Mg_2Cu の体積率は反応温度と $\text{Mg} + \text{Cu}$ の厚さで制御できることがわかる。また、 Mg_2Cu の水素化が支配的であるためには Mg 層が薄いことも重要である。厚さ 40 μm の Mg 箔と厚さ 10 μm の Cu 箔が元来より出発原料として使用されているが、取り扱い上の観点から、これ以上薄い Mg 箔や Cu 箔を使うことは適切ではない。また、Fig. 5 からわかるように、ARB サイクル数 20 回と 30 回の Mg/Cu 超積層体中の Mg の厚さはほとんど同じであるので、ARB サイクル数を増やすことも効果的ではない。ただし、Fig. 9 に見られるように ARB サイクル数 20 回と 30 回の圧延まま Mg/Cu 超積層体の微細構造から判断して、ARB サイクル数を増やすことにより Mg/Cu 超積層体の不揃いで均一性に欠けた品質を改善することはできる。

Mg/Cu 超積層体から Mg_2Cu 相を形成する方法は 2 つある。1 つは、 Mg/Cu 超積層体を水素化の後、脱水素化することである。もう 1 つは、 Mg/Cu 超積層体を不活性ガス中で直接焼鈍することである。後者では、より高温での焼鈍は効率的ではあるが、高温では MgCu_2 が生成するという欠点がある。また前者では、水素化・脱水素化法において、脱水素化過程を使うことにより (MgH_2 脱水素化により生成した Mg と未反応の Cu から) Mg_2Cu が効果的に生成する可能性が

Fig. 9 Backscattered electron images by SEM of as-rolled Mg/Cu SLCs after (a) 5, (b) 10, (c) 20 and (d) 30 ARB cycles.

ある。この方法のもう 1 つの良い点は、水素化・脱水素化法で得られた Mg_2Cu の結晶粒径が、水素化-相分解-脱水素-再結合 (hydrogen disproportionation desorption recombination, HDDR)⁴³⁻⁴⁵⁾により約 $1\mu\text{m}$ と比較的小さく、このことが水素吸蔵速度において効果的であることである。Shao らは¹²⁾, 673 K, 0.1 MPa の Ar 雰囲気中で 25.2 ks (7 h) の手頃な条件下では、金属ナノ微粒子から純粋な Mg_2Cu 化合物を得ることは困難であり、 Mg_2Cu 合金を 673 K, 4.0 MPa の水素雰囲気下で 32.4 ks (9 h) 加熱して 7.2 ks (2 h) 真空引きした方が良い結果であったと指摘している。

我々は、 Mg_2Cu を得るために Mg/Cu 超積層体を初期活性化 (573 K, 3.3 MPa の条件下での水素化と 573 K, 真空の条件下での脱水素化) した。水素化と脱水素化を数回繰り返したが、残留 Cu は完全にはなくならなかった。しかしながら、753 K まで加熱した DSC 測定を 20 回繰り返した後は残留 Cu は消えた。より高温での水素化と脱水素化がより効果的であるかもしれない。

ARB のような変形プロセスで作製された金属多層膜は次の 2 つの範疇に分類することができる。1 つは、変形プロセスにおいて硬い相の構成層がネッキングを起こしラメラ状に分断される。その結果、硬いラメラ相が複合体中に埋め込まれる。もう 1 つの場合は、層の厚さがナノスケールに減少するまで、構成層が連続したまま維持されるものである⁴⁶⁾。

Fig. 9 は、様々な ARB サイクル後の Mg/Cu 超積層体の RD-ND 面の微細構造を示している。Fig. 9(a) からわかるように、ネッキングと分断は明らかに Cu 層で観察され、ARB サイクル 5 回以上では、分断された Cu が Mg 母相中に島状に共存した状態になる。Fig. 9(b)-Fig. 9(d) に見られるように ARB サイクルが進むに伴い、Cu の分断化も進み、Cu 断片が増加して Mg 母相中に微細に分散する。Fig. 9 から判断して、Mg/Cu 超積層体は前者に分類されるように見える。

非類似な金属の同時変形と強さ係数、歪み硬化指数のような流動性や構成相の初期厚さ比の違いのために、ネッキングと破断が硬い相で起きる⁴⁷⁾。破断が始まるとき、(白線で囲まれた)無断片領域が微細構造中に生成する。Fig. 9(b) からわかるように、無断片領域は ARB サイクル 10 回以降である程度まで減少する。しかしながら、Cu 断片の分布は依然として不均一である。Fig. 9(c) や Fig. 9(d) のような Cu 断片の均一な分布を得るためには、高い ARB サイクル数を適用することが必要である。

一般的に、非類似な金属の同時変形中に、構成相の流動性の違いに起因して塑性不安定性が生じる。そして、さらなる変形が硬い相のネッキングと最終的な破断を引き起こす。それゆえ、層の連続性を保ったままの多層構造を維持するのは困難である。上で説明したように、ARB サイクル 20 回または 30 回以降においてさえも、Mg/Cu 超積層体の不揃いで均一性に欠けた品質に起因した、初期水素化中の加熱過程における微細構造形成機構は 3 つある。Case I (網目状 MgCu_2) だけが起こるようにするためには、Mg/Cu 超積層体中に微細で均質・均一な微細組織を得ることが重要である。上の Fig. 5 について説明したように、この目的のためには 30 回以上の ARB サイクルは非効率であり、流動性を変えることが良い戦

略であると思われる。それゆえ、ARB 中の焼鈍、温間圧延、超音波圧延などを試す価値があると考えられる。

4. 結 論

Mg/Cu 超積層体中の初期水素化中の競合反応を通じた微細組織形成機構が解明された。

Mg/Cu 超積層体の初期活性化の加熱過程中的微細組織形成の初期ステージにおいて、 Mg_2Cu の形成 (Mg と Cu の合金化) およびその後の Mg_2Cu の水素化と Mg の水素化が競合的に起こる。

以下に示すように Mg と Mg_2Cu の水素化の順番に応じて、形成機構は、3 つのケースに場合分けされる。

Case I : Mg_2Cu の水素化の後に Mg の水素化が起こり、網目状 MgCu_2 が形成される。

Case II : Mg_2Cu の生成の後、 Mg_2Cu の水素化の前に、Mg の水素化が起こり、鞘状 MgCu_2 が形成される。

Case III : Mg_2Cu の生成の前に Mg の水素化 (5) が起こり、層状 MgCu_2 が形成される。

Case I (網目状 MgCu_2) だけが起こるようにするためには、Mg/Cu 超積層体中に微細で均質・均一な微細組織を得ることが重要である。ARB 中の焼鈍、温間圧延、超音波圧延などのように流動性を変化させることが、この目的のために有効な戦略であると思われる。

この研究は、科研費番号 23560794 と 15K06519 の元で行われた。著者らは、車谷孝介氏、池内秀規氏、西野大爾氏、林耕生氏の実験補助に対して感謝の意を表する。

文 献

- 1) J.F. Stampfer, Jr., C.E. Holley, Jr. and J.F. Suttle: *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 3504-3508.
- 2) M. Danaie, C. Mauer, D. Mitlin and J. Huot: *Int. J. Hydrogen. Energ.* **36** (2011) 3022-3036.
- 3) G.F. Lima, M.R.M. Triques, C.S. Kiminami, W.J. Botta and A.M. Jorge, Jr.: *J. Alloy. Compd.* **586** (2014) S405-S408.
- 4) T. Vegge, L.S. Hedergaard-Jansen, J. Bonde, T.R. Munter and J.K. Nørskov: *J. Alloy. Compd.* **386** (2005) 1-7.
- 5) T. Sato, H. Blomqvist and D. Noréus: *J. Alloy. Compd.* **356-357** (2003) 494-496.
- 6) P. Selvam, B. Viswanathan, C.S. Swamy and V. Srinivasan: *Int. J. Hydrogen Energy* **13** (1988) 87-94.
- 7) N. Hanada, T. Ichikawa, S. Hino and H. Fujii: *J. Alloy. Compd.* **420** (2006) 46-49.
- 8) S. Isobe, A. Ono, H. Yao, Y. Wang, N. Hashimoto and S. Ohnuki: *Appl. Phys. Lett.* **96** (2010) 223109.
- 9) T. Ma, S. Isobe, E. Morita, Y. Wang, N. Hashimoto, S. Ohnuki, T. Kimura, T. Ichikawa and Y. Kojima: *Int. J. Hydrogen Energy* **36** (2011) 12319-12323.
- 10) L.-P. Ma, P. Wang and H.-M. Chen: *Int. J. Hydrogen Energy* **35** (2010) 3046-3050.
- 11) J. Mao, Z. Guo, X. Yu, H. Liu, Z. Wu and J. Ni: *Int. J. Hydrogen Energy* **35** (2010) 4569-4575.
- 12) H. Shao, Y. Wang, H. Xu and X. Li: *J. Solid State Chem.* **178** (2005) 2211-2217.
- 13) M. Au: *Mater. Sci. Eng. B* **117** (2005) 37-44.
- 14) L. Zaluski, A. Zaluska and J.O. Ström-Olsen: *J. Alloy. Compd.* **253-254** (1997) 70-79.
- 15) T. Aizawa, T. Kuji and H. Nakano: *J. Alloy. Compd.* **291** (1999) 248-253.
- 16) S. Ruggeri, C. Lenain, L. Roué, G. Liang, J. Huot and R. Schulz: *J. Alloy. Compd.* **339** (2002) 195-201.

- 17) S. Pedneault, J. Huot and L. Rou: *J. Power Sources* **185** (2008) 566-569.
- 18) T.T. Ueda, M. Tsukahara, Y. Kamiya and S. Kikuchi: *J. Alloy. Compd.* **386** (2005) 253-257.
- 19) K. Tanaka, H.T. Takeshita, K. Kurumatani, H. Miyamura and S. Kikuchi: *J. Alloy. Compd.* **580** (2013) S222-S225.
- 20) K. Tanaka, N. Takeichi, H. Tanaka, N. Kuriyama, T.T. Ueda, M. Tsukahara, H. Miyamura and S. Kikuchi: *J. Mater. Sci.* **43** (2008) 3812-3816.
- 21) N. Takeichi, K. Tanaka, H. Tanaka, T.T. Ueda, Y. Kamiya, M. Tsukahara, H. Miyamura and S. Kikuchi: *J. Alloy. Compd.* **446-447** (2007) 543-548.
- 22) J. Dufour and J. Huot: *J. Alloy. Compd.* **439** (2007) L5-L7.
- 23) J. Dufour and J. Huot: *J. Alloy. Compd.* **446-447** (2007) 147-151.
- 24) K. Suganuma, H. Miyamura, S. Kikuchi, N. Takeichi, K. Tanaka, H. Tanaka, N. Kuriyama, T.T. Ueda and M. Tsukahara: *Adv. Mater. Res.* **26-28** (2007) 857-860.
- 25) R. Mori, H. Miyamura, S. Kikuchi, K. Tanaka, N. Takeichi, H. Tanaka, N. Kuriyama, T.T. Ueda and M. Tsukahara: *Mater. Sci. Forum* **561-565** (2007) 1609-1612.
- 26) J.J. Reilly and R.H. Wiswall: *Inorg. Chem.* **6** (1967) 2220-2223.
- 27) K. Tanaka, K. Shibata, K. Kurumatani, S. Ikeuchi, S. Kikuchi, R. Kondo and H.T. Takeshita: *J. Alloy. Compd.* **645** (2015) S72-S75.
- 28) K. Shibata, K. Tanaka, K. Kurumatani, Y. Nishida, R. Kondo and H.T. Takeshita: *Mater. Trans.* **56** (2015) 785-789.
- 29) K. Tanaka, H.T. Takeshita, H. Shin, K. Kurumatani, T. Kiyobayashi, N. Takeichi, H. Miyamura and S. Kikuchi: *Mater. Trans.* **55** (2014) 1122-1128.
- 30) J. Huot, N.Y. Skryabina and D. Fruchart: *Metals* **2** (2012) 329-343.
- 31) K. Nonaka, T. Sakazawa and H. Nakajima: *Mater. Trans. JIM* **36** (1995) 1463-1466.
- 32) J. Dai, B. Jian, J. Zhang, Q. Yang, Z. Jian, H. Dong and F. Pan: *J. Phase Equilibria Diffus.* **36** (2015) 613-619.
- 33) Q.Z. Hong and F.M. d'Heurle: *J. Appl. Phys.* **72** (1992) 4036-4040.
- 34) B. Arcot, S.P. Murarka, L.A. Clevenger, Q.Z. Hong, W. Ziegler and J.M.E. Harper: *J. Appl. Phys.* **76** (1994) 5161-5170.
- 35) K. Tanaka, D. Nishino, K. Hayashi, S. Ikeuchi, R. Kondo and H.T. Takeshita: *Int. J. Hydrogen Energy* **42** (2017) 22502-22510.
- 36) K. Tanaka, D. Nishino, R. Kondo and H.T. Takeshita: *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **375** (2018) 012032.
- 37) B.B. Straumal, A.A. Mazilkin, B. Baretzky, G. Schtz, E. Rabkin and R.Z. Valiev: *Mater. Trans.* **53** (2012) 63-71.
- 38) T. Fujita, Z. Horita and T.G. Langdon: *Mater. Sci. Eng. A* **371** (2004) 241-250.
- 39) K. Edalati, S. Toh, M. Watanabe and Z. Horita: *Scr. Mater.* **66** (2012) 386-389.
- 40) K. Oh-ishi, K. Edalati, H.P. Kim, K. Hono and Z. Horita: *Acta Mater.* **61** (2013) 3482-3489.
- 41) S.V. Divinski, G. Reglitz, H. Rsner, Y. Estrin and G. Wilde: *Acta Mater.* **59** (2011) 1974-1985.
- 42) K. Tanaka, R. Kondo and H.T. Takeshita: *Mater. Sci. Forum* **941** (2018) 1927-1932.
- 43) H. Takamura, T. Miyashita, A. Kamegawa and M. Okada: *J. Alloy. Compd.* **356-357** (2003) 804-808.
- 44) T. Miyazawa, Y. Kobayashi, A. Kamegawa, H. Takamura and M. Okada: *Mater. Trans.* **45** (2004) 384-387.
- 45) A. Kamegawa, T. Funayama, J. Takahashi, H. Takamura and M. Okada: *Mater. Trans.* **46** (2005) 2449-2453.
- 46) J.-M. Lee, B.-R. Lee and S.-K. Kang: *Mater. Sci. Eng. A* **406** (2005) 95-101.
- 47) M. Reihanian and M. Naseri: *Mater. Des.* **89** (2016) 1213-1222.