反応性メカニカル・グライディングにより 促進された YNi_2 の水素誘起非晶質化

舟木 敬二* 折茂 慎一** 藤井 博信**

*広島県先端技術共同研究センター

**広島大学総合科学部

J. Japan Inst. Metals, Vol. 60, No. 11 (1996), pp. 1043-1050

Hydrogen-Induced Amorphization of YNi_2 Enhanced by Reactive Mechanical Grinding

Keiji Funaki*, Shin-ichi Orimo** and Hironobu Fujii**

*Hiroshima Prefectural Joint Research Center for Advanced Technology, Higashi-Hiroshima, 739 Japan

**Faculty of Integrated Arts and Sciences, Hiroshima University, Higashi-Hiroshima, 739 Japan

The C15 Laves phase YNi_2 , which becomes amorphous YNi_2H_x by hydrogenation, was mechanically ground under various hydrogen partial pressures up to 1.0 MPa to investigate the effect of the mechanical grinding (MG) on the hydrogen-induced amorphization (HIA) processes. Furthermore, the phase separation processes during dehydriding reaction were also examined. The results obtained are summarized as follows. Under the initial hydrogen pressure of 1.0 MPa, a single phase of amorphous YNi_2H_x is observed by grinding only for 180 min, while such an amorphization can hardly occur even after hydrogenation for 10080 min without grinding. However the thermal stabilities of the amorphous phase and the dissolved hydrogen do not change by MG. On the other hand, when ground under the initial partial hydrogen pressure of 0.2 MPa, YNi_2H_x is separated into two phases. The one is the α -phase, in which the solubility of a hydrogen is larger than that obtained by hydriding YNi_2 without MG under the same condition, and the other is the α' -phase. The solubility of a hydrogen in α -phase gradually decreases with increasing the MG time, while the α' -phase is transformed into the amorphous phase upon further grinding. After grinding it for 1080 min, the α -phase is changed into YNi_5 . Excess Y left in the phase transformation will be dissolved into the amorphous phase and it will react with hydrogen to form YH_2 . These differences of the amorphization processes depending on the initial hydrogen pressures can be understood by considering the free energy variation in each phase by MG.

(Received May 27, 1996)

Keywords: Laves phase, yttrium-nickel, hydrogen, hydrogenation, amorphization, mechanical grinding, phase separation, free energy, nonequilibrium crystalline phase

I. 緒 言

我々は、メカニカル・グライディング(MG)法や不均化反応を利用して、ナノ・メートルスケールでの結晶組織の制御・複合化を行い、水素吸蔵合金の水素吸蔵放出特性の改善を試みている⁽¹⁾⁻⁽³⁾。

MG法は、化合物あるいは合金等の平衡相に対して機械的エネルギーを加える方法である。その過程では、原子拡散の促進、結晶粒子の超微細化に伴う結晶粒界エネルギーの増加、格子欠陥の導入に伴う歪エネルギーの蓄積などが起きる⁽⁴⁾。その結果、平衡相よりも自由エネルギーの高い非平衡相が実現し、準安定相である非晶質相などへの相変態も起こり得る。例えば金属間化合物 ZrNi は、アルゴン雰囲気中でのMG処理によって非晶質化する⁽⁵⁾⁽⁶⁾。

一方、本研究で注目している金属間化合物 YNi_2 は、水素

化処理によって非晶質化する⁽⁷⁾⁽⁸⁾という特異な性質を示す。この化合物を含むC15ラーベス相 RM_2 ($\text{R}=\text{希土類元素}$, $\text{M}=\text{Fe, Co, Ni}$)の多くは水素を吸蔵することによって非晶質化する、すなわち水素誘起非晶質化という特性を有する⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。 RM_2 の水素誘起非晶質化についてはAokiらにより詳しく研究されており、 GdFe_2 において水素固溶相(c-) GdFe_2H_4 に比べ非晶質相(a-) GdFe_2H_3 のエンタルピーが低いことがその起源と考えられている⁽⁹⁾。また、希土類元素と遷移金属との結合力が比較的弱い RFe_2 系および RCo_2 系では、水素誘起非晶質相の構造にそれぞれFeおよびCoクラスターが存在すると同時に、 RH_2 に類似したクラスターが形成されていることが明らかにされている⁽¹⁰⁾。 $\text{YNi}_2\text{-D(H)}$ 系においても非晶質化に伴うY-Yペアの配位数の増加を示すX線回折測定の結果⁽¹¹⁾や、非晶質相構造に $(3\text{Y}+1\text{Ni})$ に類似する四面体クラスターの存在を示唆する熱分析の結果⁽⁸⁾が報告されている。

本研究では, YNi_2 の水素雰囲気中における MG 処理, すなわち反応性 MG 処理に伴う構造変化や, 形成された非晶質相および固溶水素の熱的安定性に注目している. YNi_2 の水素誘起非晶質化過程に MG 処理が加わることで, 上で述べた非晶質化の進行に伴う局所構造の変化や, 系全体の熱的安定性が影響を受けることは十分予想され, さらに安定な相への相分離が起きる可能性もある. 本研究では, ナノ・メートルスケールの組織制御という観点から YNi_2 の水素誘起非晶質化をとらえ, その非晶質化過程や昇温時の脱水素化反応に伴う相分離過程に及ぼす反応性 MG 処理の効果を明らかにすることを目的とした.

II. 実験方法

YNi_2 は, 純度 3N の Y と Ni をアルゴン気流中でアーク溶解して作製した. 作製したボタン状試料をアルゴン雰囲気中で $150\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粉末に粉碎し, その粉末 1 グラムを $7\text{ mm}\phi$ のクロム鋼製ボール 20 個とともに内容積約 $3\times 10^{-5}\text{ m}^3$ のクロム鋼製ポットに入れた. 粉末とボールの重量比は 1:30 とした. ポット内を 0.01 Pa 以下に真空脱気した後, 高純度の水素 (7N)/アルゴン (6N) 混合ガス 1.0 MPa を導入した. 混合ガス中の水素分圧は 0 (アルゴンガスのみ), $0.2, 1.0\text{ MPa}$ (水素ガスのみ) の 3 条件とした. このポットを遊星型ボールミル装置 (Fritsch P7) に取り付け, ポット回転速度約 400 rpm (約 4 G) の条件で 5 min から最長 1080 min まで室温で MG 処理を行った.

水素誘起非晶質化に対する反応性 MG 処理の効果を明らかにするための参照実験として, MG 処理しない水素化処理の実験も行った. この処理は, 反応性 MG 処理の場合と同じポットを用いて同様の混合ガス 1.0 MPa を導入し, 室温で処理時間 2880 min から 10080 min の間で行った. 混合ガス中の水素分圧は $0.2, 0.4, 0.6, 1.0\text{ MPa}$ の 4 条件とした.

得られた粉末試料の特性評価として, X 線回折測定 (マックスサイエンス MXP3) および熱分析測定 (セイコー電子工業 TG/DTA300) を行った. X 線回折測定では $\text{Cu-K}\alpha$ 線を用いて非晶質化の進行に伴う構造変化を調べた. 熱分析測定は $25\sim 45\text{ mg}$ の粉末試料を用い, $5\times 10^{-5}\text{ m}^3/\text{min}$ のアルゴン気流中で 5 K/min の昇温速度で行った. 熱重量測定 (TG) およびその微分熱重量測定 (DTG) ではそれぞれ水素固溶量および水素の占有位置の熱的安定性を, また示差熱分析 (DTA) では昇温に伴うエンタルピー変化の定性的な測定より脱水素過程および相分離過程を調べた.

III. 実験結果

1. アルゴン雰囲気中でのメカニカル・グラインディング

Fig. 1 に 1.0 MPa のアルゴン雰囲気中で 1080 min MG 処理した YNi_2 の X 線回折測定の結果を示す. 比較のために MG 処理する前の溶製材 YNi_2 および CeNi_2 (YNi_2 と同じ

MgCu_2 型構造をとり, 水素吸蔵により非晶質化する) を 1.0 MPa のアルゴン雰囲気中で 1200 min MG 処理した後の X 線回折測定の結果も示してある. 溶製材 YNi_2 には MgCu_2 型構造からの回折ピークのほかに, いくつかの弱い超格子回折ピークが現れている. これらは, Latroche ら⁽¹²⁾により報告されており, Y の不足した $\text{Y}_{0.95}\text{Ni}_2$ において, 格子欠陥が

Fig. 1 X-ray diffraction profiles ($\text{Cu-K}\alpha$) of (a) YNi_2 prepared by arc melting, (b) YNi_2 ground for 1080 min and (c) CeNi_2 ground for 1200 min under an argon pressure of 1.0 MPa .

Fig. 2 Differential thermal analysis (DTA) curve of YNi_2 ground for 1080 min under an argon pressure of 1.0 MPa .

秩序化した超格子構造が形成されていることを示している。

アルゴン雰囲気中で MG 処理した YNi_2 の回折ピークには、強度の大幅な減少と回折ピーク幅の拡がりが見られる。同様の特徴が CeNi_2 の回折ピークにも見られる。Wilson の積分幅法で見積もった CeNi_2 の結晶子の大きさは 12 nm、格子歪は 0.8% であり、 YNi_2 においても同程度の結晶子の微細化と格子歪の蓄積が起きていることを示している。この試料の示差熱分析 (DTA) の結果を Fig. 2 に示す。アルゴン雰囲気中で MG 処理した ZrNi の DTA 曲線で見られるような非晶質相の結晶化反応に対応する鋭い発熱ピーク⁽⁵⁾⁽⁶⁾は観測されず、MG 処理による YNi_2 の非晶質化は起きていないことがわかる。

2. 水素化処理に伴う非晶質化過程

YNi_2 を初期水素分圧 0.2, 0.3, 0.4 および 1.0 MPa の条件下で 10080 min の長時間、室温で水素化処理した試料の X 線回折測定の結果を Fig. 3 に示す。試料中の水素固溶量は金属原子に対する水素原子のモル比, H/M で表してある。初期水素分圧の増加に伴って水素固溶量は増加している。それに対応して、水素固溶相の α' 相 YNi_2H_y からの回折強度が増加するとともに母相の YNi_2 からの回折強度が減少し、初期水素分圧が 1.0 MPa の場合には α' 相単相となる。最も注目すべきことは、 α' 相の水素固溶量 (回折ピーク位置) の変化は全水素固溶量の変化と連続的に対応していないことである。この結果は、室温における $\text{YNi}_2\text{-H}$ 系相図が溶解度ギ

Fig. 3 X-ray diffraction profiles (Cu-K α) of YNi_2 (a) prepared by arc melting, hydrogenated for 10080 min under an initial partial hydrogen pressure of (b) 0.2, (c) 0.3, (d) 0.4, (e) 1.0 MPa and (f) hydrogenated for 10080 min under a final hydrogen pressure of 0.8 MPa.

ャップを示すことを意味する。すなわち、同じ MgCu_2 型構造をもつが水素固溶量の異なった α 相と α' 相の二相分離状態が平衡状態であることを示している。これら二相のうち、 α 相の室温における水素固溶量は極めて少なく、 α 相からの回折ピークの位置は母相の YNi_2 とほとんど同じである。

吉岡らは YNi_2 を 273 K、初期水素圧力 1.0 MPa で 108 h (6480 min) 以上水素化処理すると非晶質相単相になると報告している⁽⁸⁾。一方、本研究ではいずれの試料も 10080 min という長時間の水素化処理にもかかわらず非晶質化がほとんど進行していない。この相違は水素誘起非晶質化の活性化エネルギーの違いとして次のように理解される。 YNi_2 と同じ C15 ラーベス相 GdFe_2 の水素誘起非晶質化において、水素圧力の低下に伴い非晶質化の活性化エネルギーが増加することが報告されている⁽⁹⁾。本研究での YNi_2 の初期水素圧力 1.0 MPa における水素化処理ではポット内の水素量が限られるため、反応終了時のポット内水素圧力は約 0.3 MPa にまで低下していることが TG で測定した試料中の水素固溶量から見積もられる。したがって、本研究の水素化条件では吉岡らの実験に比べ YNi_2 の水素誘起非晶質化の活性化エネルギーが大きく、非晶質化の進行が抑えられたと考えられる。実際、吉岡らと同じ条件で YNi_2 を水素化処理したところ、反応終了時の水素圧力は約 0.8 MPa と高く、Fig. 3(f) に示すように α' 相の回折ピーク強度が減少し水素誘起非晶質化が進行していることがわかった。

3. 反応性メカニカル・グラインディング処理による非晶質化過程

Fig. 4 に初期水素分圧 1.0 MPa で反応性 MG 処理した YNi_2 の X 線回折プロファイルの処理時間依存性を示す。処理 5 min の試料では α' 相 YNi_2H_y が形成されている。また X 線回折図形の中に $2\theta = 25 - 45 (\pi/180) \text{ rad}$ に拡がったピークが見られ、 α' 相の一部はすでに非晶質化していることがわかる。処理時間の増加に伴って、 α' 相からの回折強度が減少するとともに非晶質相からの回折強度が増加し、非晶質化が急速に進行している。ただし、処理時間が増加しても α' 相からの回折ピークの位置はほとんど変化しておらず、 α' 相の水素固溶量は反応性 MG 処理の影響を受けていない。180 min 以上の処理では、 Y_2O_3 からの回折ピーク以外のブラッグ反射が消滅し、拡がったピークの非晶質相単相となる。このように、反応性 MG 処理によって水素化処理のみに比べ YNi_2 の水素誘起非晶質化の進行が著しく加速されていることがわかる。

Fig. 5 に初期水素分圧 0.2 MPa における同様の測定結果を示す。反応性 MG 処理を 5 min 行った試料には α 相 YNi_2H_x と α' 相 YNi_2H_y が共存している。このとき、すでにポット内の水素分圧はほとんど零となっていることが見積もられる。 α 相からの回折ピークは母相に比べやや低角度側へ移動しており、水素化処理のみの場合に比べ水素固溶量が増加している。また、回折プロファイル中の $2\theta = 25 - 45 (\pi/$

Fig. 4 X-ray diffraction profiles (Cu-K α) of YNi₂ (a) prepared by arc melting, ground for (b) 5, (c) 15, (d) 60, (e) 180 and (f) 1080 min under an initial hydrogen pressure of 1.0 MPa.

Fig. 5 X-ray diffraction profiles (Cu-K α) of YNi₂ (a) prepared by arc melting, ground for (b) 5, (c) 15, (d) 60, (e) 180 and (f) 1080 min under an initial partial hydrogen pressure of 0.2 MPa.

180)rad 付近のバックグラウンドが上昇しており、非晶質相も存在している。15 min の反応性 MG 処理により、これら二相のうち α' 相は非晶質相へ変化し、 α 相と非晶質相の二相共存状態となる。60 min まで処理を進めると α 相の水素固溶量が減少して母相の YNi₂ に戻り、これが 1080 min の処理後には YNi₅ へと変化する。この変化により生ずる余剰の Y 原子は、水素との強い親和力を考慮すれば水素と反応し YH₂ に変化していると予想される。このように初期水素分圧 0.2 MPa の場合の反応性 MG 処理では、水素化処理のみでは起こらなかった非晶質化が進行するとともに構造が複雑に変化する。

4. 昇温に伴う相分離過程

Fig. 6 に初期水素分圧 1.0 MPa で反応性 MG 処理した各試料の示差熱分析 (DTA) 結果を示す。処理 5 min の試料では、約 450 K および 870 K に吸熱ピークを、また約 580 K および 620 K に小さな発熱ピークを示す。二つの吸熱ピークはそれぞれ水素固溶相 α' -YNi₂H_y および YH₂ からの脱水素化による。二つの発熱ピークのうち、低温側のピークは非晶質相から YH₂ への結晶化反応に、また高温側のピークは

Ni 過剰相 YNi₃ への結晶化反応に対応する。処理時間の増加に伴って、 α' 相からの脱水素化反応に対応する吸熱ピークが小さくなり、180 min の処理で完全に消失する。それに対応して、約 360 K から 620 K に広がった非晶質相からの脱水素化反応に対応する吸熱ピークが大きくなる。一方、二つの発熱ピークは、処理時間の増加に伴って一つの鋭い発熱ピークに変化し、非晶質相単相になる 180 min までは高温側へ移動する。この発熱ピークの移動は、同じ C15 ラーベス相の DyNi₂ を水素化処理して得られる非晶質相 DyNi₂H_x の DSC 測定においても報告されており⁽⁹⁾、非晶質化の進行に伴い非晶質構造の熱的安定性が増すことを示している。処理時間が 180 min 以上の非晶質相単相の DTA の結果は、吉岡らの行った 273 K における長時間 (14400 min) の水素化処理によって得られた非晶質相の DTA の結果⁽⁸⁾と定性的に一致する。

Fig. 7 にこれらの試料の微分熱重量測定 (DTG) の結果を示す。DTG 曲線は脱水素化反応のスペクトルに対応し、吸蔵された水素の占有位置の熱的安定性に対応する温度にピークが現れる。反応性 MG 処理時間 5 min の試料では、約 450 K に α' 相からの脱水素化反応に対応する大きなピーク

および約 870 K に YH_2 からの脱水素化反応に対応する小さなピークが見られる。処理時間の増加とともに α' 相からの脱水素化反応に対応するピークが消滅し、広い温度範囲にわたる非晶質相からの脱水素化反応が見られるようになる。ま

Fig. 6 Differential thermal analysis (DTA) curves of YNi_2 ground for (a) 5, (b) 15, (c) 60, (d) 180 and (e) 1080 min under an initial hydrogen pressure of 1.0 MPa.

Fig. 7 Derivative thermogravimetric (DTG) curves of YNi_2 ground for (a) 5, (b) 15, (c) 60, (d) 180 and (e) 1080 min under an initial hydrogen pressure of 1.0 MPa.

た、相分離反応温度の 650 K 付近での脱水素量が特に増えており、非晶質化の進行に伴って熱的に安定な水素占有位置が増加していることを示唆する。処理時間 180 min 以上の、非晶質相単相試料の DTG 曲線は、水素化処理のみにより非晶質相単相化した試料の測定結果⁽⁸⁾と定性的に一致する。この結果は、非晶質相に固溶した水素の熱的安定性が処理方法に依存しないことを意味する。つまり、反応性 MG 処理により得られる非晶質相の構造は、水素化処理のみで得られる非晶質相のそれと同じと考えて良い。

初期水素分圧 0.2 MPa で反応性 MG 処理を行った試料における示差熱分析結果を Fig. 8 に示す。処理時間の増加に伴う DTA 曲線の変化は、初期水素分圧 1.0 MPa の場合と定性的に一致する。ただし、1080 min 処理した試料で、非晶質相からの脱水素化反応に対応する吸熱ピークが小さくなっていること、相分離反応が低温化し発熱ピークが小さくなっていること、また 700 K 付近から始まる矢印で示した新たな吸熱ピークが見られることは注目に値する。DTA 曲線に見られるこれらの変化は、水素量が限られた条件(初期水素分圧が 0.2 MPa)での長時間の反応性 MG 処理により、結晶相の構造が変化するだけでなく共存する非晶質相の熱的安定性にも変化が生じていることを示唆する。

Fig. 9 に上記の試料における微分熱重量測定(DTG)の結果を示す。処理時間の増加に伴う水素の熱的安定性の変化は初期水素分圧 1.0 MPa の場合とほとんど同じである。しかし、1080 min まで反応性 MG 処理した試料には、新たに 700 K 付近から脱水素化反応が起きている。ここでの反応の

Fig. 8 Differential thermal analysis (DTA) curves of YNi_2 ground for (a) 5, (b) 15, (c) 60, (d) 180 and (e) 1080 min under an initial partial hydrogen pressure of 0.2 MPa.

詳細を調べるため、矢印で示した温度まで試料をアルゴン気流中で 5 K/min の速度で昇温後、急冷して X 線回折測定を行った。その結果を Fig. 10 に示す。673 K で急冷した試料には YH_2 からの回折ピークが新たに現れ、非晶質相からの回折ピークが消失しているが、 YNi_5 からの回折ピークは変

化していない。これに対して 773 K で急冷した試料では、 YNi_5 が YNi_3 に相変化している。したがって 700 K 付近から始まる吸熱ピークは、この相変化に伴う YH_2 からの脱水素化反応に対応する。

IV. 考 察

YNi_2 の水素誘起非晶質化に対する反応性 MG 処理の効果を、試料中の全水素固溶量および各相の水素固溶量に着目して考察する。

Fig. 11 は反応性 MG 処理あるいは水素化処理のみを行った試料の水素固溶量の処理時間依存性を示したものである。初期水素分圧が 1.0 MPa の場合には、反応性 MG 処理によって一旦水素固溶量は H/M で 1 を超えるが、非晶質化の進行に伴ってやや減少し、非晶質相単相になった 1080 min の試料では H/M=0.91 となる。この値は水素化処理のみによる結果とほぼ同じである。一方、初期水素分圧が 0.2 MPa の

Fig. 9 Derivative thermogravimetric (DTG) curves of YNi_2 ground for (a) 5, (b) 15, (c) 60, (d) 180 and (e) 1080 min under an initial partial hydrogen pressure of 0.2 MPa.

Fig. 10 X-ray diffraction profiles ($\text{Cu-K}\alpha$) of YNi_2 ground for 1080 min under an initial partial hydrogen pressure of 0.2 MPa, (a) before the heat treatment, and after heat treatment at (b) 673 K and (c) 773 K.

Fig. 11 The hydrogen content in the YNi_2 -H system as a function of mechanical grinding or hydrogenation time.

Fig. 12 The distance between (311) planes in α -phase and α' -phase as a function of mechanical grinding or hydrogenation time.

場合にはポット内の限られた水素のほとんどが試料中に固溶しているため、水素固溶量は反応性 MG 処理時間に依存せず $\text{H/M} \sim 0.3$ で一定であり、水素化処理のみの場合と比べ大きな変化は見られない。このように全水素固溶量に対する反応性 MG 処理の効果は顕著には現れていない。

これに対し、各相の水素固溶量に注目した結果を Fig. 12 に示す。この図は面指数 (311) の面間隔 d_{311} (これは α 相あるいは α' 相中の水素固溶量に定性的に対応する) の反応性 MG 処理あるいは水素化処理に伴う時間変化を示している。

まず α 相に注目すると、水素化処理のみの場合には α 相に水素はほとんど固溶されないが、5 min の反応性 MG 処理によって水素固溶限が拡大した α 相が出現している。これは反応性 MG 処理に伴って蓄積された歪などによって、 α 相への水素固溶を安定化させるような自由エネルギーの変化が生じたことを意味する。また、 α 相の水素固溶量は反応性 MG 処理時間の増加に伴って減少し、60 min の処理ではほぼゼロになっている。

一方、 α' 相の水素固溶量は反応性 MG 処理あるいは水素化処理の過程ではほとんど変化しない。ただ、初期水素分圧 0.2, 1.0 MPa それぞれの場合に、反応性 MG 処理した試料の α' 相の水素固溶量は水素化処理のみの場合よりやや減少するという傾向が現れている。つまり、水素化処理に比べ結晶格子の膨張が小さいにもかかわらず、反応性 MG 処理したほうが非晶質化の進行は著しく速いことを意味する。これは反応性 MG 処理で試料内部に生じる局所歪によって非晶質化の活性化エネルギーが減少したものと理解することができる。

これらの結果を踏まえ、水素誘起非晶質化過程に及ぼす反応性 MG 処理の効果を Fig. 13 にまとめる。この図は YNi_2 -

Fig. 13 Free energy variation of the YNi_2 -H system with the mechanical grinding (schematic figure); (a) hydrogenation for 10080 min under an initial partial hydrogen pressure of 0.2 MPa, after ground for (b) 5 min, (c) 60 min under an initial partial hydrogen pressure of 0.2 MPa, (d) during the grinding process under an initial hydrogen pressure of 1.0 MPa.

H 系の各相の自由エネルギーの水素濃度による変化を定性的に表している。まず水素が固溶していない母相の YNi_2 には MG 処理により結晶粒界エネルギーと歪エネルギーが蓄積され、その結果 YNi_2 の自由エネルギーは増加するであろう。この傾向は水素が希薄な領域にも当てはまる。一方、水素固溶量の大きい α' 相の自由エネルギーは、非晶質化の進行に伴って水素がより多くの Y 原子に囲まれることが可能となるため減少する。初期水素分圧 0.2 MPa で水素化処理のみを行った試料では、ポット内の水素量が限られているため図中(a)のように α 相と α' 相の二相共存状態にある。反応性 MG 処理時間の増加に伴って、共存する二相の化学ポテンシャルを表す共通接線の傾きが負の大きな値に変化していく。その結果、処理時間 5 min の試料では、水素固溶限の増加した α 相が出現し、これが α' 相と共存する(図中(b))。さらに処理時間 60 min の試料では、 α 相の水素固溶量が再び減少し、母相の YNi_2 と非晶質相が共存する(図中(c))。これら初期水素分圧が 0.2 MPa の場合には、全水素固溶量が $\text{H/M} \sim 0.3$ と少ないため、反応性 MG 処理に伴う α 相の自由エネルギーの増加を α' 相の非晶質化による自由エネルギーの減少で補償できず、系全体の自由エネルギーが水素化処理のみの場合に比べ増加した非平衡状態になっていると考えられる。実際、1080 min 処理後には YNi_2 の組成が変化し、Ni 過剰相 YNi_5 へ相変化するとともに、共存する非晶質相の熱的安定性も低下しており、反応性 MG 処理による系の不安定化を裏付けている。

これに対し初期水素分圧 1.0 MPa の場合、2880~10080 min の時間経過の中でみると水素化処理のみでは α' 相単相であり、反応性 MG 処理によって α' 相が非晶質相へ変化する(図中(d))。この場合は全水素固溶量が $\text{H/M} \sim 0.9$ と多いので、系全体の自由エネルギーは反応性 MG 処理によって減少し、初期水素分圧 0.2 MPa の場合に比べて安定化する。

YNi_2 -H 系のように水素固溶相 α' 相に比べ熱力学的に安定な非晶質相が室温における熱平衡状態である場合には、メカニカル・グラインディング処理を行っても自由エネルギーの高い非平衡状態、つまりナノ構造化した α' 相は実現しない。一方、安定な水素化物相への相変態のための活性化エネルギーが大きい物質に対する反応性 MG 処理は、逆に水素化物への相変態が抑制されたまま、熱的に不安定な水素を粒界領域に多量に固溶することを可能にすると予想される。実際、 Mg_2Ni の反応性 MG 処理では水素化物相 Mg_2NiH_4 が形成されないまま、水素固溶相 $\text{Mg}_2\text{NiH}_{0.3}$ のおよそ 5 倍の水素が固溶された⁽¹⁾⁽²⁾。このことは今後の反応性 MG 処理による水素吸蔵合金の高機能化の一つの指針となると考えられる。

V. 結 言

C15 ラーベス相 YNi_2 の水素誘起非晶質化過程や昇温時の脱水素化反応に伴う相分離過程に及ぼす反応性メカニカル・

グラインディング処理の効果を調べ、以下の結果を得た。

(1) 室温における YNi_2 の水素化処理のみの結果は、 YNi_2 -H 系相図に溶解度ギャップが存在し、水素固容量の低い間はほとんど水素を固溶しない α 相と水素が $\text{H}/\text{M} \sim 0.9$ 程度固溶した α' 相が共存し、水素固容量が $\text{H}/\text{M} > 0.9$ では α' 相単相となることを示した。しかし、10080 min にわたる水素化処理でも非晶質化はほとんど進行しなかった。これは平衡水素分圧が 0.3 MPa と低いことにより非晶質化の活性化エネルギーが大きく、非晶質化の進行が抑えられたことによる。

(2) 1.0 MPa のアルゴン雰囲気での 1080 min の MG 処理により、 YNi_2 の結晶子の大きさは十数 nm 程度にまで微細化し、格子歪が蓄積されたが、非晶質化は起きなかった。

(3) 室温における初期水素分圧 1.0 MPa の水素雰囲気での反応性 MG 処理により、水素誘起非晶質化過程の進行速度は水素化処理のみの場合に比べ50倍以上速くなり、わずか 180 min で非晶質相単相が得られた。

(4) 室温における 0.2 MPa の水素雰囲気での 5 min の反応性 MG 処理では、ポット内の水素量が限られているため水素固容量の少ない α 相と α' 相が共存した。処理時間の増加に伴って α' 相の非晶質化が進行するとともに α 相はその水素固容量を減少させていき、60 min 処理後に母相の YNi_2 に戻り、 YNi_2 は 1080 min 後に Ni 過剰な YNi_5 へ相変化した。余剰 Y 原子は水素と反応し YH_2 に変化していると思われる。

(5) YNi_2 -H 系の各相の自由エネルギーに対する反応性

MG 処理の効果を考察し、初期水素分圧が 1.0 MPa の場合には非晶質化の進行に伴って系全体が安定化するのに対し、初期水素分圧が 0.2 MPa の場合には系が不安定化する方向に移っていくことを示した。

本研究は、新技術事業団地域共同研究事業費(平成7年度)および広島県プロジェクト研究推進事業費の補助を受けて行われた。ここに深く感謝の意を表する。

文 献

- (1) S. Orimo and H. Fujii: *J. Alloys Comp.*, **232**(1996), L16.
- (2) S. Orimo, H. Fujii and K. Ikeda: *Acta mater.*, in press.
- (3) 折茂慎一, 藤井博信, 池田一貴, 北野保行: 日本金属学会誌, **60**(1996), 685.
- (4) 新宮秀夫: 日本金属学会会報, **27**(1988), 805.
- (5) K. Aoki, A. Memezawa and T. Masumoto: *J. Mater. Res.*, **8**(1993), 307.
- (6) S. Orimo, H. Fujii and T. Yoshino: *J. Alloys Comp.*, **217**(1995), 287.
- (7) K. Aoki, T. Yamamoto and T. Masumoto: *Scr. Metall.*, **21**(1987), 27.
- (8) 吉岡昌平, 折茂慎一, 藤井博信: 日本金属学会誌, **60**(1996), 16.
- (9) K. Aoki and T. Masumoto: *J. Alloys Comp.*, **194**(1993), 251.
- (10) K. Aoki, X.-G. Li, T. Hirata, E. Matsubara, Y. Waseda and T. Masumoto: *Acta Metall. mater.*, **41**(1993), 1523.
- (11) K. Suzuki and X. Lin: *J. Alloys Comp.*, **193**(1993), 7.
- (12) M. Latroche, V. Paul-Boncour, A. Percheron-Guegan and J. C. Achard: *J. Less-Common Met.*, **161**(1990), L27.