メカニカル・グライディング処理による LaNi₅ の構造変化と水素化特性

宗 廣 修 興* 藤 井 敬 二*
藤 井 博 信** 折 茂 慎 一**†

*広島県立東部工業技術センター

**広島大学総合科学部

J. Japan Inst. Metals, Vol. 63, No. 8 (1999), pp. 970-976

Effect of Mechanical Grinding under Argon and Hydrogen Atmospheres on Structural and Hydriding Properties of LaNi₅

Shuko Munehiro*, Keiji Fujii*,
Hironobu Fujii** and Shin-ichi Orimo**†

*Eastern Hiroshima Prefecture Industrial Research Institute, Fukuyama 721-0974

**Faculty of Integrated Arts and Sciences, Hiroshima University, Higashi-Hiroshima 739-8521

Effect of mechanical grinding (MG) under argon and hydrogen atmospheres on structural and hydriding properties were investigated in detail. In MG-LaNi₅ under argon atmosphere, the grain size reaches ~20 nm for MG times of 60 min and almost remains unchanged for more longer MG times. The pressure-composition isotherm (P-C) in LaNi₅ at room temperature indicates an enhancement of hydrogen solubility, a lowering of plateau pressure and a narrowing of width of plateau by MG like FeTi but not Mg₂Ni. On the other hand, in reactive MG (RMG)-LaNi₅ under hydrogen atmosphere, a nanocrystallized LaNi₅H_{0.15} and amorphous phases coexist within 180 min of grinding time. For RMG times longer than 180 min, the nanostructured LaNi₅H_{0.15} phase disappears and the remaining amorphous-LaNi₅H_x dissociates into nano-Ni + LaNi₃H₂ ($y < 5$). The P-C isotherm indicates no-plateau in the LaNi₅ produced by RMG longer than 60 min and the hydriding properties become worse and worse with increasing RMG times. From these results, we conclude that the hydriding properties could not be improved by structural modifications in the system containing metals with strong affinity for hydrogen like rare earth metals.

(Received February 18, 1999; In Final Form May 10, 1999)

Keywords: lanthanum-nickel, mechanical grinding, reactive mechanical grinding, structural property, hydriding property, pressure-composition isotherm

1. 緒 言

水素吸蔵合金の高機能化を目指して、メカニカル・グライディング(MG)法を利用した構造制御(ナノ構造化⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾、非晶質化⁽⁶⁾)、不均化反応を利用した複合化⁽⁷⁾、溶解法を利用したbcc構造の新物質開発⁽⁸⁾やTiをドーブしたアルカリ金属の可逆的不均化反応による水素吸放出特性の改善⁽⁹⁾など、さまざまな新規材料開発が進められている。

我々は、MG法を利用したナノ・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向上を試みている。そうした中で、折茂らはMg₂Niを水素雰囲気中で反応性MG処理(RMG)することによっ

て、通常の水素溶解限(Mg₂NiH_{0.3})の5倍以上(Mg₂NiH_{1.6}~Mg₂NiH_{1.8})に相当する水素が溶解し、その水素は413 Kから脱水素化する⁽²⁾⁻⁽⁴⁾など水素化特性が著しく向上することを報告してきた。

一方、ZaluskiらはFeTiにおいて、アルゴン雰囲気中でのMG処理することによって、反応速度は改善されるが、プラトー領域の幅の減少や全水素吸蔵量の減少⁽⁵⁾などの水素化特性が低下することを報告している。つまり、MG処理によるナノ構造化によって水素化特性が一概に向上するとは限らないことが報告されてきた。

そこで、本研究では代表的な水素吸蔵合金であるLaNi₅に対して、MG(アルゴン雰囲気)および反応性MG(水素雰囲気)処理を行い、そこで、Mg₂Niに見られたような注目すべき特異な水素化特性が出現するのか、FeTiのように水素化特性が低下するのかを調査することを目的として、結晶構

† 現在：マックス・プランク研究所金属研究所(Present address: Max-Planck-Institute for Metal Research)

造の変化と水素化特性について検討した。

II. 実験方法

本実験に用いた LaNi₅ は、高周波溶解によって作製された日本重化学工業㈱製のもので、CaCu₅ 型構造の単相試料である。MG 処理は以下のように行った。まず、平均粒径 0.3 mm の LaNi₅ 試料 1.0 g を、内容積 $3 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ の合金工具鋼(SKD-11)製の容器内に、直径 7 mm のベアリングボール(SUJ-2)20個とともに入れ、 $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 以下まで真空排気を行った。その後、MG 処理の場合にはアルゴンガス(6N)を、反応性 MG(RMG)処理の場合には水素ガス(7N)を容器内に、それぞれ 1.0 MPa の圧力になるまで導入し、遊星型ボールミル装置(Fritsch P7)を用いて室温、 400 min^{-1} の回転数(rpm)で 5~600 min 処理した。

MG および RMG 処理後の試料はグローブボックス(数 ppm 以下の不純物酸素量、露点-183 K 以下)中で取り扱い、試料表面の酸化を極力低減させるよう努めた。得られた粉末試料の構造は、粉末 X 線回折装置(マックスサイエンス MXP3)により評価した。その際、回折実験には Cu-K α 線を用いた。水素化特性の評価は熱質量(TG)・示差熱分析(DTA)(セイコー電子工業 TG/DTA300)、および PCT 特性測定装置(鈴木商館)によってそれぞれ評価した。なお、熱質量・示差熱分析は 40~60 mg の粉末試料を用い、試料室を一旦真空脱気した後、高純度アルゴン(6N)をさらに Ti ゲッターによって純化したアルゴン気流($5 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{min}$)中で、室温から 973 K までの温度範囲で行った。その際、昇温速度は 5 K/min であった。PCT 特性の測定は、粉末試料 1.0 g を用い、293 K の温度に固定し、0.005~4.0 MPa の圧力範囲において、収束時間 30 min、収束判断時間 1 min、収束差圧 0.001 MPa の設定で真空原点法を用いて測定した。ここで、RMG 処理した試料については、試料はすでに水素を吸蔵している状態にあったので、PCT 測定後の熱質量・示差熱分析の結果を残存水素定量値とした、いわゆる残存水素定量法を用いた。

III. 実験結果

1. MG 効果の雰囲気ガス依存

LaNi₅ の構造が MG 処理の際の雰囲気ガスによってどのように影響されるかを調べるために、MG 処理および RMG 処理の比較を行った。Fig. 1 は処理前の試料の LaNi₅ とそれを 60 min 処理した MG および RMG 処理後の X 線回折結果を示す。また、それらの熱的挙動を調べるために行った示差熱分析結果を Fig. 2 に示す。

Fig. 1 に示すように、処理前の粉末試料は LaNi₅ 単相を示し、60 min の MG 処理を施した試料は、LaNi₅ の回折線ピークに半値幅の広がりを見せている。一方、60 min の RMG 処理を施した試料は、水素導入に伴う水素固溶相

Fig. 1 X-ray diffraction profiles (Cu-K α) of the LaNi₅ ground for 60 min under argon atmosphere (MG) and under hydrogen atmosphere (RMG).

Fig. 2 Profiles for differential thermal analysis (DTA) of the LaNi₅ ground for 60 min under argon atmosphere (MG) and under hydrogen atmosphere (RMG).

(LaNi₅H_{0.15})の弱い回折線ピークに加えて、20°~50°付近にかけてブロードなハローを示している。回折線幅の広がりから、結晶子の大きさを求める方法として、不均一歪の効果を考慮していない Scherrer の式と不均一歪を考慮した Hall の式が知られている⁽¹⁰⁾。本研究では、次式に示す Scherrer の式(1)を適用して結晶子の大きさを評価した。

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

ここで、それぞれ、 D は結晶粒径、 λ はX線の波長、 β (rad)は半値幅および、 θ (°)は回折角である。その結果、MG 法により 60 min 処理した試料では、~20 nm 程度の結晶粒径となり結晶粒が微細化していることが分かった。それと比較して RMG 処理の場合は、さらなる半値幅の広がりや

ブロードなハローの存在から、より微細なナノ結晶化と同時に非晶質化が著しく促進されているものと考えられるが、ピークの重なりから、信頼性の高い結晶子サイズ評価は不可能であった。

次に、それぞれの試料の示差熱分析結果(Fig. 2)をみると、MG 処理した試料は、弱いブロードな発熱の山が 373~473 K にかけてみられている。その前後の温度において、X 線回折プロファイルに変化がみられなかったことより、ブロードな発熱の山は高エネルギー加工の結果として生成した歪の構造緩和と考えられる。他方、RMG 処理した試料には強い発熱ピークが 543 K 付近に存在している。このことは、RMG 処理によって非晶質化が促進し、それが結晶化を起こしていると推察される。

MG および RMG 処理に伴う結晶粒微細化のプロセスを検討するために行った X 線回折プロファイルの処理時間依存を Fig. 3 および Fig. 4 に示す。MG 処理の場合(Fig. 3)、60 min 以降処理時間を 600 min と長くしても、回折ピーク強度の減少、半値幅の拡がりによる結晶粒の微細化はそれほど進行していない。それに対して、RMG 処理した場合(Fig. 4)には、120 min までは、処理時間の増加とともに X 線回折プロファイルのブロード化が進行し、同時に非晶質化によるブロードな山(20°~50°に広がっている)が増強している。さらに RMG 処理時間が増加すると、Ni の回折ピークが見られ始めるとともに、そのブロードなハローピークは低角側にシフトしている。つまり、不均化反応が生じている。Ni 析出を伴った不均化反応による相分離についてはこれまで、2つのモデルが提案されている。その一つは、Cohen ら⁽¹¹⁾⁻⁽¹³⁾が示した LaNi_5 水素化物がより安定な LaH_2 と Ni に相分離するモデルである。また、今一つのモデルは Ahn と Lee⁽¹⁴⁾が提唱した LaNi_5 水素化物がより安定な $\text{LaNiH}_{3.6}$ と Ni に相分離するモデルである。しかし、両者がそれぞれ提案する水素化物相は、X 線回折プロファイルからは同定できなかった。したがって、本実験の結果は、上記モデルとは違った以下のようなプロセスとして理解される。つまり、 LaNi_5 を RMG 処理すると 120 min までは、まず水素固溶相 $\text{LaNi}_5\text{H}_{0.15}$ が形成され、次に $\text{LaNi}_5\text{H}_{0.15}$ のナノ構造化が進行すると同時に LaNi_5H_x の非晶質領域が出現しその領域は増大する。さらに 180 min RMG 処理すると、ナノ構造の $\text{LaNi}_5\text{H}_{0.15}$ 結晶域は減少し、ほとんどの領域は LaNi_5H_x 非晶質相を形成する。さらに、RMG 処理時間を増加すると、La の水素に対する親和性が強い非晶質相の La の近くに水素がトラップされる。その結果、非晶質 LaNi_5H_x は LaNi_yH_z ($y < 5$) + Ni へ相分離する。 LaNi_yH_z は、Ni 量である y が減少するほど、安定な非晶質($\alpha\text{-LaNi}_2\text{H}_{4.5}$, $\alpha\text{-LaNi}_3\text{H}_5$, $\alpha\text{-La}_2\text{Ni}_7\text{H}_{10}$ ⁽¹⁵⁾)を形成することが知られている。したがって、600 min RMG 処理後には Fig. 4 に見られるように、Ni の析出量の増加とともに非晶質相によるブロードなピークは低角側にシフトしていると考えられる。

Fig. 3 X-ray diffraction profiles (Cu-K α) of the LaNi_5 ground for 60 min and 600 min under argon atmosphere (MG).

Fig. 4 X-ray diffraction profiles (Cu-K α) of the LaNi_5 ground for 5, 60, 120, 180, 300 and 600 min under hydrogen atmosphere (RMG).

2. RMG 処理した LaNi_5 の昇温過程での構造変化

上述したように、RMG 処理によって、 LaNi_5 は処理時間の増加とともにナノ構造化、非晶質化、Ni 析出による組成変化と構造変化が起こることが明らかとなった。そこで、ナノ構造化した処理時間 60 min, Ni が析出した処理時間 600 min の 2 種類の RMG 処理試料について、水素放出特性、熱的安定性を調べるために熱質量・示差熱分析を行った。また同様に、発熱あるいは吸熱反応が起こった際の構造変化を同定するために、その反応前後の温度域まで加熱後急冷させた試料について X 線回折実験を行った。

まず、RMG 処理を 60 min 行った試料の熱質量・示差熱分析結果を Fig. 5 に、熱分析前後および発熱ピーク前後の

計4点のX線回折結果をFig. 6に示す。熱質量測定から判断して非晶質化した LaNi_5 中の水素は340 Kから放出を開始し、示差熱分析における発熱反応が終了した553 Kで放出が完了している。X線回折によって結晶構造をみると、発熱反応前(b)までは昇温により、ナノ構造化した LaNi_5 の結晶粒成長(この領域ではナノ構造化した LaNi_5 からの水素放出は認められない)が起きている。一方で、 $20^\circ\sim 50^\circ$ 付近にみられるブロードな山は依然存在している。つまり、非晶質化した LaNi_5 から水素を放出しても LaNi_5 は非晶質のままで留まっていることを示す。そして、発熱反応によって非晶質 LaNi_5 は結晶化を起し CaCu_5 型の LaNi_5 単相となったと解釈される(c)。

それに対して、Niの析出したRMG処理600 minの試料

の熱質量・示差熱分析結果をFig. 7に示す。また、それらの熱分析前後および発熱・吸熱反応前後の計5点のX線回折結果をFig. 8に示す。熱質量測定から分かるように、吸蔵されていた水素は2段階の放出を示している。第1段の放出は340 Kから始まり470 K前後で放出が一端止まり、第2段の放出は、示差熱分析で発熱反応のみられる540 K前後から再度始まり640 Kで完了している。ここで注意すべき点は、640 K以上のバックグラウンド(TG曲線)が温度とともに急速に質量増加側に動いていることである。これはFig. 5にも現れているように試料の酸化がアルゴン雰囲気中においてさえ、微量の残留ガスにより進行していると解釈される。ここで、Fig. 5に示したRMG処理60 min試料よりも急速に増加しているのは、RMG処理600 min試料は

Fig. 5 Profiles for thermogravimetry (TG) and differential thermal analysis (DTA) of the LaNi_5 ground for 60 min under a hydrogen atmosphere (RMG).

Fig. 7 Profiles for thermogravimetry (TG) and differential thermal analysis (DTA) of the LaNi_5 ground for 600 min under hydrogen atmosphere (RMG).

Fig. 6 X-ray diffraction profiles ($\text{Cu-K}\alpha$) at room temperature of LaNi_5 ground for 60 min under hydrogen atmosphere (RMG) quenched from each temperature of a-d shown in Fig. 5.

Fig. 8 X-ray diffraction profiles ($\text{Cu-K}\alpha$) at room temperature of LaNi_5 ground for 600 min under hydrogen atmosphere (RMG) quenched from each temperature of a-e shown in Fig. 7.

LaNi₅ から Ni が析出したことによって母相は La リッチとなり酸素との活性がさらに増加し酸化が進行したものと考えられる。なお、これらの TG の測定結果にはほぼ再現性があったことを付記する。一方、Fig. 8 の X 線回折の結果より結晶構造の変化をみると、第 1 段の水素放出が始まって発熱反応前まで(a→b)では、X 線回折プロファイルはほとんど変わらない。つまり、非晶質相+Ni ナノ結晶相となっている。つぎに、第 2 段の水素放出と同時にみられる発熱反応後(b→c)では、Ni ピーク強度の減少とともに LaNi₅ のナノ結晶粒の成長がみられている。その後、(d→e)では昇温による水素放出量の増加とともに、LaNi₅ 結晶粒領域の増加および析出 Ni 量の減少が認められている。

以上の結果から、600 min RMG 処理によって作製された LaNi₅ 中にトラップされる水素のサイトは、2 種類存在する。つまり、非晶質 LaNi₅ にトラップされた水素(第 1 段; 340 K から放出)と、Ni の析出によって La リッチ組成になった非晶質領域に、より安定にトラップされた水素(第 2 段; 540 K から放出)が存在すると結論できる。

3. MG および RMG 処理によって作製した LaNi₅ の PCT 特性

LaNi₅ を MG 処理によってナノ構造化したとき PCT 特性がどのように変化するかを評価するために、MG 処理した試料と未処理試料の PCT 特性を比較した。293 K で測定した PCT 曲線の結果を Fig. 9 に示す。LaNi₅ を MG 処理するとナノ構造化の影響で平衡解離圧の低下が見られると同時に、処理時間の増加とともにプラトー域の幅も減少し、吸蔵・放出が可能な有効水素吸蔵量が低下している。また、プラトー域の傾斜も急になっている。さらに、水素固溶領域には室温

では放出できない安定なエネルギーサイトにある水素量が増加している。これは、MG 処理によるナノ構造化とともに結晶粒界領域の体積分率が増大したため、そこに安定にトラップされる水素量が増加したためと解釈される。つまり、結晶粒界領域は、原子配列の乱れた非晶質に似た組織・構造となり、そこには様様な水素サイトが形成され、水素のサイトエネルギーの状態密度の分布幅が広がっていることを示唆している。また、平衡解離圧の低下は、結晶粒がナノ・メートルまで微細化すると、合金の融点低下に見られるように化合物の安定性そのものが低下するため、粒内の水素の安定性が増加したことを示唆している。これらの傾向は、Zaluski ら⁽⁵⁾が報告している FeTi のナノ構造化の結果と非常によく似ている。

次に、RMG 処理した試料の PCT 特性評価の結果を Fig. 10 に示す。特徴的な点は、(1)相分離が起こる前まで(180 min 未満)は、処理時間の増加とともに最大水素吸蔵量、有効水素吸蔵量ともに、MG 処理と比べて、さらに著しい減少がみられていることである。これは、RMG 処理すると、MG 処理の場合と違って、LaNi₅ のナノ結晶化と同時に非晶質化が進行するので、非晶質合金にみられるようにプラトー域は消失し、放出できない残留水素量が増大したと考えられる。さらに、(2)相分離によって Ni が析出を始める(180 min 以上)と、さらに最大水素吸蔵量は減少し、残留水素量も減少している点である。この水素吸蔵量の減少は、Ni の析出に伴って水素吸蔵合金としての LaNi₅ 合金量の減少が影響を及ぼして、全吸蔵水素量が減少したものと考えられる。

LaNi₅ を MG 処理または RMG 処理すると、PCT 特性に見られるように、室温での平衡状態において放出できない残留水素量が著しく増大している。その水素の熱的安定性は、

Fig. 9 Hydrogen pressure-composition-isotherms of the LaNi₅ ground for 60 min and 600 min under argon atmosphere (MG) at 293 K.

Fig. 10 Hydrogen pressure-composition-isotherms of the LaNi₅ ground for 60, 180 and 600 min under hydrogen atmosphere (RMG) at 293 K.

前節で述べた熱分析の測定より評価できる。PCT 特性を測定した後、熱分析を行うと、MG 処理した試料の残留水素は、340 K 付近からの 1 段放出のみを示した。それに対して、RMG 処理すると、Ni が析出しない 180 min までの試料では、Fig. 5 に示したように MG 試料と同様に 340 K からの 1 段放出のみを示した。つまり、MG 処理によって生成した粒界領域の構造は、RMG 処理の初期過程で出現する非晶質構造とほとんど同じ構造であることを示している。さらに、RMG 処理 180 min を過ぎて Ni が析出を始めると Fig. 7 に示されるように 2 段放出を示した。これらのことから、 LaNi_5 を MG 処理あるいは RMG 処理すると試料に吸蔵される水素の占有サイトは以下のように 3 つ存在することが判明した。MG 処理の場合、その第 1 のサイトは① LaNi_5 のナノ結晶粒内に吸蔵されるもので、平衡状態において吸蔵・放出可能な水素サイトである。第 2 のサイトは② MG 処理によって形成された原子配列の乱れた粒界領域(非晶質 LaNi_5)に安定に吸蔵される水素サイトで、熱分析による 340 K 付近からの水素放出に対応している。RMG 処理の場合は上記①、②に加えて第 3 のサイトとして、③水素雰囲気中の長時間の RMG 処理により、Ni の析出とともに $\text{LaNi}_y (y < 5)$ の非晶質領域ができ、その中により安定に吸蔵される水素サイトが生成される。これは、熱分析による 540 K 付近からの水素放出に対応していると考えられる。

IV. 考 察

以上の結果から LaNi_5 の場合、MG 処理および RMG 処理の効果としては、 Mg_2Ni に見られたような注目すべき特異な水素化特性の出現は見られず、逆に水素化特性を悪化させていると結論される。この原因の一つとして、水素化物相の生成エンタルピーの違いが考えられる。Table 1 に、Mg と La に関する水素化物生成エンタルピー⁽¹⁶⁾を示す。いずれも、負で大きな値を示していることより、安定な水素化物が形成されることを示している。今、それらの大きさを比較してみよう。Mg の水素化物である MgH_2 と $\text{Mg}_2\text{NiH}_{4.2}$ の生成エンタルピーの差は小さいが、La の場合には LaH_2 と LaNi_5H_6 との生成エンタルピーの差が大きい。つまり、 LaNi_5H_6 に比べると LaH_2 ははるかに大きな値を示し、 LaH_2 は非常に安定であることが分かる。一般に、MG 処理によってナノ構造化が進むと、結晶粒領域と構造の乱れた粒界領域がほとんど同じ体積分率で形成される。このとき、結

晶粒界領域に水素が導入されると、 LaNi_5 の場合、生成エンタルピーの違いから水素との親和力が非常に大きい La 原子の周りのサイトに水素がトラップされることによって、 LaNi_5H_6 より安定な水素化物が生成される。しかし、この水素量は母相の LaNi_5 の最大水素吸蔵量に比べて少ない。また、その水素サイトは極めて安定なため、室温での水素吸放出には関与しない。一方、 LaNi_5 の結晶粒領域の体積分率はナノ構造化とともに減少し、そのため最大水素吸蔵量は減少する。これらが、Fig. 9 のプラトー幅の減少に導くと解釈される。他方、RMG 処理の場合には、MG 処理と比べて、非晶質領域が形成されやすいため、生成エンタルピーの違いから、水素との親和力の強い La 原子の周りのサイトにトラップされた水素が多量に生成し、局所的に LaNi_5 の構造が壊れ $\text{LaNi}_y\text{H}_2 (y < 5)$ が形成される。その結果として Ni が析出し、かつ水素化特性が悪化するものと考えられる。同様に水素との親和力の大きい Ti を含む FeTi について、Zaluski ら⁽⁵⁾がナノ構造化の研究を行った。その結果、固溶領域の増大とプラトー圧の低下、最大水素吸蔵量の減少、プラトー領域の幅の減少など本実験結果と同様な結果を報告している。これに対し、 Mg_2Ni の場合には水素化物が形成されたとしても結晶粒内と粒界において生成エンタルピーにそれほど差がないので、たとえ RMG 処理しても乱れた粒界領域の組織・構造は大きく変化しないに違いない。これが、RMG 処理によって注目すべき特異な水素化特性を出現しえた起源であると結論できる。

V. 結 言

高性能な水素吸蔵合金の開発を目指した基礎研究として、 LaNi_5 のアルゴン雰囲気中での MG 処理および水素雰囲気中での RMG 処理を行った。得られた試料の粉末 X 線回折実験、熱質量・示差熱分析、PCT 特性測定から、組織構造と水素化特性について検討した。得られた成果は以下のように要約される。

(1) LaNi_5 は、MG 処理時間の増加に伴いナノ結晶化が進行し、60 min の処理で 20 nm 前後のナノ結晶構造となる。その後、MG 処理時間を長くしても多少粒径は小さくなるもののほとんど変化はみられなかった。

(2) LaNi_5 を RMG 処理すると LaNi_5 のナノ構造化と同時に非晶質化が促進される。180 min 以上処理すると、La と水素との親和力が大きいため、非晶質 LaNi_5H_x 構造が、ナノ構造化した Ni と非晶質 $\text{LaNi}_y\text{H}_2 (y < 5)$ とに相分離する。

(3) PCT 特性評価から MG 処理によりナノ構造化した LaNi_5 においては、水素平衡解離圧は低下する。一方、粒界領域の増加により安定にトラップされる水素量が増大し、有効水素吸蔵量は減少する。さらに、内部歪の蓄積によると考えられるプラトー領域の傾斜が増加して総合的に水素化特性は悪化する。

(4) RMG 処理すると、水素雰囲気による $\text{LaNi}_5\text{H}_{0.15}$ のナ

Table 1 Enthalpy change of hydriding for Mg and La.

Hydriding	Enthalpy change of formation $\Delta H(\text{kJ/mol-H}_2)$
$\text{Mg} \longrightarrow \text{MgH}_2$	74.5
$\text{Mg}_2\text{NiH}_{0.3} \longrightarrow \text{Mg}_2\text{NiH}_{4.2}$	64.4
$\text{La} \longrightarrow \text{LaH}_2$	207.5
$\text{LaNi}_5 \longrightarrow \text{LaNi}_5\text{H}_6$	31.8

ノ構造化, 非晶質化の促進により水素化特性(PCT 特性)は悪化する. さらに, 長時間 RMG 処理を進めると不均化反応による構造変化が起こるため, その特性はさらに悪化する.

(5) 水素化物の生成エンタルピーの考察より, La のように水素との親和力が非常に大きい金属を含む合金においては, ナノ構造化による粒界領域の生成は水素の安定性を増大させ, 水素化特性は悪化するものと結論される.

本研究は, 新技術事業団地域共同研究事業費(平成 7 年度)および広島県大型プロジェクト研究推進事業費の補助を受けて行われた. さらに, この研究の一部は文部省科研費特定領域研究「高密度プロチウム非平衡物質の創製」の助成を受けて行われた. ここに深く感謝の意を表する.

文 献

- (1) L. Zaluski, A. Zaluska and J. O. Ström-Olsen: J. Alloys Comp., **217**(1995), 245-249.
- (2) S. Orimo and H. Fujii: J. Alloys and Comp., **232**(1996), L16-L19.
- (3) S. Orimo, H. Fujii, K. Ikeda and Y. Kitano: J. Japan. Inst. Metals, **60**(1996), 685-692.
- (4) S. Orimo, H. Fujii and K. Ikeda: Acta Metall., **45**(1997), 331-341.
- (5) L. Zaluski, A. Zaluska and J. O. Ström-Olsen: J. Alloys Comp., **253-254**(1997), 70-79.
- (6) S. Orimo, K. Ikeda, H. Fujii, Y. Fujikawa, Y. Kitano and K. Yamamoto: Acta Metall., **45**(1997), 2271-2278.
- (7) K. Higuchi, H. Fujii, S. Orimo and K. Terata: J. Japan. Inst. Metals, **61**(1997), 1139-1146.
- (8) H. Iba and E. Akiba: J. Alloys Comp., **253-254**(1997), 21-24.
- (9) B. Bodganovic and M. Schwickickardi: J. Alloys Comp., **253-254**(1997), 1-9.
- (10) e. g. M. Kato: *X-sen kaisetsu bunseki*, Uchidaroukakuho, Tokyo, (1990), pp. 246.
- (11) R. L. Cohen, K. W. West and J. H. Wernick: J. Less-Common Met., **70**(1980), 229-241.
- (12) R. L. Cohen, K. W. West and J. H. Wernick: J. Less-Common Met., **73**(1980), 273-279.
- (13) R. L. Cohen and K. W. West: J. Less-Common Met., **95**(1983), 17-23.
- (14) H. J. Ahn and J. Y. Lee: Int. J. Hydrogen Energy, **16**(1991), 93-99.
- (15) H. Oesterreicher, J. Clinton and H. Bittner: Mat. Res. Bull., **11**(1976), 1241-1248.
- (16) G. Alefeld and J. Volkl: *Topics in Applied Physics vol. 29*, Springer-Verlag, Berlin, Heiderberg, New York, (1978), pp. 209.