Crystal structure of hydrogen absorbing Zr-Ti-V-Ni-Mn alloys with pseudobinary Laves phases

Zr-Ti-V-Ni-Mn系擬二元Laves相水素吸蔵合金の結晶構造

Hiroaki NAKANO, Ichiro WADA*, Shinjiro WAKAO*

School of High-Technology for Human Welfare, Tokai University

317 Nishino, Numazu, Shizuoka, 410-03 JAPAN

TEL:0559-68-1111 FAX:0559-68-1154

*Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokai University

1117 Kitakaname, Hiratsuka, Kanagawa, 259-12 JAPAN

TEL:0463-58-1211 FAX:0463-58-1812

(Received 26, November 1992 Accepted 1, February 1993)

ABSTRACT

The crystal structure of Zr-Ti-V-Ni-Mn alloys with pseudobinary Laves phases was determined by X-ray diffraction analysis. The structure of these alloys was a single phase of cubic-C15 or hexagonal-C14 or a mixture of these phases. It was found that the ratio of C15 type in alloy was dependent on the ratio(r_A/r_B) of average radii of A and B atoms in the formula AB_2 , and the mixture ratio of C15 type in alloys increased with the increase of the ratio(r_A/r_B). For example, as Zr atom in alloys is partially substituted by Ti atom or V atom is partially substituted by Ni or Mn atom, the mixture ratio of C15 type decreases on account of the decrease of radius ratio(r_A/r_B). This ratio (r_A/r_B) is available as an estimate factor of crystal structure for these alloys with pseudobinary Laves phases.

Key words: Crystal structure, Ratio of atomic radius, Laves phase compounds, Hydrogen absorbing alloy

1. 緒 言

Zr-V-Ni-Mn系擬二元Laves相水素吸蔵合金は、ニッケル-水素化物二次電池の負極用として注目されている。一般に、Laves相化合物は、cubic-C15、hexagonal-C14及びC36型の3種類の結晶構造が知られている。二元系の水素吸蔵合金の内、C15構造を持つものにはZrV₂やZrMo₂があり、C14構造を有するものには、ZrMn₂やZrCr₂がある。^{1,2} このような二元系Laves相水素吸蔵合金の水素化物は、水素化物生成エンタルピーの絶対値が大きく、金属と水素原子間の結合が強すぎることで、さらに電極表面での電気化学的反応に必須であるニッケルが存在しないために、放電させることが出来ない。したがって、これらの合金は、このままでは電極用として用いることができない。そこで、これらの二元系合金(AB_2)のB原子の一部をNi原子で置換し、かつ吸蔵水素を放電可能な状態まで金属-水素間の結合を弱める必要性

から、A原子の一部をTi原子で置換したり、B原子をさらに多元化(擬二元系)しなければならない。このように合金を多元化するにつれて、結晶構造を予測することは難しくなる。水素吸蔵合金の結晶構造は、水素吸蔵サイトの形状や電子状態に重大な影響を与えこのサイトの性質が電極の電気化学的性質、特に合金のバルクに依存する性質と密接に関連していると考えられる。

ここでは、混合組成が結晶構造にどの様に影響しているかをX線回折から検討した。

2. 実 験

測定に用いたZr-Ti-V-Ni-Mn系合金は次に示す通りである。なお、以下の合金は、アーク熔解法で調製し、熱処理は行わなかった。

AB_2 系; Zr($V_{0.05}Ni_{0.50}Mn_{0.40}Co_{0.05}$)₂

Zr_{0.5}Ti_{0.5}($V_{0.375}Ni_{0.625-y-z}Fe_yMn_z$)₂

$$[0.075 \leq y \leq 0.125, 0 \leq z \leq 0.10]$$

AB_{2.05}系; Zr_{1-x}Ti_x(V_{0.10}Ni_{0.49}Mn_{0.36}Mo_{0.05})_{2.05}

$$[0.05 \leq x \leq 0.1, M = \text{Fe, Cr, Co}]$$

AB_{2.1}系; Zr_{1-x}Ti_x(V_{0.10}Ni_{0.62-y-z}Mn_{0.28+y}Mz)_{2.1}

$$[0 \leq x \leq 0.1, 0 \leq y \leq 0.04, 0 \leq z \leq 0.06, M = \text{Co, Cr}]$$

AB_{2.2}系; Zr(V_{0.05+y+z}Ni_{0.45-y}Mn_{0.45-z}Co_{0.05})_{2.2}

$$[0 \leq y \leq 0.04, 0 \leq z \leq 0.06]$$

AB_{2.4}系; Zr_{0.9}Ti_{0.1}(V_{0.20}Ni_{0.45}Mn_{0.30}Fe_{0.05})_{2.4}

Zr_{1-x}Ti_x(V_{0.20+y}Ni_{0.45-y}Mn_{0.30-z}Mo_{0.05})_{2.4}

$$[0 \leq x \leq 0.1, 0 \leq y \leq 0.13, 0 \leq z \leq 0.13, M = \text{Co, Fe}]$$

平均原子半径比の計算に用いた各原子の原子半径は、次の通りである(単位はオングストローム)。³

$$Zr = 1.771, V = 1.491,$$

$$Mn = 1.428, Ni = 1.377,$$

$$Co = 1.385, Cr = 1.423$$

合金組成 (AB_{2+α}) の内で、0.1 ≤ α ≤ 0.4 の場合は、B 原子の過剰分 (α) の 1/3 が A 原子の格子点を占有し、残りの 2/3 は B サイトを占めると仮定し、組成式が (A_xB_y)B_{2.0} となるように換算した。従って、x、y 及び α には次の関係がある。

$$x = 3 / (3 + \alpha), y = \alpha / (3 + \alpha)$$

(A_xB_y) の平均原子半径を r_A、B の平均原子半径を r_B とし、この比を平均原子半径比 (r_A/r_B) とした。

3. 結果及び考察

3. 1. 合金の結晶構造

いくつかの合金の X 線回折パターンを Fig. 1 に示す。図中の (a) と (c) はそれぞれ cubic-C15 型と hexagonal-C14 型構造であり、いずれも 100% の単一相である。(b) は、C15 型と C14 型が、それぞれほぼ 50% ずつ含まれている合金の回折パターンである。測定されたすべての合金は、いずれもこれら 3 種類のどれかに該当した。

C15 型と C14 型の両相を含む合金において、どちらの相がどれだけ存在するかを知ることは、電気化学的性質との関連において必要なことである。そのために、C15 型と C14 型の存在割合を表す指標として C15 型混在率を用いた。この混在率は、次のようにして求めた。まず、(c) の○印のピークは、C14 型に特徴のあるピークであり、ASTM カードではいずれも 80% の強度比であった。また、実際に 100% C14 型の構造を持つ合金 (c) の強度比も同程度であった。(b) のように両相を含む合金では、ASTM カードの強度比とそれに相当する (b) の○印の強度比から C14 型の割合を求めた。C15 型混在率は、100% から C14 型の割合 (%) を差し引

Fig.1 X-ray diffraction patterns:

(a) Zr(V_{0.10}Ni_{0.57}Mn_{0.29}Fe_{0.05})_{2.1}

(b) Zr(V_{0.23}Ni_{0.42}Mn_{0.27}Co_{0.08})_{2.4} and

(c) Zr(V_{0.20}Ni_{0.42}Mn_{0.30}Fe_{0.08})_{2.4}

Fig.2 Relation between ratio of average radii of A and B atoms in the formula AB₂ and mixture ratio of C15 type in alloys.

くことによって算出した。

3. 2. C15 型構造の混在率と平均原子半径比

前述したように、AB₂ Laves 相化合物には 3

つの結晶構造が存在するが、X線の結果からはC15型(cubic)とC14型(hexagonal)しか確認されなかった。これらの構造は、一見全く違うように思われるが、C15型を $\langle 111 \rangle$ 方向から見たときの構造は、C14型の構造とかなり類似している。すなわち、2つの結晶構造共、原子半径の大きなA原子層と、A原子よりも原子半径の小さなB原子層が交互に規則正しく積み重なっているが、一部の層で若干AとBの各原子層の原子配置が異なっており、これが両者の構造の違いとなっている。

次に、前述の方法により算出したC15型混在率と置換原子の間には、次のような傾向がみられた。

AB₂系合金では、Zrの50at%を原子半径の小さなTi原子で置換することにより、C15型混在率は95%から16%に急減した。このような傾向は、AB_{2.05}系やAB_{2.4}系でも確認された。また、NiやMnの一部を、より原子半径の大きなVで置換したAB_{2.2}系では、V置換量の少ない合金よりC15型混在率が減少した。さらに、Tiを含まないZrのみのAB_{2+α}系では、αが大きくなるにつれてC15型混在率が減少する傾向がみられた。以上の事実から、C15混在率は、A、Bそれぞれの原子半径が関与していることが考えられる。そこで、合金組成から、それぞれの平均原子半径比(r_A/r_B)を求め、C15型混在率との関係を調べた。この関係をFig. 2に

示す。平均原子半径比が小さい1.18付近では、C15型構造はほとんど生成せず、C14型構造が支配的であった。しかし、平均原子半径比が大きくなるにつれてC15型混在率が直線的に増大し、1.25以上ではほとんどがC15型となった。このような合金の構造変化は、AとBの原子半径の大きさが変化することにより、隣接原子間の距離が変化するために結合力に変化を生じ、その結果として合金の安定性に影響を及ぼすことが原因であると考えられる。

4. 結 語

Zr-Ti-V-Ni-Mn系Laves相水素吸蔵合金のC15型混在率と平均原子半径比の間にはほぼ直線関係が見られたことから、これらの結晶構造を支配する因子の1つとして、平均原子半径比があげられる。この原子半径比は、これらの系の合金をさらに多元化した場合に、結晶構造を推定するのに役立つ。

REFERENCES

1. A. Pebler and E. A. Gulbransen, Trans. Metall. Soc. AIME, 239, 1593 (1967)
2. F. Pourarian, V. K. Sinha, W. E. Wallace and H. Kevin Smith, J. Less-Common Metals, 88, 451 (1982)
3. 日本金属学会編, 金属物性基礎講座 No. 15, 非化学量論的金属化合物, P. 296, 丸善