メカニカルアロイング法を用いた Mg-Al, Ti-Fe 系合金創製とその水素親和性

Synthesis of Mg-Al, Ti-Fe alloys by Mechanical Alloying Method and Their Hydrogenation Properties

○学 金川 昌平 (近畿大院), 正 旗手 稔 (近畿大), 正 信木 関 (近畿大)

Shohei KANEKAWA, Kinki University, 1 Takayaumenobe, Higashi-Hiroshima, Hiroshima, 739-2116 Japan

Minoru HATATE, Kinki University, 1 Takayaumenobe, Higashi-Hiroshima, Hiroshima, 739-2116 Japan

Tohru NOBUKI, Kinki University, 1 Takayaumenobe, Higashi-Hiroshima, Hiroshima, 739-2116 Japan

Key Words: Mechanical Alloying, Magnesium aluminium, Titanium iron, Hydrogenation properties**1. 緒言**

水素吸蔵合金は、自身の体積の千倍以上の水素を吸蔵し、貯蔵することが可能であるだけでなく、室温付近の温度にて数気圧の水素を用いた圧力操作により、可逆的に水素の吸収・放出を行わせることが可能である¹⁾ことから次世代のエネルギー燃料の貯蔵媒体として注目されている。

この合金創製の一つとして、メカニカルアロイング (MA) 法が知られている。MA 法を用いることで、非平衡合金の創製、すなわち平衡状態図に制約されない合金創製が可能となることが経験的に知られている²⁾。MA 法は、溶解法による合金化プロセスでは合金化が困難な融点差や比重差が大きな金属間の合金化、活性金属の合金化が比較的容易に行えることが知られている³⁾。その合金創製法の中で古くから粉砕として利用されている方法がボールミリング(BM)法である。しかしながら、一般に BM 法を利用した合金の作製には長時間を要し、その過程で多くの実験因子が複雑に作用する。その結果、BM 法では再現性よく合金を作製することが難しく、得られる合金特性も著しく影響を受けることが報告されている。また、長時間の BM 処理により試料粉末が容器内に強固に固着して試料収率が低いという実用上の問題もある⁴⁾。

本研究では、MA 法を用いて水素吸蔵合金の創製を目的とし、MgAl 系合金および TiFe 系における金属粉末による合金化を試み、ナノ構造組織を有する γ -Mg₁₇Al₁₂ 相および TiFe 相を生成させるための条件を検討した。さらに創製した試料は、X線回折法による同定および示差走査熱量測定(DSC)による水素親和性について評価した。

2. 実験装置および方法

本研究で創製目標とした合金相は γ -Mg₁₇Al₁₂ 相 (Mg-41.4at%Al)、および TiFe 相 (Ti-50at%Fe)であり、原料粉末は、高純度化学(株)製の純度 $p > 99.5\%$ 、粒径 $d > 180[\mu\text{m}]$ の Mg、純度 $p > 99.9\%$ 、粒径 $d < 180[\mu\text{m}]$ の Al、純度 $p > 99.9\%$ 、粒径 $d < 90-150[\mu\text{m}]$ の Ti、純度 $p > 99.9\%$ 、粒径 $d < 55[\mu\text{m}]$ の Fe を用いた。

BM 処理には、粉砕装置(セイワ技研製;ロッキングミル RM-05,回転数 60Hz)を使用し、ボールには $\phi 10\text{mm}$ の SUS304 製のボールおよびポットを用いた。粉末とボールとの重量比は 1 対 20 で調合を行い、MA 雰囲気は Ar ガス中とした。

得られた粉末の表面観察には、走査形電子顕微鏡(SEM) (Hitachi; S-800, 20[kV])を使用し、構造解析には、X線回折装置 (XRD) (Rigaku; MiniFlex, Cu-K α 40[kV], 20[mA])を使用した。また、表面組織の元素分析には SEM/EDX(SEM:Hitachi S-4800, EDX EDAX-XM-2)を用いた。

創製した試料の熱反応を調査するため、示差走査熱量測定(Rigaku DSC-8230HP)装置を用いて検討を行った。試料重量は Mg-Al 配合の場合 10[mg]、Ti-Fe 配合の場合 20[mg]とし、

基準試料にはアルミナ(Al₂O₃)粉末を使用した。なお、昇温速度は 10[K/min]とし、窒素雰囲気中および高圧水素雰囲気下での測定とした。

3. 実験結果および考察**3.1 Mg-Al 系合金創製の場合**

図 1 に、粉末の組成配合を Mg-41.4at%Al (γ -Mg₁₇Al₁₂)の組成としたものに BM を 115.2[ks]行った粉末の XRD 測定結果を示す。XRD 測定結果から、 γ -Mg₁₇Al₁₂のメインピークが大きくなっており、合金化が達成していることが確認できる。

図 2 に、得られた試料粉末の EDX による元素分析結果を示す。図中(b)に示した箇所の合金組成は、 γ -Mg₁₇Al₁₂の配合割合(Mg-41.4at%Al)と一致する結果となった。続いて、得られた粉末の合金の熱的特性を明らかにする目的で、窒素雰囲気下での DSC 測定を実施した。その結果、654[K]および 686[K]において発熱のピークが観察された。なお、DSC 測定後も相分離を行うことなく、 γ -Mg₁₇Al₁₂相の構造を保っていることを確認した。

Fig. 1 XRD patterns of Mg-41.4at%Al mixture prepared by ball-milling for 115.2[ks].

Fig. 2 SEM micrographs of Mg-41.4at%Al mixture prepared by ball-milling for 115.2[ks].

BM 処理を 115.2[ks]行うことにより創製した γ -Mg₁₇Al₁₂ 相の水素との親和性を調べるため、高圧 DSC 測定装置を用いて約 5[MPa]の H₂ 雰囲気中で 677[K]まで加熱し、7.2[ks]保持する、水素化処理を行った。図 3 に、水素化処理後に得ら

れた粉末の XRD 測定結果を示す。同図から MgH_2 , Mg_2Al_3 , MgO のピークが確認された。

その後、水素化後 DSC により減圧下で水素放出処理を行った。その結果、680[K]付近において、大きく吸熱反応が起きていることを確認した。水素放出後の粉末の XRD 測定結果を図 4 に示す。水素を放出することにより、 MgH_2 相の組織割合は減少し、主に $\gamma\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相で構成されることがわかる。このことから 680[K]付近で起こった吸熱反応は水素放出に伴うものであったと考察される。

以上の結果から、得られた粉末の水素化反応式は、文献⁵⁾下記のとおり反応となると考察された。

Fig. 3 XRD pattern of Mg-41.4at%Al mixture after hydrogenation.

Fig. 4 XRD pattern of Mg-41.4at%Al mixture after de-hydrogenation.

3.2 Ti-Fe 系合金創製の場合

図 5 に、Ti-50at%Fe で配合し、MA 処理した場合の XRD 測定結果を示す。BM 処理を 57.6[ks]以上行った粉末においてメインピークのブロードニング化が進んでいる。また、BM を 115.2[ks]行った粉末の一部において ICDD #19-0636 の TiFe ピークと一致するピークが確認された。

図 6 に、この試料の EDX による点分析結果を示す。測定した(a)の箇所において、TiFe の組成と同じ分析結果が得られ、合金化が一部で達成されていることがわかる。

創製を試みた BM 時間 28.8[ks]~115.2[ks]の粉末について窒素雰囲気中で DSC 測定を行った。その結果、BM を 28.8[ks]行った粉末において 600[K]付近で最も高い反応を示した。BM を 57.6[ks]および 115.2[ks]行った粉末においては、650[K]付近で最も高い発熱反応を示し、またその推移も同様であった。しかし、DSC 測定後の XRD 測定から、この熱処理によって TiFe 相は主相とはなりえなかった。

Fig. 5 XRD patterns of Ti-50at%Fe mixture prepared by ball-milling for various time.

Fig. 6 SEM micrographs of Ti-50at%Fe mixture prepared by ball-milling for 115.2[ks].

4. 結言

メカニカルアロイング(MA)法を用いて、Mg-Al および Ti-Fe 系水素吸蔵合金の創製を目指し、採取された粉末の性状を検討した。続いて、合金相を有する粉末に示差走査熱量(DSC)測定を行い、水素との親和性を検討した結果、以下のような結論が得られた。

1. $\gamma\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 組成の粉末に 28.8[ks]の BM 処理を施すことにより、粉末は一部で合金化が確認した。
2. 創製した $\gamma\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相の粉末に、高圧水素雰囲気中で水素化処理を行うことにより、マグネシウム水素化物(MgH_2) 相が確認され、水素を吸蔵したことが確認された。なお、この粉末は水素放出後に $\gamma\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相の構造に戻った。
3. Ti-50at%Fe 組成の合金粉末において、BM 処理時間を 115.2[ks]以上にするにより、一部において、合金化が確認された。

参考文献

- (1) 大西敬三；水素吸蔵合金の応用技術,(2002),CMC 出版 p.p.1-2
- (2) Hideki Hotta,Masatake Abe,Toshiro Kuji,Hirohisa Uchida,Synthesis of Ti-Fe alloys by mechanical alloying Journal of Alloys and Compounds 439(2007)221-226
- (3) 杉山 明,小林 慶三,尾崎 公洋,西尾 敏幸,松本 章宏：メカニカルアロイングを利用した Mg_2Si 基複合熱電材料の作製, Journal of Japan Society of Powder and Powder Metallurgy Vol.45, No.10
- (4) 阿部真丈, 信木関, 久慈俊郎：ボールミリングで作製したナノ構造 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 合金の結晶化挙動とその水素吸蔵特性, 軽金属, 59(2009), p.p.75-80
- (5) 大角泰章；水素吸蔵合金 -その物性と応用-, (2000), アグネ技術センター, pp.158-159