

メカニカルグラインディングにより創製した CaMg_2 合金の水素化特性

信木 関*, 久慈 俊郎**, 旗手 稔*

Hydrogenation Properties of CaMg_2 Alloy Produced by Mechanical Grinding

Tohru NOBUKI, Toshiro KUJI and Minoru HATATE

Synopsis

Recently, nano-structured materials receive special attention as a novel hydrogen storage medium because of potentially large storage capacity, safety, and fast filling and delivering from the fuel tank of fuel cell vehicles.

Magnesium (Mg) hydride is considered as one of the most interesting alternatives for the reversible storage of hydrogen due to several unique advantages such as element abundance, economic production cost, easy handling as well as a high hydrogen storage capacity of 7.6 mass%. However the major problem of magnesium as a rechargeable hydrogen carrier system is its slow reaction rate and high sorption temperature. A breakthrough in hydrogen storage technology has been achieved by preparing nano-crystalline hydrides using high-energy ball milling. These new materials show very fast absorption and desorption kinetics at 300 degrees Celsius. However, desorption and absorption at low temperatures is still too slow, limiting technical applications. Overseas researchers have been extensively studied from the viewpoint of developing advanced Mg-based hydrogen storage materials. For example, binary compounds such as calcium dimagnesium (CaMg_2) with C14 Laves phase alloy is expected to absorb hydrogen more than 6 mass%, when the H/M ratio reaches 2.

This study aims to clarify and discuss the mechanism of hydriding process of nano-crystallized CaMg_2 alloy conducted by mechanical grinding (MG) process. The mechanically milled CaMg_2 alloy was characterized by microstructure observation and XRD analysis, TEM analysis and hydrogen absorbing capacity. The long term of mechanical grinding process has lead to amorphous phase of CaMg_2 alloy. The 2 hours of MG treated CaMg_2 alloy showed not only absorbing 1 mass% of hydrogen at low temperature such as 200 degree Celsius, but also decomposed to Ca and Mg at temperature from 240 degree Celsius. The long term mechanical grinding process has gave CaMg_2 alloy homogeneous amorphous morphology and could not absorb hydrogen reversibly.

Keywords : Calcium Dimagnesium, Laves phase, Mechanical grinding, X-ray diffraction, TEM observation

1. 緒言

金属水素化物は水素を高い密度で貯蔵でき、かつ安全に輸送が可能であるため注目されている。現在までに研究されてきた幅広い種類の水素吸蔵合金の中では、水素吸蔵能力の高さと運用条件の面で、 AB_5 および AB_2 型合

金の2つのグループが最も優れている。

AB_5 型合金は、水素化物を作る金属Aと水素化物を作らない金属元素Bを組み合わせたもので、通常、Aは主に希土類金属で、BはNiが有名であり、他にCo, Sn, Alなどの他の金属をドーピングすることで材料の安定性を

*近畿大学工学部機械工学科

Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Kinki University.

**東海大学工学部応用化学科

Department of Applied Chemistry, School of Engineering, Tokai University.

改善したり、水素の吸蔵・放出に必要な平衡水素圧や温度を調整する働きがある^(1,2)。一方、 AB_2 合金はラーベス相としても知られ、AサイトにTi, Zrまたは、Hfをもち、Bサイトに遷移金属(Mn, Ni, Cr, V, その他)を持つ合金である。このグループの材料は、 AB_5 型合金の可逆的な水素吸蔵能力とほぼ同じ能力を持っている。その他、 AB_2 合金は高い水素圧においてより多くの水素を吸蔵することができ、電池の負極として使用した場合、速い放出速度でより高い吸蔵能をもつ特性が挙げられ、実用に供されるに至っている⁽³⁾。

これらの、水素吸蔵合金の創製方法の一つである、メカニカルアロイング法(以下 MA 法)は、異種粉末を高エネルギーのボールミルで原子レベルまで混合する方法であり結晶質あるいは非晶質合金粉末が合成できる。よって、ミリング条件で合成粉末のさらにはその焼結体の組織や性質を制御できる可能性があり、均一微細な組織で高温強度あるいは超塑性に優れた金属間化合物の製造方法として極めて有望である⁽⁴⁻⁶⁾。また、メカニカルグラidding法(以下 MG 法)は、2種類以上の金属粉を混ぜ合わせた場合にはメカニカルアロイング、1種類の金属・化合物の場合にはメカニカルグラidding(以後 MG 法)と呼ばれる粉末作製法である。

上記の AB_2 型に分類され、C14構造ラーベス相と知られる $CaMg_2$ 合金は、 $H/M=2$ とした場合、その水素吸蔵量は6 mass%以上となることが知られている。秋葉らは、この $CaMg_2$ 合金を溶解法によって種々の第3元素の添加を行って創製するとともに、創製合金の可逆的な水素吸蔵特性について報告を行っている^(7,8)。

そこで本研究では、このラーベス相である $CaMg_2$ を用いて、MG処理を行って試料にナノ構造を導入し、得られる合金の性状および水素との親和性について明らかにすることを目的とした。

2. 実験装置および方法

2.1 試料合成方法

原料粉末は、日本重化学工業(株)より購入した、 $CaMg_2$ 合金⁽⁶⁾であり、形状はインゴット状の合金である。この原料粉末のSEM写真をFig. 1に示し、XRDによる粉末の回折パターンをFig. 2に示した。合金の粉碎に用いたメカニカルアロイング装置は、Fig. 3に示すように、(株)日新技研製の高効率振動型ボールミル装置・スーパーミスニNEW-MA8号を用いた。そのMG条件は、 $CaMg_2$ 合金を乳鉢で粗粉碎した後、試料重量3gの計量を行ったのち、アルゴンガス雰囲気としたグローブボックス内で、SUS304製ステンレスポットに粉碎用ボールとともに封入し、密閉した。また試料粉末と粉碎用ボールとの重量比は、1:40とし、粉碎用ボールはポットと同組成のSUS製を用いた。なお、MG時間は、1, 2, 5, 10および60時間の5水準とし、ポットの回転数は710 rpmとした。

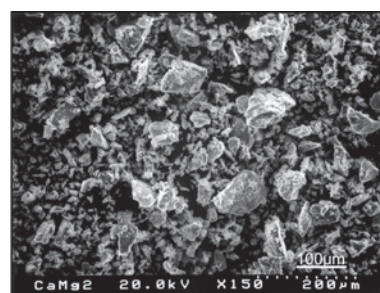


Fig. 1 SEM micrograph of initial powders.

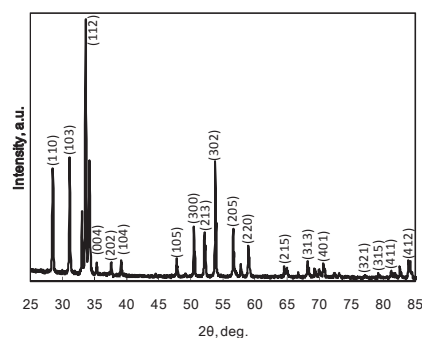


Fig. 2 XRD pattern of initial powders.

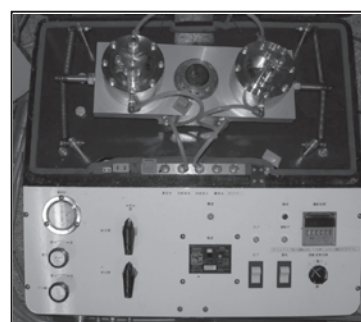


Fig. 3 General view of mechanical grinding apparatus.

2.2 創製試料分析方法

得られた試料粉末の表面性状、粒径の測定には、走査型電子顕微鏡(SEM) Hitachi FE-SEM S-4000を用い、構造解析には、粉末X線回折装置(XRD) Mac Science MPX-3(Cu-K α , 40kV-30mA)、熱的安定性評価には、Arガス雰囲気中での示差走査熱量分析装置(DSC) Rigaku DSC8230を用いて、試料重量は15mgとし測定した。

また、詳細な粉末の構造解析には、Gaイオンを用いた集束イオンビーム装置(FIB) Hitachi FB-2000Aにて試料を100 nm程度に薄片化加工したのち、加速電圧を200 kVとし、透過型電子顕微鏡(TEM) Hitachi FE-TEM HF-2200TUおよび走査透過型電子顕微鏡(STEM) Hitachi HF-2210を用いて、格子像および回折像の観察を行った。また、粉末の微小領域での元素分

析には、エネルギー分散型 X 線元素分析装置(EDX) Noran Instruments Vantage を使用した。

なお、創製合金の水素との親和性評価については、既報⁹⁾と同様に、昇温脱離装置(TDS) Anelva M-100QA(800V-1mA)を用いて四極子イオン管による測定から、常温から 550°C までの昇温時の水素スペクトルのイオン量、水素分圧などを観察した。なお試料の水素化にあたっては、TDS 装置に設けた高压反応炉内で行い、用いた水素ガスの純度は 7N である。水素放出特性とした TDS 測定時の昇温速度は 10 °C/min とした。

3. 実験結果および考察

Fig. 4 に、60 時間までの MG 処理によって得られた合金粉末の SEM による粉末の表面観察写真を示す。脆弱な塊状の CaMg_2 合金母材は、乳鉢による粗粉碎によって容易に粉碎され、MG 処理前では、10~20 μm 程度の粒子状となっている。これらに MG 処理を施すことによって、1 時間と 2 時間のものでは、良好に粉碎が進行し、およそ数 μm 程度の微粉状となることがわかる。一方で、MG 処理を 5 時間、10 時間、60 時間行ったものでは、粉碎された一次粒子が凝集し、直径が 20 μm 程度の二次粒子によって構成されていることもわかる。

つづいて、これらの得られた粉末についての XRD 測定結果について Fig. 5 に示した。

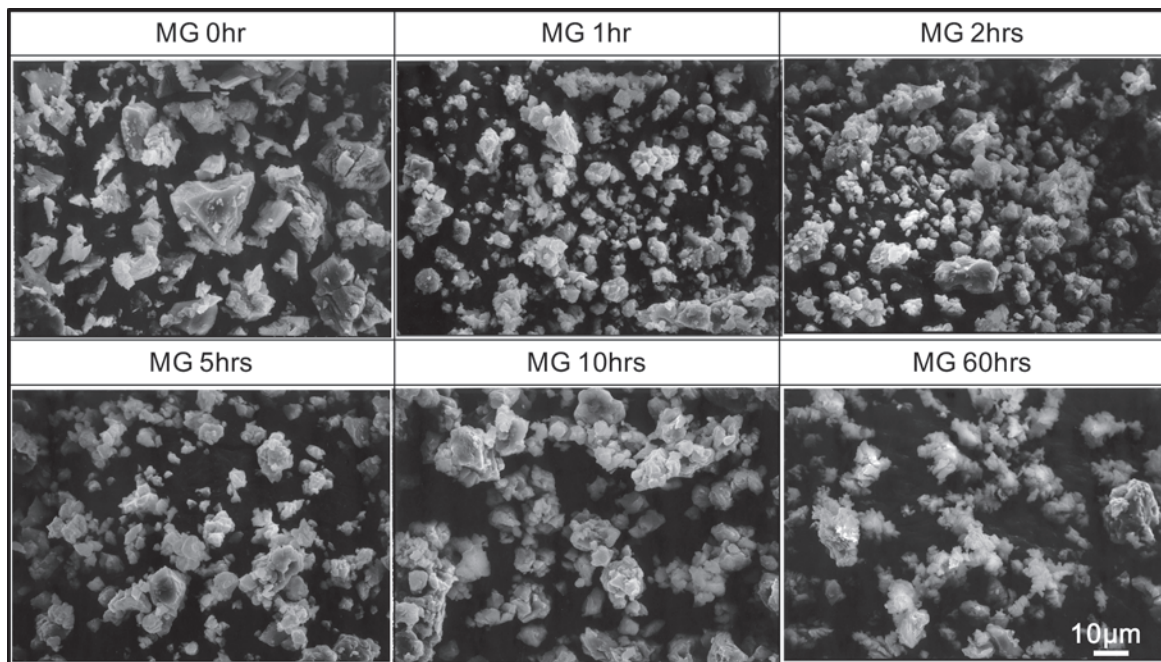


Fig. 4 SEM micrographs of mechanically milled CaMg_2 alloy powders prepared by mechanical grinding for various time.

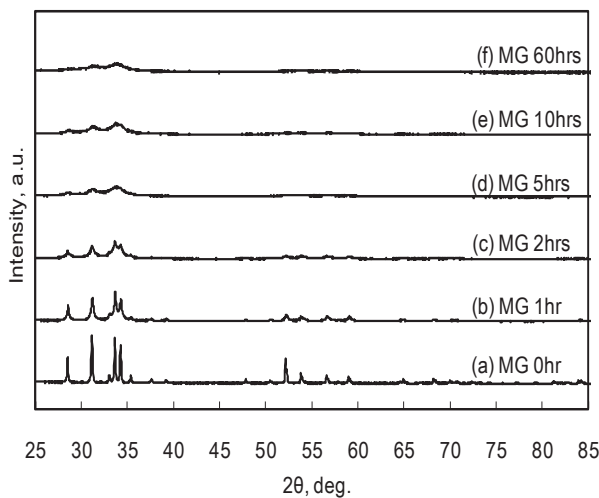


Fig. 5 XRD patterns of mechanically milled CaMg_2 alloy powders prepared by mechanical grinding for various time.

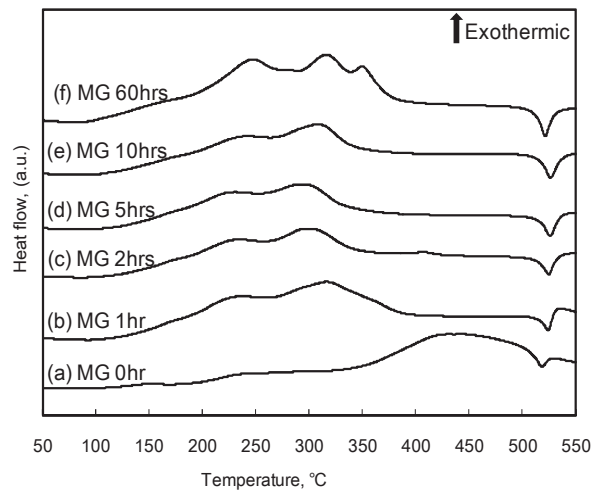


Fig. 6 DSC curves of mechanically milled CaMg_2 alloy powders prepared by mechanical grinding for various time.

1 時間および 2 時間の MG 処理のものは、ほぼ同様の回折ピークが得られているが、母材と比べ回折ピークの強度が低下し、P/B 比も低下することがわかる。MG 時間をさらに長時間とすることによって、回折ピークのブロードニング化が進行しており、MG 処理を 60 時間行ったものの回折ピークは、そのほとんどが消失し、結晶性化度の低い非晶質構造となることもわかる。

MG 処理を行った粉末について DSC 測定を行った。その結果を Fig. 6 に示す。

同図より、母材である、CaMg₂のみを DSC 測定した場合には、100°C前後よりゆるやかな発熱ピークを示し、さらに、350°Cからの大きな発熱ピークを示すことがわかる。また、520°C前後には、緩やかな吸熱ピークが認められるが、これは共晶反応による吸熱ピークと考えられる。MG 処理を行うことによって、240°Cからの緩やかな発熱ピークおよび、330°Cをピークとする複数の発熱ピークが観察され、MG 処理を 60 時間行ったものでは、明瞭な 3 つの発熱ピークが現れている。このため、10 時間の MG 処理を行った試料を発熱ピーク直後の 400°Cからの徐冷後に XRD 測定した結果を Fig. 7 に示す。この結果から、得られた試料粉末は、結晶性が改善しており、原料の CaMg₂相のみならず Mg や Ca に起因する新たな回折ピークが現れており、加熱処理によって再結晶化が進行していると考察された。すなわち、DSC 測定結果に現れた発熱ピークは、MG 処理によって過剰エネルギーが与えられ、非晶質構造となった合金粉末が加熱処理によって再結晶化したことに起因すると考察することができる。

MG 処理によって得られた試料粉末について、微小組織についての元素分析を実施した。2 時間、10 時間および 60 時間の MG 処理を行った試料粉末を、日新 EM 製の半月状の Cu 製の単孔メッシュ断面にのせて、FIB によるスライス加工後に TEM/EDX 分析を行った。

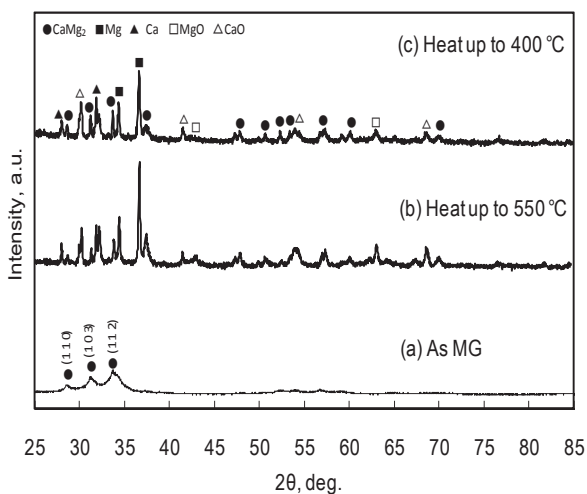


Fig. 7 XRD patterns of heat treated mechanically milled CaMg₂ alloy powders of 10 hours of MG.

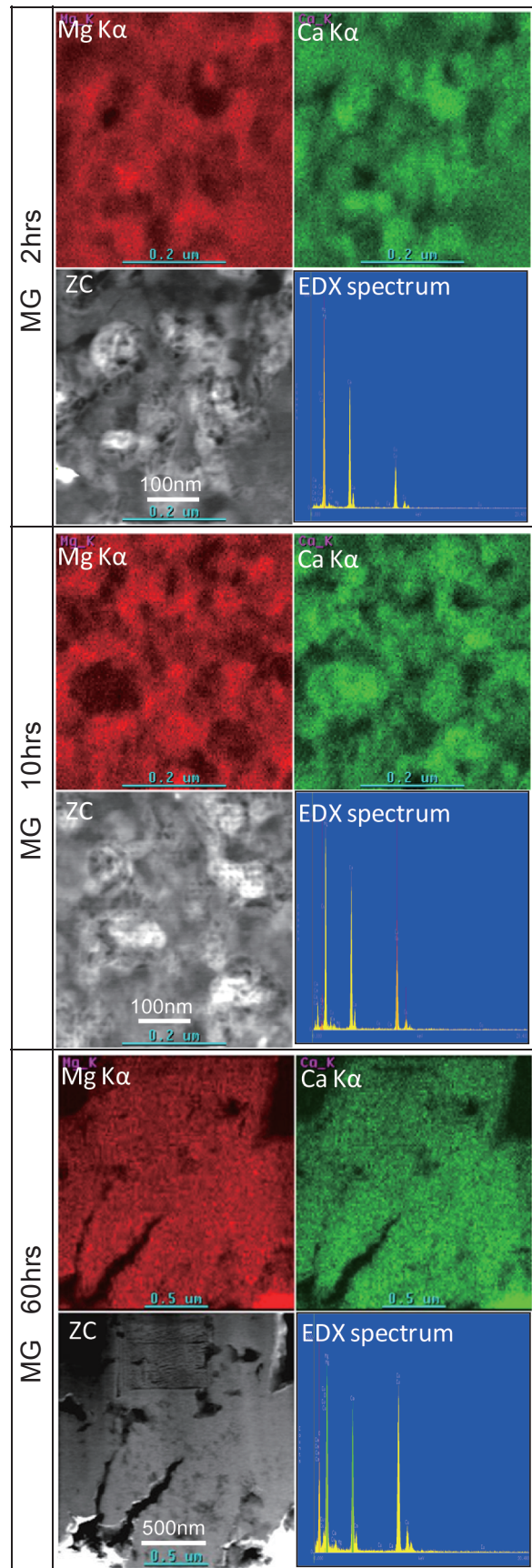


Fig. 8 TEM-EDX elemental mapping images of CaMg₂ alloy powders prepared by mechanical grinding for various time.

メカニカルグライディングにより創製した CaMg_2 合金の水素化特性

その ZC 像および Mg と Ca の元素マッピング結果と EDX によるスペクトラム図を Fig. 8 に示した。

これより、MG 処理を 2 時間行ったものは、Z コントラスト(ZC)像に濃淡が現れており、そのマッピング像からも Mg と Ca の組成にばらつきのあることがわかる。一方で、MG 処理を 60 時間行ったものでは、ZC 像およびマッピング像からは、ほぼ均質な組織が得られていることがわかり、マッピング像に Mg と Ca の偏析は認められない。これらの微細組織の形態を探るべく、STEM 像による断面観察写真を Fig. 9 に示した。

この結果より、2 時間、10 時間のものについては、二次電子像(SE 像)からは、非晶質組織のなかに、断面組織の一部に棒状の結晶化したものが観察される。また、透過像(TE 像)からは、30nm 程度の結晶化した組織が分散していることもわかる。しかし、MG 処理を 60 時間行ったものは、結晶化した組織が観察されず、均質で様な組織となっていることがわかる。

Fig. 10 には、これら試料の HRTEM による格子像と回折像⁽¹⁰⁾について示した。

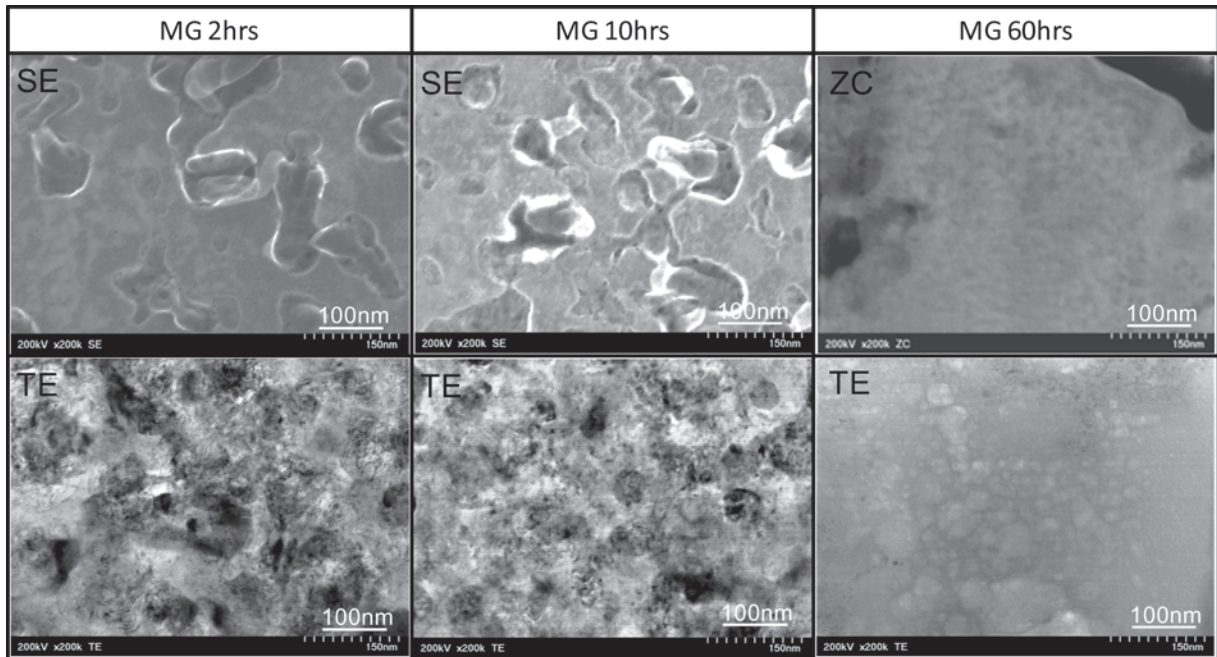


Fig. 9 STEM images of CaMg_2 alloy powders prepared by mechanical grinding for various time. (SE: Secondary electron image, ZC: Dark Field-STEM image, TE: Bright Field-STEM image)

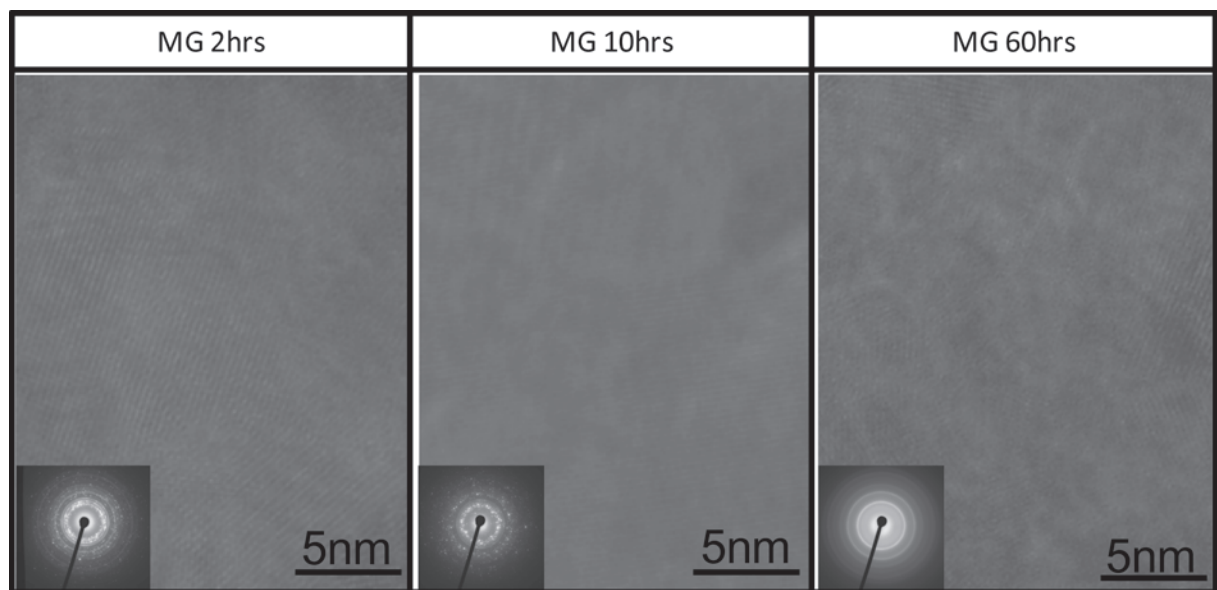


Fig. 10 HRTEM images and Selected-area diffraction (SAD) images of CaMg_2 alloy powders prepared by mechanical grinding for various time⁽¹⁰⁾.

2 時間と 10 時間の MG 処理したものは、およそ 20 から 30nm 程度の結晶子が観察される。同図中に制限視野回折像を示すように、結晶に起因する回折スポットが現れており、結晶化した組織の集合体であることがわかる。一方で 60 時間の MG 処理を行ったものは、HRTEM 像に規則的な格子像が観察されず、明瞭な結晶の集合体とは考えにくい。同図中の制限視野回折像は、ハローなリングが得られ、非晶質構造から構成されていると考察される。

得られた試料について水素との親和性について調査した。水素化は、DSC 測定の結果より、200°Cにおいて 1.8MPa の水素雰囲気下で 48 時間の保持とした。その後の TDS による昇温脱離測定結果を Fig. 11 に示した。MG 処理を 2 時間行ったものでは、470°C付近から水素イオン量および水素分圧が増加していることから、水素を放出しており、その水素放出は、498°Cで放出のピークを迎えており、水素イオン量の積分値から、放出の水素量は約 1mass%と考察された。

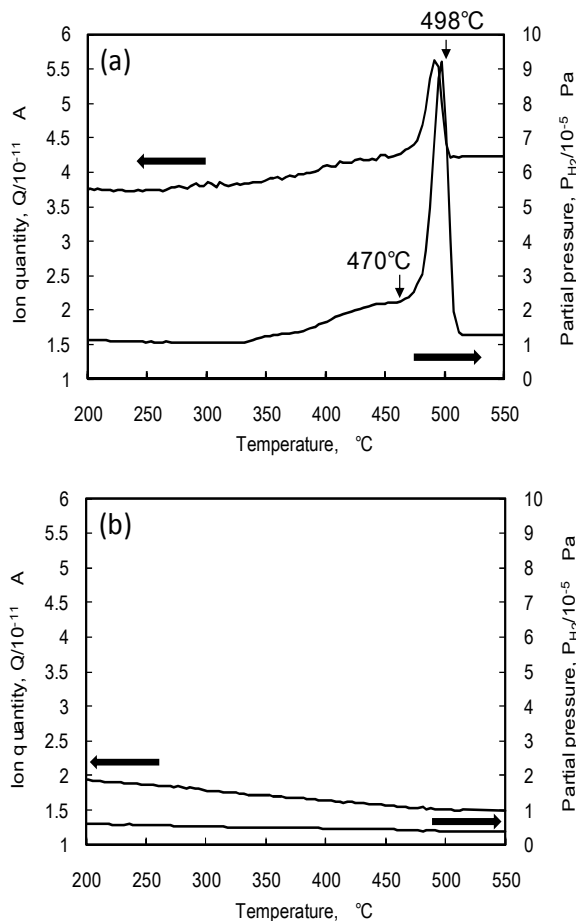


Fig.11 TDS spectrum during the heating from room temperature for hydrogenated $CaMg_2$ powders prepared by mechanical grinding for various time. (a) 2hours, (b) 60hours

一方で、60 時間の MG 処理を行った試料では、昇温とともに水素イオン量および水素分圧は、ともにバックグラウンドで推移しており、合金からの明瞭な水素放出は確認されない結果となった。これは、60 時間の MG 処理を行った試料は、その組織のほぼすべては、上述のとおり非晶質構造であるため、明瞭な水素のプラトー圧を示さなかったもの^(11,12)と考察された。

非晶質合金が水素を吸蔵するかしないかは、試料の表面状態、温度、水素圧力、合金組成などによって決定されると考えられる。例えば、非晶質相の $Zr-Ni$ 系合金の水素吸蔵の過程は、結晶化過程が水素化物の ZrH_2 の析出によって支配される。また、最大水素吸蔵量 (M_H) は結晶相の方が非晶質相よりも多いということは必ずしも一般的ではないともいわれている。この $Zr-Ni$ 系以外の合金系には、 $Ti-Cu$ 系合金や $Pd-Zr$ 系合金においても、非晶質相である場合の方が、結晶相である場合よりも M_H が多いことも知られている^(13,14)。

また水素吸蔵を考えた場合、非晶質合金と水素の間の相互作用には、合金中の構造的特徴が大きく影響すると考えられる。例えば、 $Mg-Ni$ 基の非晶質合金の水素化特性については、非晶質相の短距離構造の差により、合金の水素吸蔵量に不連続な変化が引き起こされることも報告されている^(15,16)。しかし本研究のように、メカニカルグライディング(MG)処理によって、 $CaMg_2$ 相の非晶質相を誘起させ、水素との親和性を調査した場合には、アモルファス合金中の水素の濃度が高くなるにつれて拡散の活性化エネルギーが低くなり、水素が深いエネルギー状態から次第に浅いエネルギー状態を占めるようになるため⁽¹⁷⁾に、本非晶質合金相と水素との親和性は乏しいと結論づけられる。

4. 結言

ラーベス相である $CaMg_2$ 合金を用いて、メカニカルグライディング (MG) 処理を種々の時間について実施し、組織にナノ構造の導入を試み、得られる合金粉末の性状および水素との親和性について調査した結果、以下のことを明らかにした。

1. $CaMg_2$ 合金に 2 時間の MG 処理を施した場合、水素放出温度は 498°C となり、約 1mass% の水素を放出する。
2. $CaMg_2$ 合金は、MG 処理を行うことにより良好に粉砕され、組織は非晶質相となる。60 時間の MG 処理では、ほぼ均質なアモルファス構造を得る。
3. 20 時間以上の MG 処理を行った $CaMg_2$ 合金は、加熱処理によって、母相から Ca と Mg とが約 240°C 付近から再結晶化し、分相する。
4. 60 時間の MG 処理を行った $CaMg_2$ 合金は、非晶質構造となるので、水素との親和性は乏しい。

5. 参考文献

- 1) 大西敬三：水素吸蔵合金の応用戦略, CMC 出版, p2, (2002).
- 2) I.P. Jain, Chhagan Lal and Ankur Jain: Hydrogen storage in Mg: A most promising material, *International Journal of Hydrogen Energy*, **35**, 5133-5144, (2010).
- 3) 大角泰章：新版水素吸蔵合金-その物性と応用-, アグネ技術センター, p537, (2000).
- 4) 新宮秀夫：メカニカルアロイングの熱力学, *日本金属学会会報*, **27**, 805-807, (1998).
- 5) 新宮秀夫：新しい金属系材料の設計と製造技術, *材料*, **40**, 22-27, (1991).
- 6) 水谷宇一郎：アモルファスをめぐる最近の話題 固相反応による Cr-Ti 合金のアモルファス化：*金属*, **57**, 11-16, (1987).
- 7) Naoyoshi Terashita and Etsuo Akiba: Hydrogenation Properties of CaMg₂ Based Alloys, *Materials Transactions*, **45**, 2594-2597, (2004).
- 8) N. Terashita, K. Kobayashi, T. Sakai and E. Akiba: Structural and hydriding properties of (Mg_{1-x}Ca_x)Ni₂ Laves phase alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, **327**, 275-280, (2001).
- 9) 信木関, 久慈俊郎：メカニカルアロイングによる CaMg 系 bcc 合金の創製とその水素親性, *日本金属学会誌*, **71**, 916-920, (2007).
- 10) 信木関, 久慈俊郎, 旗手稔：メカニカルアロイング法を用いた LaAl 系合金の創製とその水素親和性, *近畿大学工学部研究報告*, **43**, 55-60, (2009).
- 11) 本城貴充, 信木関, 千葉雅史, 久慈俊郎：Mg-C 複合材料の創製とその水素吸蔵特性, *日本金属学会誌*, **71**, 603-607, (2007).
- 12) Tohru Nobuki, Masafumi Chiba and Toshiro Kuji: Synthesis of CaMg-based bcc alloys and their hydrogenation properties, *Journal of Alloys and Compounds*, **446**, 152-156, (2007).
- 13) 青木清, 増本健：水素処理による金属間化合物のアモルファス化, *まてりあ*, **34**, 126-133, (1995).
- 14) 田中一英：アモルファス合金の水素吸蔵とその物性, *まてりあ*, **34**, 134-140, (1995).
- 15) 大角泰章：新版水素吸蔵合金-その物性と応用-, アグネ技術センター, p545, (2000).
- 16) 折茂慎一, 池田一貴, 藤井博信, 猿木俊司, 福永俊晴：非晶質単相 MgNi-H(D)系の水素化特性-短距離秩序の観点からの検討-, *日本金属学会誌*, **63**, 959-964, (1999).
- 17) 深井有, 田中一英, 内田裕久：水素と金属, 内田老鶴圃, p117, (2002).