

## 論文

### Mg-Ⅲa族遷移金属合金の内部水素化

松山 政夫・渡辺 国昭・諸住正太郎・飯島 正幸\*

富山大学水素同位体機能研究センター  
〒930 富山市五福3190  
\*三菱マテリアル(株)車両軽量化推進室  
〒100 東京都千代田区大手町1-5-1  
大手町ファーストスクエアビル

### Internal Hydriding of Mg-Ⅲa Transition Metal Alloys

Masao MATSUYAMA, Kuniaki WATANABE,  
Shotaro MOROZUMI, Masayuki IJIMA\*

Hydrogen Isotope Research Center, Toyama University,  
Gofuku 3190, Toyama 930, Japan  
\*Mitsubishi Materials Corp., 1-5-1, Ohtemachi, Chiyoda-ku,  
Tokyo 100, Japan  
(Received August 31, 1993; accepted November 7, 1993)

#### Abstract

Mg-Ⅲa transition metal alloys were hydrogenated at 773K (500°C) under 570 torr of hydrogen. The Ⅲa transition metals used were Sc, Y, and Ho as a lanthanide element. The hydrogenated alloys were examined for absorption and desorption behavior of hydrogen, internally hydrided structure, identification of hydrides, changes in hardness of the alloys, and effects of additive elements, such as Ag, Al, Cd, Li, Pb, Sn and Zn, on the internal hydriding of Mg-5Y alloy.

Results obtained are as follows:

- (1) The Mg-alloys containing Ⅲa transition metals could absorb much more amounts of hydrogen than magnesium-itself and form hydrides of the metals in the matrix.
- (2) These hydrides were identified as  $\text{ScH}_2$ ,  $\text{YH}_2$ , and  $\text{HoH}_2$ , respectively, and formed on the specific crystallographic planes in the magnesium matrix. They were so stable that they did not decompose by heat treatment in a vacuum at the hydrogenating temperature.
- (3) The Mg-Sc alloys were hardened by internal hydriding, while softening took place in the Mg-Y and Mg-Ho alloys by hydriding. This discrepancy might be attributed to

the difference in compromise between the decrease of solid solution hardening and the increase of dispersion hardening by hydriding. However, because of dispersed stable hydrides, all the internally hydrided alloys were expected to have an appreciable strength at high temperatures.

(4) Investigating the effect of each additive element added by 2-3 at% on the internal hydriding of Mg-5 mass% (1.5 at%) Y alloy, it was found that the hydriding was almost arrested by the addition of Ag, Al, Cd, Pb, and Sn, respectively, and arrested to a certain degree by the addition of Zn, while it was little affected by the addition of Li.

## 1. ま え が き

マグネシウムは高圧水素下約600Kにおいて水素を吸収し、水素化物を形成する傾向をもつが、1気圧程度の水素圧では水素の吸収量が少なく、水素化物を形成しない。さらに、処理温度を上げ800K付近にすると、マグネシウム中での水素の拡散速度は大きくなるが、同様に水素化物の形成はみられない。

一方、800K付近ではⅢa族遷移金属は1気圧の水素下において安定な水素化物を形成する。そこで、Ⅲa族遷移金属を固溶するマグネシウム合金を800K付近において水素1気圧下に保持すると、Mg-Zr系合金にみられるように<sup>1)</sup>、内部水素化現象つまり合金内部でそれを構成するある元素が選択的に水素化物を形成する現象を起し、マグネシウム地中にⅢa族遷移金属水素化物を分散・形成させて、この合金を強化することが期待できよう。

本研究では、その予備的な実験の結果として、Ⅲa族遷移金属の代表としてSc, Y, 及びランタン系列の一つであるHoをそれぞれマグネシウムに所定量添加して溶解鑄造試料とし、それを所定実験条件において水素吸収・放出処理し、そのときの水素吸収・放出挙動、内部水素化組織、水素化物の同定、水素処理による硬さ変化、内部水素化に及ぼす合金元素の影響等について調べた。以下得られた知見について述べる。

## 2. 実験方法

原料のMg, Sc, Y, Ho及び添加元素のAg, Al, Cd, Li, Pb, Sn, Zn等はいずれも工業生産されたものを用い、合金試料は軟鋼製のつばに少量の塩化物溶剤を用いて所要量溶製後、金型に鑄造した。それら合金の配合組成をTable 1に示す(以後とくに記載ない限り元素記号の前の数値は配合mass%を示す)。これらの試料から切削により約0.5gの薄片を切り出しそれについて水素吸収・放出試験、組織観察、X線回折試験、硬さ測定などを行った。

### (1) 水素吸収・放出試験

Fig. 1に示す水素吸収・放出装置の試料室に試料を装入して真空排気後、試料室を773

K (500℃) に加熱保存し、これに接続しているステンレス鋼製配管内に充填している水素 [1 atm (760 torr), 62cm<sup>3</sup> (STP)] との通路を開き、その瞬間に低下する水素圧 (約 570torr) を測定し、さらに時間の経過とともに水素圧の変化を追跡し、記録した。

次に、Mg-10Y 合金と参考試料純 Mg との 2 つの試料について水素放出試験を行った。すなわち、Fig. 1 の試料室に装入し上記のように水素を吸収させたこれらの試料それぞれを一定排気速度の下、室温から 773 K (500℃) まで 10K/min の加熱速度で加熱し、773 K に到達後はこの温度に保ち、時間経過にしたがって各温度での水素の放出圧力を測定・記録した。

### (2) 組織観察・X線回折試験

水素処理した試料の組織は光学顕微鏡と走査電子顕微鏡により観察し、水素化物の形態を観察するとともに、X線回折によりその組成・構造の同定を行った。

### (3) 硬さ測定

水素処理前後の試料について荷重 1.96N (200gf) でマイクロピッカー硬さ (MHV) を測定し、内部水素化により形成された水素化物の分散粒子が合金の硬さに対してどのような効果をもつかについて調べた。

Table 1 Nominal composition of specimens

Alloy	Element;	mass%
Mg-Sc	Sc :	5, 10, 20
Mg-Y	Y :	5, 10, 15
Mg-Ho	Ho :	20
Mg-5Y-8Ag	Ag :	8
Mg-5Y-3Al	Al :	3
Mg-5Y-10Cd	Cd :	10
Mg-5Y-10Sn	Sn :	10
Mg-5Y-1Li	Li :	1
Mg-5Y-18Pb	Pb :	18
Mg-5Y-3Zn	Zn :	3

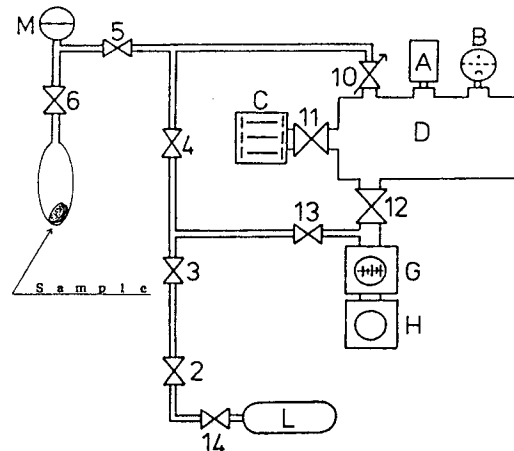


Fig. 1 Apparatus for hydrogen absorption and desorption

A : Mass spectrometer,  
B : Ionization vacuum gauge,  
C : Sputter ion pump,  
L : Hydrogen cylinder,  
M : Diaphragm vacuum gauge,  
Numbers are valves

## 3. 実験結果

### 3. 1. 水素吸収・放出

Mg, Mg-5Y, Mg-10Y, Mg-5Y-10Cd, Mg-5Y-1Li, Mg-5Y-3Zn の各試料について 773 K (500℃) における水素吸収速度を経過時間における水素圧の低下量及びそれから換算され

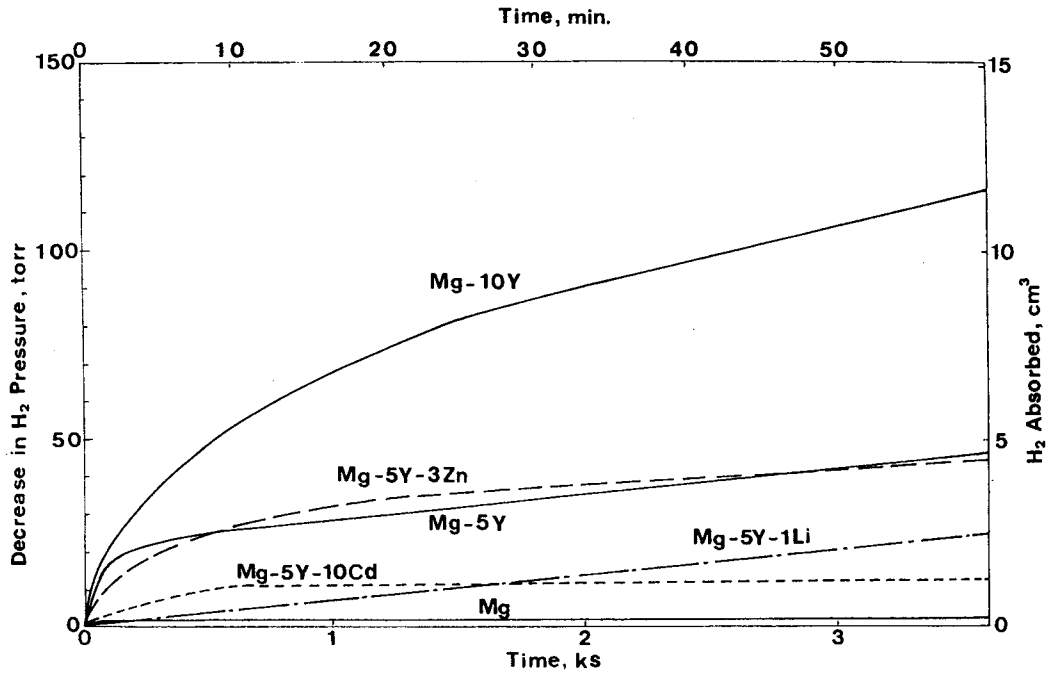


Fig. 2 Hydrogen absorption rate (decrease in  $H_2$  pressure or amount of absorbed  $H_2$  with time per one gram of specimen) under a closed hydrogen atmosphere of about 550 torr at 773K (500°C) for Mg and its alloys containing Y

た試料 1 g あたりの吸蔵された水素の体積（標準状態に換算）として Fig. 2 に示す。

これをみると、純 Mg の水素吸収は非常に少ないが、Y の添加量が多くなるとそれに応じて水素の吸収量が大きくなることが分かる。すなわち、純 Mg は最初ごくわずかに水素を吸収するが、その後時間を経てほとんど吸収が進まない。それに対して、Mg-5Y は最初の急激な水素吸収後時間とともに直線的に水素吸収が行われる。Y の含有量が多い Mg-10Y ではその傾向がさらに大きく、最初の急激な水素吸収とその後の直線的な水素吸収の両方ともに、その速度が非常に大きい。一方、Mg-5Y-10Cd は最初の水素吸収とその後の直線的な水素吸収ともに Mg-5Y よりも少なく、Cd の添加が水素吸収を抑制している。また、Mg-5Y-1Li では最初の急速な水素吸収がみられず、最初から直線的に増加し、その部分の傾斜は Mg-5Y での直線的な部分の傾斜と類似であり、Mg-5Y、Mg-10Y 両合金と同じく本実験時間内では水素吸収が終了していない。さらに、Mg-5Y-3Zn の水素の吸収量は、本実験時間内では Mg-5Y とほぼ同程度であるが、直線部の傾斜は Mg-5Y のそれよりも小さい。

次に、水素放出挙動を調べるため、上記水素処理を行った試料のうち最も水素吸収の少なかった純 Mg と最も多い Mg-10Y の 2 つの試料について、773 K (500°C) で水素を吸収させてから室温に冷却後、装置内を真空中に排気しながら、再び試料を昇温させその時々水素圧と温度を測定記録した結果を Fig. 3 に示す。これをみると、両者の間に水素の放出

圧力つまり放出量に大きな差がみられ、水素吸収量の多かった Mg-10Y の方にはるかに大きな放出がみられており、それぞれに2つのピークが観察された。低温側のピークの位置はほぼ等しく 573 K (300°C) 付近にあるが、高温側ピークの位置は Mg では約 723 K (450°C)、Mg-10Y では約 773 K (500°C) である。質量分析の結果、これはいずれも水素の放出によるものである。

### 3. 2. 組織観察及びX線回折

Mg-5Y, Mg-10Y, Mg-15Y の水素処理前後の光学顕微鏡組織を Fig. 4 に示す。これをみると、いずれの試料においても明らかに水素化物の形成が行われている。そのさらに詳細な水素化物の形態と分布を Fig. 5 の SEM 組織に示す。すなわち、Mg-5Y (a) では粒内及び粒界に微細な水素化物の形成がみられ、粒内では地のある特定の結晶面にそって成長した針状と板状のものが混在しているようにみえる。Y の含有量がそれよりも多い Mg-10Y (b) では水素化物の形は大きく、比較的粗い分布となっており、あたかも針状のものが面上に広がって連なり板状を呈しているようにみえる。さらに Y が多い Mg-15Y (c) では、水素化物間の間隔が狭くなり、その形態は Mg-10Y のものよりも微細かつ密なものとなっている。このような様相は Mg-5-20Sc や Mg-20Ho の場合にもみられるが、水素化物の配列している結晶面が合金元素の種類によって異なるとみられた。X線回折の結果を既知結果<sup>3)~4)</sup>と照合して検討したところ、これらの水素化物は、若干の誤差範囲内で、Mg-Y, Mg-Sc, Mg-Ho 合金においてそれぞれ  $YH_2$ ,  $ScH_2$ ,  $HoH_2$  の構造をもつものであると同定された。本実験では、 $MgH_2$  及び  $YH_3$  のような高次の水素化物は認められなかったが、これらの存在の確認は観察手段の方法や精度にもよるとおもわれるので、今後の研究の進展に待ちたい。

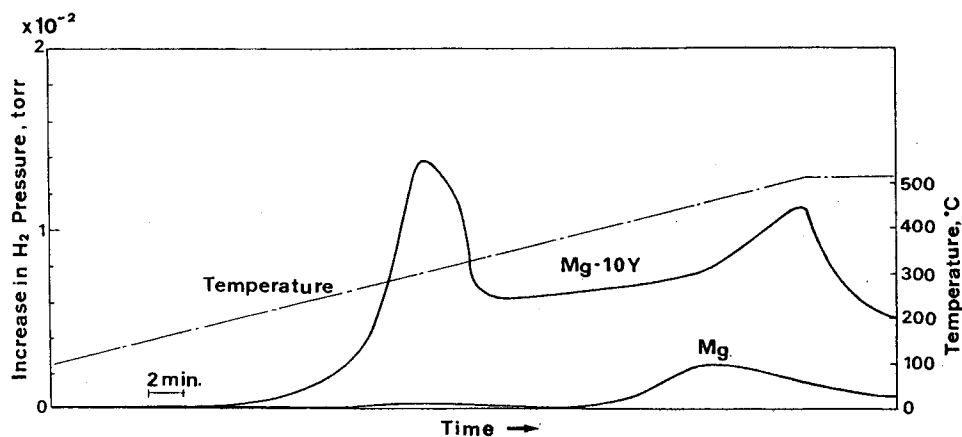


Fig. 3 Hydrogen desorption behavior (change of hydrogen pressure) with time under increasing temperature at a rate of 10K/min for hydrogenated Mg-10Y Alloy

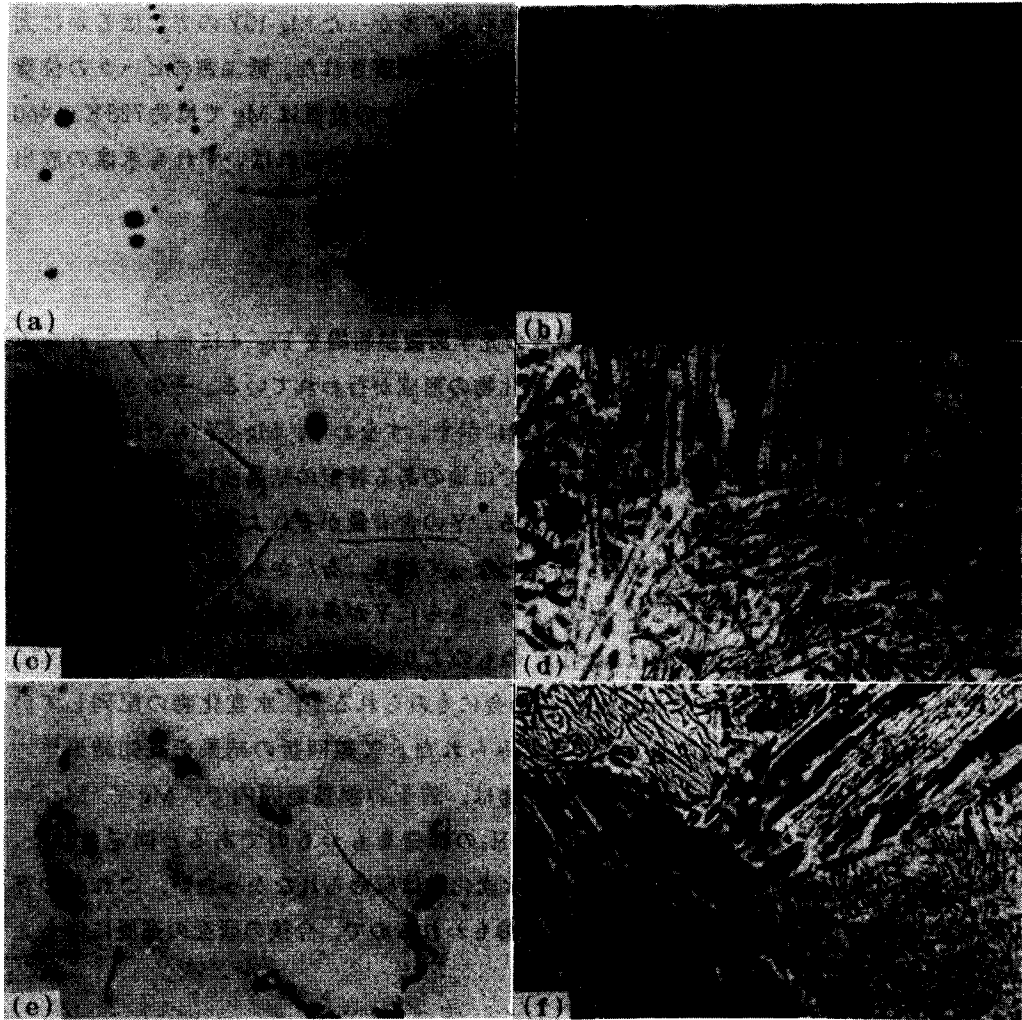


Fig. 4 Optical micrographs of cast (a, c and e) and internally hydrided (b, d and f) Mg-5Y (a and b), Mg-10Y (c and d) and Mg-15Y (e and f) alloys before and after hydrogenation at 773K (500°C)

次に、Mg-5Yに第三の合金元素を添加した合金の水素化処理後の組織を観察した結果の例をFig. 6～Fig. 8に示す。また、X線回折の結果をまとめてFig. 9に示す。組織の様相とX線回折線スペクトルの強度分布とからみると、Liを添加したものが水素化物の形成に最も影響が少なく、わずかに粗い針状組織を示しているのに対して、Znを添加したものでは水素化物の生成量が少なく、その形態は微細になっている。また、Ag, Al, Cd, Pb, Snなどをそれぞれ添加したものでは水素化物の生成量がかなり少なくなっている。

なお、水素処理を施したのち、試料を真空中773K (500°C)において水素放出を行い、その組織を観察したところ、水素化物は分解せず存在しており、この温度で水素化物が安定であることが確認された。

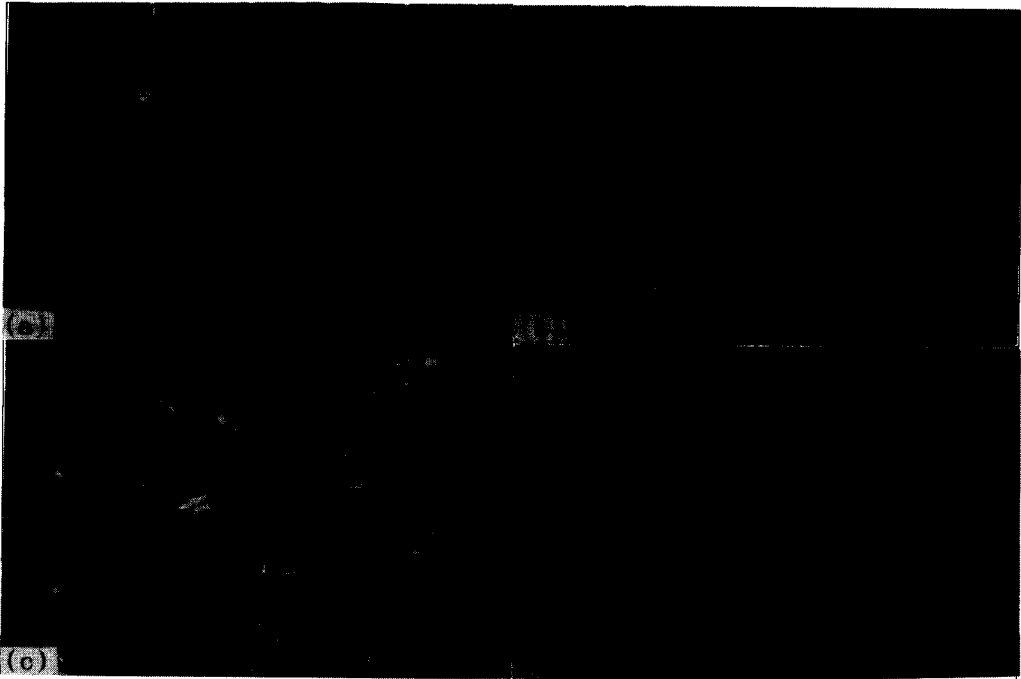


Fig. 5 Scanning electron micrographs (a~c) and Y-K. X-ray image(d) of internally hydrided Mg-5Y(a), Mg-10Y(b, d) and Mg-15Y(c) alloys shown in Fig. 4

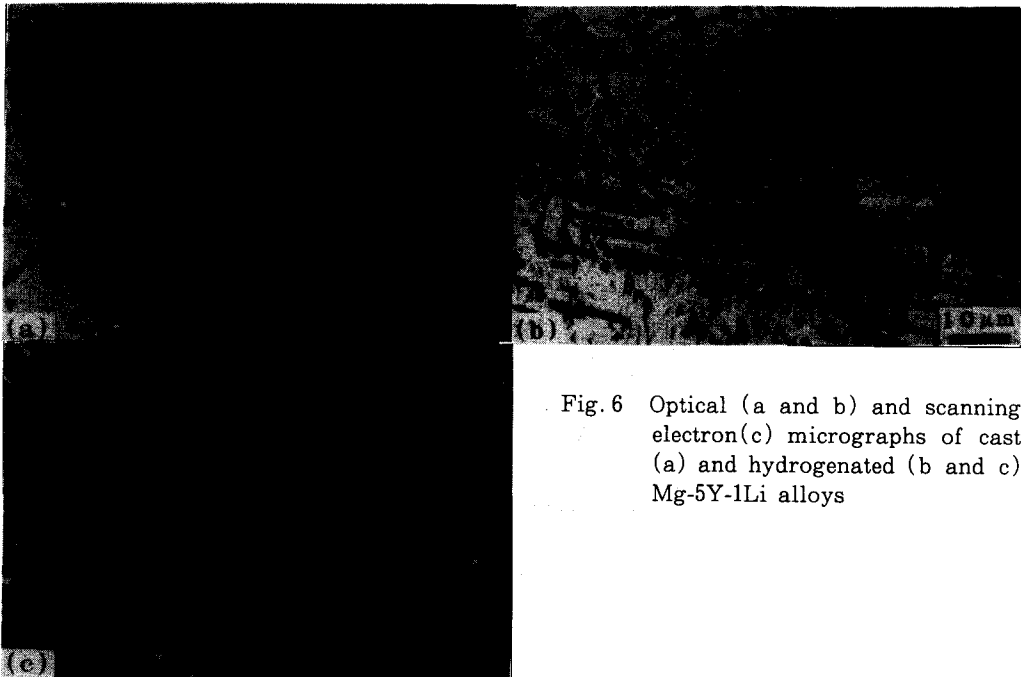


Fig. 6 Optical (a and b) and scanning electron(c) micrographs of cast (a) and hydrogenated (b and c) Mg-5Y-1Li alloys

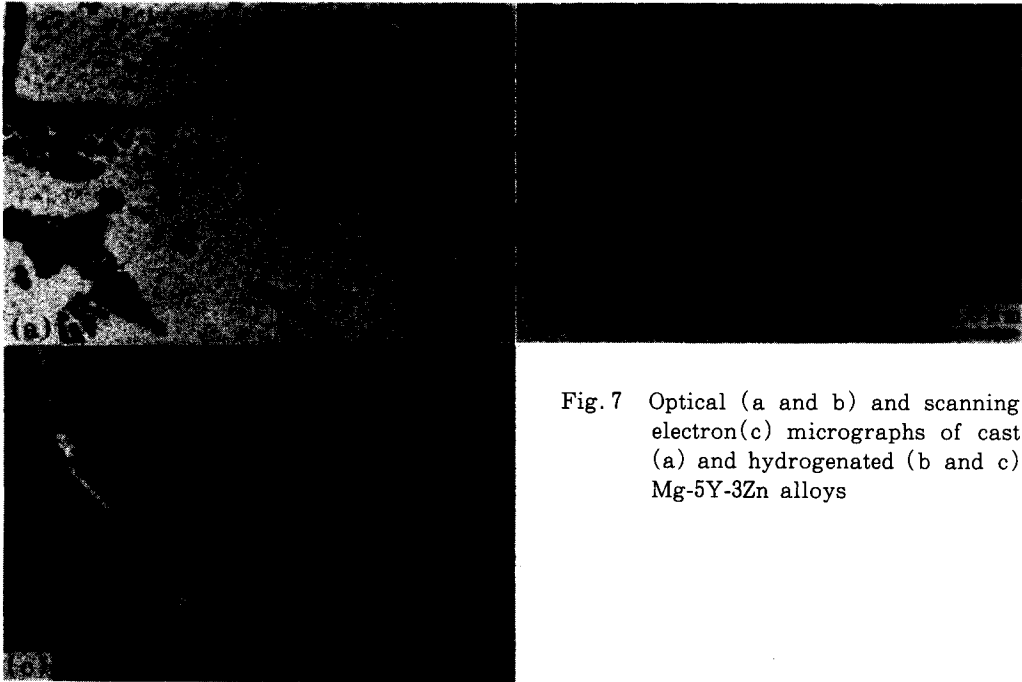


Fig. 7 Optical (a and b) and scanning electron(c) micrographs of cast (a) and hydrogenated (b and c) Mg-5Y-3Zn alloys

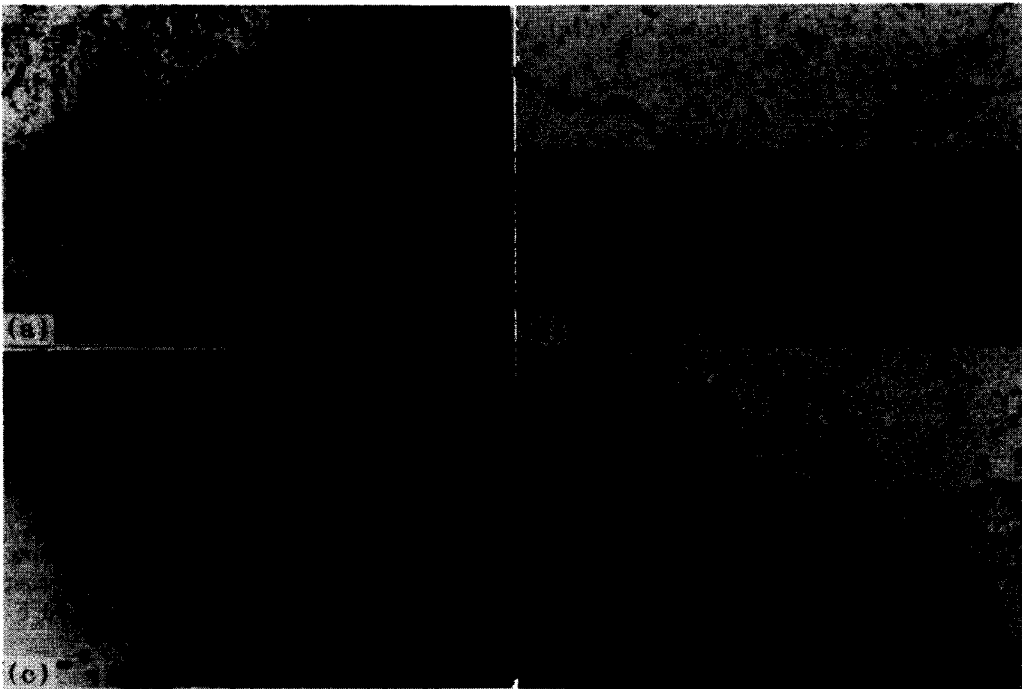


Fig. 8 Optical micrographs of cast (a, c and e) and hydrogenated (b, d and f) Mg-5Y-10Ag (a and b), Mg-5Y-3Al (c and d) and Mg-5Y-10Cd (e and f) alloys



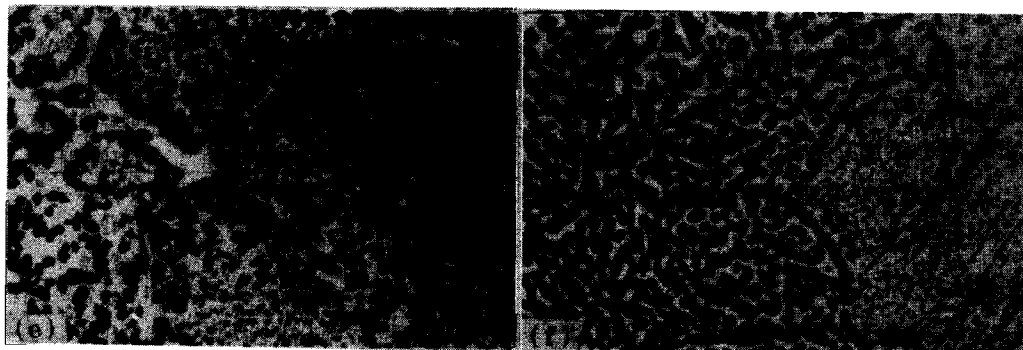


Fig. 8 (Continued)

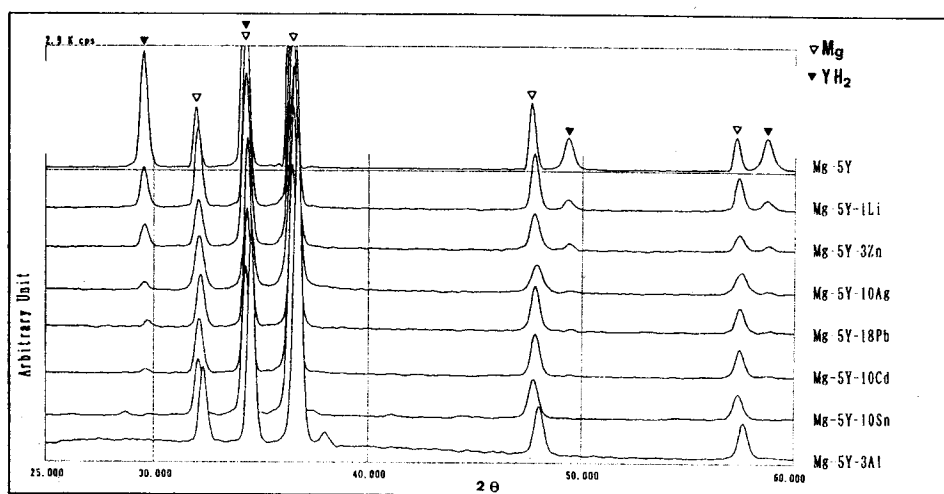


Fig. 9 X-ray diffraction patterns for hydrogenated Mg-5Y-x (x : one of other elements or none) alloys

### 3. 3. 硬さ測定

内部水素化により水素化物が析出・分散することによって合金の機械的性質がどのように変化するかが大変な関心事であるから、その一つの目安としてマイクロピッカース硬さを測定した。すなわち、Mg-Sc、Mg-Y及びMg-Ho系について鑄造のままと水素処理したものについて硬さを測定し、内部水素化により合金が硬化するかどうかを調べた。その結果をTable 2に示す。

これをみると、Mg-Sc合金ではいずれも内部水素化によって硬化がみられるが、Mg-Y及びMg-Ho合金では軟化が起きている。これは、後に考察するように、添加された遷移元素のマグネシウムに対する固溶硬化能の度合いに大きく依存しているものとみられる。つまり、Scは固溶硬化能が小さいのに対して、Yは固溶硬化能が大きく、それが水素化物を作って析出したときに、Yの固溶量減少による硬さの低下が水素化物の分散強化による

硬さの上昇分を上回って、結果的に軟化しているものと思われる。

Mg-5 (約1.5at%) Yに第三元素 (約2-3at%) を添加した合金での内部水素化による硬さ変化を測定した結果を Table 3 に示す。これをみると、添加元素の影響は必ずしも明確に分類できないが、Li 及び Zn をそれぞれ添加した合金では無添加のものと同様水素化処理によって Y の水素化物が生成し、固溶硬化の度合が低下したために結果的に合金が軟化したものと推察される。また、X線回折線スペクトルによると、その他の第三元素の添加では水素化物の生成が少ないか、生成されていない。たとえば Mg-Y-Al 合金では特有の回折線が得られている。この場合、合金作製の時点ですでに水素に対して安定な金属間化合物が生成していると考えられ、水素処理の効果は単に熱処理効果として解釈されることもあろう。

いずれにしろ、本実験での第三元素の添加は Mg 中の Y の水素化物形成に積極的な効果を与えないということができよう。

#### 4. 考 察

マグネシウムへの IIIa 族遷移金属の添加はマグネシウムの水素固度を増すとともに、マトリックスの結晶と整合性を保つようにある結晶面に沿ってそれら遷移金属の水素化物が形成するものと推察された。これらの水素化物は安定であり、再加熱水素放出試験後の試料においても原形を留めていた。しかし、水素放出試験においては純 Mg よりもはるかに多い水素放出が 573K (300℃) と 773K (500℃) においてみられた。このことは、マグネシウムへの IIIa 族遷移金属の添加が水素処理によってこれらの金属の水素化物を形成させるばかりでなく、マトリックスの水素固度を増加させる効果があることを示している。

水素処理によって試料に吸収された水素量は、たとえば Mg-5Y の場合、吸収された水素の全量が Y と化合したとすれば、 $YH_{0.7}$  が生成しているはずであるが、X線回折の結果では実際にはほぼ  $YH_2$  が形成されているとみられるので、かなりの量の Y が固溶体をし

Table 2 Micro-Vickers hardness of Mg-Sc, Mg-Y and Mg-Ho alloys before and after hydrogenation at 773K (500℃)

Alloy	Micro-Vickers hardness number	
	As Cast	Hydrogenated
Mg-5Sc	32.5	42.6
Mg-10Sc	32.1	42.7
Mg-20Sc	51.3	70.2
Mg-5Y	45.1	38.8
Mg-10Y	71.2	49.3
Mg-15Y	76.8	57.7
Mg-20Ho	70.7	58.5

Table 3 Micro-Vickers hardness of Mg-5Y alloys before and after hydrogenation at 773K (500℃)

Alloy	Micro-Vickers hardness number	
	As Cast	Hydrogenated
Mg-5Y	45.1	38.8
Mg-5Y-8Ag	51.1	60.8
Mg-5Y-3Al	44.7	50.5
Mg-5Y-10Cd	50.8	48.2
Mg-5Y-10Sn	43.0	37.6
Mg-5Y-1Li	50.7	45.4
Mg-5Y-18Pb	42.3	43.1
Mg-5Y-3Zn	58.1	46.8

てマトリックス中に残留していると考えられる。

低温側での放出温度は純マグネシウムと Mg-10Y 合金両試料ともに同じであるが、高温側のピークは後者の方がわずかに高温側に移動している。それらのピーク及びその他の温度領域で放出されているガスは各温度で同時に測定した質量分析の結果によるといずれも水素であるが、低温、高温それぞれ対応するものの放出機構についてははっきりとしない。おそらくその機構は両試料間で異なるものではなく、マグネシウムへのⅢa族遷移金属の添加はマグネシウムの水素固溶度を単純に増加し、放出にあたって純マグネシウムにおける機構が行われており、量的に多くなったのでピーク温度に若干の変動が見られたものと思われる。

水素処理によってマグネシウム地中に形成されたⅢa族遷移金属水素化物の形態は、組織観察の結果からみると、 $\text{ScH}_2$ は $\text{YH}_2$ 及び $\text{HoH}_2$ と異なるようにみえる。つまり前者の析出は同一結晶内において一つの結晶学的面において起こっているようにみえるが、後二者では三方向のものがみられる。この点については結晶の整合性を考えると、既知の知見を基にある程度の考察が可能であるが、正確な実験事実を得るべく現在、研究を進めている。また、結晶粒内での水素化物の成長機構についても本実験の観察結果のみでは断定的なことはいえないので、その点についても今後合わせて検討する。

Mg-5Yに第三の合金元素を添加したときの水素吸収曲線の変化については、Mg-5Y合金の水素吸収曲線の初期、中期、終期における組織観察やX線回折の結果を合わせ考えると、Liの添加は吸収曲線初期のところに相当すると思われる合金の水素固溶度を減ずるが、直線的な部分にあたると思われる水素化物の形成には大きな影響を与えず、一方、Cdは水素の固溶をわずかに減ずるとともに水素化物の形成を大きく阻止し、Znの効果はその中間にあるものと考えられる。

ところで、このような内部水素化によってマグネシウムとⅢa族遷移金属水素化物との複合材を作製したときに、その機械的性質がどのように変化するかは内部酸化や内部窒化の場合と同じく、前述したように固溶強化と分散強化との釣り合いである。本研究の場合、Scのように原子直径(0.33nm)がマグネシウムのそれ(0.32nm)と非常に近いものは固溶強化の度合いが少なく内部水素化により、Mgと $\text{ScH}_2$ との複合化により室温付近での強度を高めることができることが分かった。しかしながら、 $\text{YH}_2$ と $\text{HoH}_2$ の場合、おそらく他のⅢa族遷移金属水素化物を含めて固溶強化能力の大きな合金系では、このような内部水素化による複合化は室温強度の向上には適さないものと思われる。しかしながら、内部水素化により延性が上昇するとみられるので、部品の一部例えば表面層を内部水素化させるなどの応用が考えられる。

一方、このような複合材は、分散相の熱的安定性と大きく関わって高温強度を期待し、耐熱材料として検討する価値があろう。本内部水素化処理材は773K(500℃)における真空排気処理後に水素化物が安定に保たれていたことから、高温での強度に期待がもたれる

ので、この点についてさらに研究を進める。

## 5. む す び

本研究では、マグネシウムにⅢa族遷移金属の代表としてSc, Y, 及びランタン系列の一つであるHoをそれぞれ合金させた試料について、773K (500℃) 約570 torr 水素圧下において水素処理を行い、それに関し水素吸収・放出挙動、内部水素化組織、水素化物の同定、水素処理による硬さ変化、内部水素化に及ぼす合金元素の影響等について調べた結果、次のことが分かった。すなわち、

- (1) Ⅲa族遷移金属を添加したいずれの合金試料も、水素処理によって多量の水素を吸収しその内部にそれら遷移金属の水素化物を形成する。
- (2) それらの水素化物はそれぞれ $\text{ScH}_2$ ,  $\text{YH}_2$  及び  $\text{HoH}_2$  と同定され、マグネシウムのある結晶面にそって析出しているとみられ、水素化温度において脱水素処理を行っても安定に存在する。
- (3) 内部水素化した合金では、Mg-Scでは硬化がみられたが、Mg-Y, Mg-Ho合金では軟化がみられた。このことはこれらの元素の固溶強化と水素化物粒子分散強化との兼ね合いによって決まるものと考えられる。しかし、水素化物が高温で安定であることから高温強度が期待されよう。
- (4) Mg-5 (約1.5at%) Y合金の内部水素化に対する添加元素の効果として、Ag, Al, Cd, Li, Znをそれぞれ約2-3at%添加して調べたところ、Liが最も影響が少なく、次いでZnであり、Ag, Al, Cdなどは水素化物の形成を大きく抑制した。

## 文 献

- 1) たとえば H. Taschow and F. Sauerwald: Z. Metallkunde, **52** (1961) 135.
- 2) C.E. Lundin and J.P. Blackledge: J. Electrochem, **109** (1962) 838.
- 3) A. Pebler and W.E. Wallace: J. Phys. Chem., **66** (1962) 148.
- 4) J.C. McGuire and C.P. Kempter: J. Chem. Phys., **33** (1960) 1584.