

論文

真空加熱脱マグネシウム処理による Mg-Ni-Y 合金の組織改変

犀川 浩¹、原 正憲²、渡辺 国昭²、水島 輝夫¹、諸住 正太郎³

1 千葉工業大学 工学部機械サイエンス学科

〒275-0016 千葉県習志野市津田沼 2-17-1

2 富山大学 水素同位体科学研究センター

〒930-8555 富山県富山市五福 3190

3 東北大学 名誉教授

〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目 1-1

Modification of the Structure of Mg-Ni-Y Alloy by Vacuum-Heating

Hiroshi SAIKAWA¹, Masanori HARA², Kuniaki WATANABE²,

Teruo MIZUSHIMA¹ and Shotaro MOROZUMI³

1 Department of Mechanical Science, Chiba Institute of Technology

Tsudanuma 2-17-1, Narashino, Chiba 275-0016, JAPAN

2 Hydrogen Research Center, University of Toyama

Gofuku3190, Toyama 930-8555, JAPAN

3 Tohoku University Emeritus Professor

Katahira 2-1-1, Aoba, Sendai, Miyagi 980-8577, JAPAN

(Received April 26, 2007; accepted June 29, 2007)

Abstract

A 10mm cubic specimen cut from a chill-cast Mg-30%Ni-5%Y alloy block was vacuum-heated for 4 h at 873 K and was then examined under optical and electron microscopes to determine structural changes and to identify constituents along from the inside to the outside at the vertical section of the deformed specimen. The specimen was then pulverized for measuring X-ray diffraction patterns, following to hydrogen absorption tests at room temperature and 473 K. As a result, it was deduced that an angular ternary compound existed in hardly visible size and number in the as-cast alloy, but newly produced largely by the vacuum heating and identified as MgNi₃Y by EPMA might behave as a catalyst to enhance the hydrogen absorption rate at room temperature. A similar experiment was also performed on Mg-30%Ni-10%Ho alloy as a reference.

1. 緒言

著者らは以前、鑄造した Mg_2Ni 試料を真空加熱したとき、まずその組織の一部を構成する α -Mg 相の昇華が起こり、続いて主体の Mg_2Ni からのマグネシウムの分解昇華により、 $MgNi_2$ が生成し、結果的に $MgNi_2$ 多孔体が形成される過程について報告した¹⁾。その研究結果を検討したところ、 α -Mg に固溶する元素をこの試料にあらかじめ添加しておく、マグネシウムが昇華する過程でその元素が析出して Mg_2Ni や $MgNi_2$ と反応し、新しい相を生成する可能性があるものと判断された。 Mg_2Ni が水素吸蔵材料であることから、その添加元素として単体で水素化物を生成するイットリウム (Y) を選定し、Mg-30mass%Ni-5mass%Y (以下、特に記す以外、%は mass% を指す) 合金を作製して、この合金の真空加熱による脱マグネシウム挙動を調べたので、その結果について報告する。

なお、参考としてホルミウム (Ho) を添加した Mg-30%Ni-10%Ho 合金についても同様に実験を行い、両者の挙動を比較検討した。

2. 実験

2.1 試料の作製

試料は前回の実験¹⁾で使用した Mg_2Ni と別に溶製した Mg-12%Y 合金を原料とし、酸化防止のために少量の溶剤を用い、大気下、軟鋼製坩堝中で試料合金を約 150g 溶製し、金型に鑄造した。蛍光 X 線分析によると、この合金の組成は Ni:30.21%, Y:4.49%, Mg:65.06%, その他 0.24% である。この鑄塊から 10mm 立方形状の約 2.7g の試料を切り出し、赤外線イメージ炉内で $1 \times 10^{-3} Pa$ に保った透明石英管中で 873K に 4h の加熱保持をした後、室温まで空冷した。その後、試料を取り出し、組織観察および X 線回折測定に供した。参考試料の Mg-Ni-Ho 合金についても同様な実験を行った。

2.2 実験方法

脱 Mg 処理前の試料は光学および走査型電子顕微鏡観察と EPMA 分析とを行い、処理後は縦断面について表面付近と内部について同様の観察と分析を行った。

次に、脱マグネシウム処理前後の試料を破砕し、その粉末試料について X 線回折測定を行った。さらに、それらの粉末について室温と 473K において、所定の初期水素圧の水素吸収による圧力低下速度を測定して水素吸収能を調べた。

3. 実験結果および考察

3.1 脱マグネシウム処理による試料形状の変形

約 10mm 立方の鑄造塊試料を 873K において 4h 真空加熱したときに処理前後に観察された試料の縦断面を Fig.1 に示す。立方体試料 (Fig.1(a)) はこの処理により、Fig.1 (b) に

示すように、下面中央部が窪んだ円盤状に変形し、14%の質量の減少が生じた。Fig.1(b)の試料面に示す矩形領域は後掲の Fig.3 の光学顕微鏡観察の視野範囲を示す。

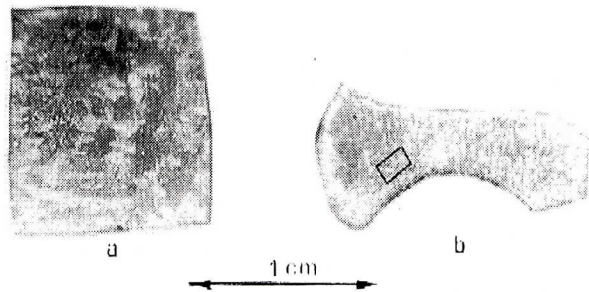


Figure 1. Vertical sections of specimen (a) before and (b) after vacuum heat treatment.

3.2 脱マグネシウム処理による組織変化

本合金の脱マグネシウム処理前の典型的な光学顕微鏡組織を Fig.2 に示す。Fig.2(a)は低倍率、(b)はその拡大、(c)は多角形の微小結晶を示す。これをみると、針状に発達した Mg_2Ni 結晶の間を實質(α -Mg + Mg_2Ni)組成の $[\alpha$ -Mg(Ni, Y) + Mg_2Ni (Y)]共晶が埋めており、それらの間にさらに空洞およびごく微量の微小結晶が散在している様相を呈している。Fig.2(c)に示す微小結晶は低倍率の写真では見分けがつかないほど微細であり、その数量はきわめて少ない。

この立方体試料を脱マグネシウム処理すると、Fig.1に示したように、外形が円盤状に変形し、表面から内部に向かって脱マグネシウム反応が進み、処理条件に依存した速度で反応層が形成される。その層と内部との境界線の例を Fig.3(a)に示す。これは Fig.1(b)に示した矩形の領域内である。写真外側の両矢印を結ぶ線が脱マグネシウム反応の進行先端部を示す。すなわち、その右

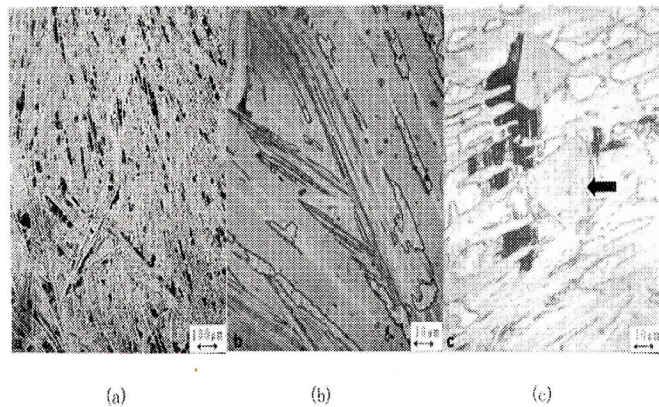


Figure 2. Optical micrographs of cast Mg-30%Ni-5%Y alloy at (a) low magnification view, (b) high magnification view, and (c) high magnification view with fine crystallites indicated by arrow as example.

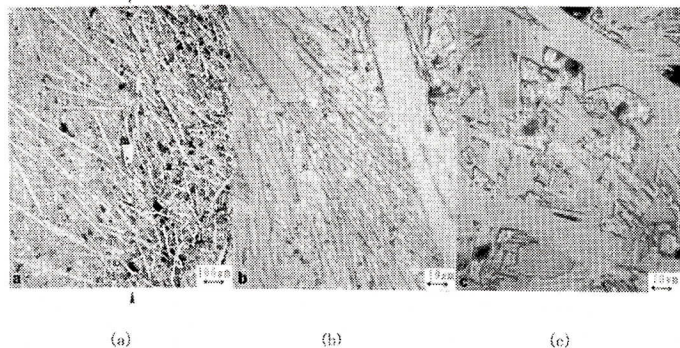


Figure 3. Optical micrographs of Mg-30%Ni-5%Y alloy after vacuum heating at: (a) low magnification, showing the reacted and un-reacted region boundary between two arrows; Whole area of the micrograph was taken from the portion marked by a rectangle in Fig.1b; Tie line tying the two arrows indicates the boundary between reacted region on the right-hand side and un-reacted region on the left-hand, (b) high magnification of un-reacted region, and (c) high magnification of reacted region with many fine multangular crystallites.

側が反応の行われた表面層領域であり、左側が未反応の内部領域と定義した部分である。この未反応と決めた領域にも僅かであるが脱マグネシウム反応の起こっている様相がみられる。しかし、未反応内部領域および反応層領域は、それらの拡大光学顕微鏡による組織写真 Fig.3(b)および3(c)がそれぞれ示すように、組織が大きく異なっていることが識別できるので、この線上を境界とみなした。

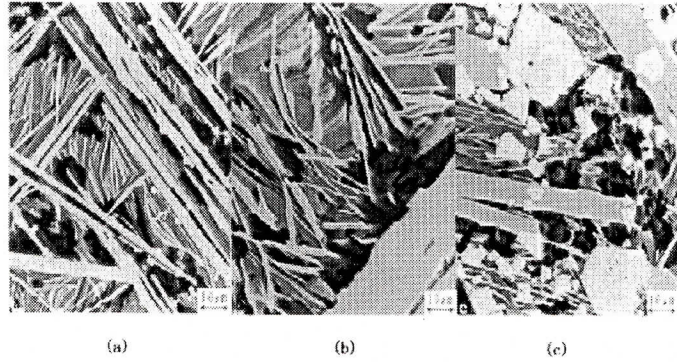


Figure 4. SEM images of (a) as cast Mg-30%Ni-5%Y alloy, (b) un-reacted region and (c) reacted region with many fine multangular crystallites.

脱マグネシウム処理前の組織ならびに脱マグネシウム処理後の未反応内部および表面層の組織について走査型電子顕微鏡観察した結果をそれぞれ Fig.4(a)、(b)および(c)に示す。(a)は未処理のもの、(b)は未反応領域、(c)は反応領域である。(b)、(c)に示した両領域の組織の差は次のようなものである。Fig4.(a)に示す処理前の組織にはそれぞれ比較的大きい針状 Mg_2Ni (後述のように少量のイットリウムを含む) 初晶および共晶を構成する短小な Mg_2Ni がみられる。処理後でも内部の未反応領域には同様な組織 (Fig.4(b)を参照) がみられるが、反応層に対応する Fig.4(c)にはそれらの結晶に加えて、多くの大小様々な多角形白色の結晶がみられる。これら結晶の大部分は脱マグネシウム反応によって生成した相である。これら脱マグネシウム処理前後における合金組織を構成する各部の組織相について EPMA 点分析を行った結果を Table 1 に示す。処理前組織では共晶組織を含む地 (Matrix) のところが Mg:77.0、Ni:20.0、Y:3.0at%であり、大きい化合物結晶が Mg:68.3、Ni:28.9、Y:2.8at%である。後者の化合物は実質的には Mg_2Ni であり、組成上は $Mg_2(Ni,Y)$ と判断された。ところで、前述のようにこの組織の中に大きさが $20\mu m$ 以下の微小結晶がごくわずかに観察された。この結晶を点分析したところ、組成は Mg:21.0、Ni:60.6、Y:18.4 at%であった。これは脱マグネシウム処理によって多く

Table 1 EPMA point analysis of phases in Mg-30%Ni-5%Y alloy before and after vacuum heating.

Presumed or Estimated Phase	Composition of Phase, at%		
	Mg	Ni	Y
Before vacuum heating			
$MgNi_3Y$	21.0	60.5	18.4
$Mg_2(Ni,Y)$	68.3	28.9	2.8
$\alpha Mg(Ni,Y) + Mg_2(Ni,Y) *$	77.0	20.0	3.0
After vacuum heating			
$MgNi_3Y$	19.2	62.1	18.7
$Mg_2(Ni,Y)$	67.3	30.8	1.9
$\alpha Mg(Ni,Y) + Mg_2(Ni,Y) *$	92.0	7.5	0.5

* : Matrix

生成した多角形結晶と同一の組成であり、ともに概略 $MgNi_3Y$ と表記できるものと判断された。また、この結晶とは異なりイットリウム濃度の高い微小粒 ($2-3\mu m$) が EPMA 面分析により観察されたが、これは酸化物などの介在物の可能性が高い。

次に、脱マグネシウム処理をした試料表面層について EPMA により点分析を行った結果を組織像とともに Fig. 5 に示す。処理前のものとはわずかに組成が異なるが、大きな $Mg_2(Ni, Y)$ [$Mg: Ni: Y=67.3: 30.8: 1.9$ at%] の結晶および分散する多くの多角形 $MgNi_3Y$ [$Mg: Ni: Y=19.2: 62.1: 18.7$ at%] 結晶粒がみられる。一方、地のニッケルおよびイットリウムの量は、 $Mg: Ni: Y=92.0: 7.5: 0.5$ at% と測定され、処理前のものよりかなり低い値となっているが、地の測定領域では共晶組織の関与が否定できず、 $[\alpha-Mg(Ni, Y) + Mg_2Ni(Y)]$ 共晶領域の一部から情報が得られているものと思われるので、この差が脱マグネシウム処理によるかどうかは断定できない。このことは、後の Mg-Ni-Ho 合金の場合について再述する。

脱マグネシウム処理前後の試料から粉末試料を作製してそれらの X 線回折パターンを測定したところ、Fig. 6 に示す結果が得られた。すなわち、処理前の試料では*で示される Mg_2Ni および+で示されるマグネシウム固溶体からの強いピークのほか、oで示されるピークにより未知の相の存在が示唆された。とくに、 42.6° [$(\pi/180)$ rad]のところのピークに注目すると、処理後はこれが著しく強くなっているので、このピークは $MgNi_3Y$ と EPMA 点分析により同定された金属間化合物によるものと推定された。このピークを含めて $MgYNi_3$ によるとみられる回折ピークにはすでに

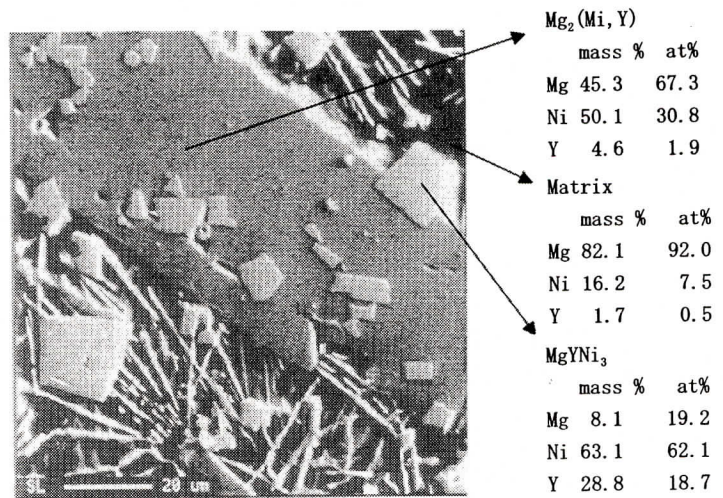


Figure 5. EPMA point analysis of the matrix and compounds.

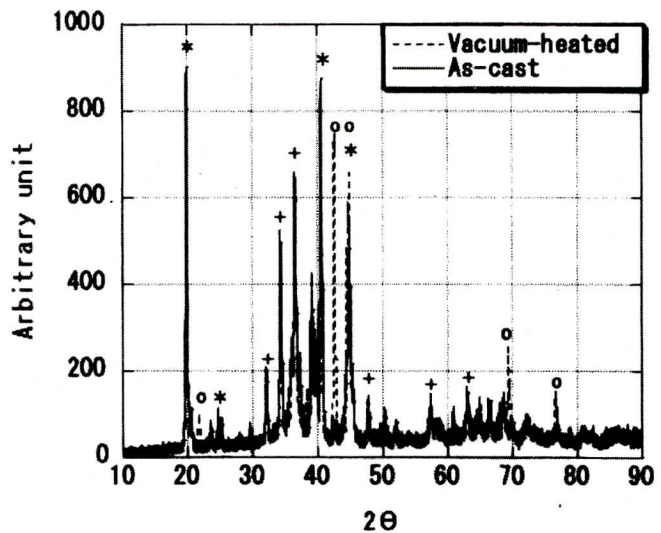


Figure 6. X-ray diffraction patterns of as-cast and vacuum-heat treated Mg-30%Ni-5%Y alloy: +, * and o are peaks for Mg, as-cast and vacuum heat treated alloy specimens, respectively.; Unit of 2θ is degree.

報告されている
Laves 相構造の

MgNi₄Y²⁾ の回折ピークとよい一致を示すものもあるが、ほかに未知のピークが存在しており、この結晶の構造を同定するまでには至らなかった。

このような脱マグネシウム処理による組織変化が他の希土類金属 (RE) を添加した場合に

も起こりうるかを検証する意味で Mg-30%Ni-10%Ho 合金について同様の実験を行った。EPMA 分析によると、この合金の場合は、Table 2 に示すように、鑄造時には組成が [Mg : Ni : Ho = 34.4 : 58.3 : 7.3 at%] であり化学式が Mg₅Ni₈Ho と表記できる結晶と、その組成が [Mg : Ni : Ho = 78.1 : 21.7 : 0.2at%] および [Mg : Ni : Ho = 93.5 : 6.4 : 0.1at%] であるニッケル濃度の異なる 2 つの [α-Mg (Ni, Ho) + Mg₂ (Ni, Ho)] 領域とが生成されている。しかし、脱マグネシウム処理後は、この合金は [Mg : Ni : Ho = 36.4 : 57.4 : 6.2at%] 組成の Mg₅Ni₈Ho と [Mg : Ni : Ho = 48.2 : 51.2 : 0.6 at%] 組成の (Mg, Ho) Ni との 2 つの化合物相、および処理前の時と同様に、[Mg : Ni : Ho = 78.7 : 21.0 : 0.3at%] と [Mg : Ni : Ho = 89.9 : 9.9 : 0.2at%] との 2 種類の組成が混在する地の領域 [α-Mg (Ni, Ho) + Mg₂ (Ni, Ho)] を構成していると解釈された。この 2 種類の地の組成は、Mg-Ni-Y 合金の場合と同様に、たとえば本実験で用いた試料の組織が微細であり、探査電子ビームの絞りがそれに対応していないといった EPMA 技法での精度による誤差の介入によって結果的にあたかも 2 種類の相構成があるという測定結果が生じたことも考えられる。化合物相は脱マグネシウム処理前後で組成に多少差異はみられたが、それぞれ対応した同種の結晶であるとみられ、ある濃度範囲をもつものが存在しているものと考えられる。ところで、この合金では存在する結晶の化学式からみると Mg-Ni-Y 系とは異なり、脱マグネシウム反応の進行が遅いように思われるが、処理後の Mg-Ni-Y 合金における MgYNi₃ のように、真空加熱処理が進むと Mg₅Ni₈Ho の量が増加しているので、イットリウムとホルミウムでは本研究での脱マグネシウム処理条件下での化合物の安定性などが異なるために、化学組成の異なる化合物が生成したのと考えられる。また、Mg-Ni の 2 元系では安定な結晶相として存在しない MgNi 相当の結晶 (Mg, Ho)Ni が生成していることは注目に値する。イットリウムを添加した系では見られなかった MgNi に相当

Table 2 EPMA point analysis of phases in Mg-30%Ni-10%Ho alloy before and after vacuum heating.

Presumed or Estimated Phase	Composition of Phase, at%		
	Mg	Ni	Ho
Before vacuum heating			
Mg ₅ Ni ₈ Ho	34.4	58.3	7.3
α Mg(Ni, Ho) + Mg ₂ (Ni, Ho) *	78.1	21.6	0.3
α Mg(Ni, Ho) + Mg ₂ (Ni, Ho) *	93.5	6.4	0.1
After vacuum heating			
Mg ₅ HoNi ₈	36.4	57.4	6.2
(Mg, Ho)Ni	48.2	51.2	0.6
α Mg(Ni, Ho) + Mg ₂ (Ni, Ho) *	78.7	21.0	0.3
α Mg(Ni, Ho) + Mg ₂ (Ni, Ho) *	90.0	9.8	0.2

* : Matrix

する結晶がホルミウムで見られた理由として、イットリウムにくらべホルミウムの方がマグネシウムに溶解しやすいことが挙げられる。しかしこれらの問題は今後の研究を待たれる。

なお、脱マグネシウム処理をしたこの合金での X 線回折パターンピークの性質も Mg-Ni-Y 合金のものとよく似ており、特に脱 Mg 処理による Mg_2Ni ピークの低下と 42.6° のピークの上昇がみられる。

3.3 水素吸収試験結果

以上で述べた脱マグネシウム処理をした合金について水素吸収性能を試験した。その詳細について別報で報告したように³⁾、非処理の同組成合金や Mg_2Ni よりも性能が改善された。すなわち、脱マグネシウム処理によって 473K で Mg_2Ni に比べ大きな水素吸蔵能力が出現するとともに、室温では脱マグネシウム処理を行わない試料では水素吸収はほとんど起こらなかったが、脱マグネシウム処理後の試料では Mg_2Ni と同等の水素吸収速度を示した。しかし、脱マグネシウム現象が過剰に進行し、 Mg_2Ni やマグネシウム固溶体の量が少なくなると、水素吸蔵能力が低減したため、脱マグネシウム処理による低温(室温)での性能改善は、生成した適量の金属間化合物が触媒的作用を担って水素吸収速度を促進させた結果であると解釈された。

3.4 真空加熱脱マグネシウム処理による Mg-RE-Ni 3 元化合物の生成

Mg-Ni-Y の 3 元化合物としてはこれまで $MgNi_4Y^{2)}$ および $Mg_2Ni_9Y^{4)}$ について報告されている。前者は C15b 型の Laves 相結晶で YNi_2 と $MgNi_2$ との混合圧粉体をモリブデン製容器に封入して 1573K で加熱溶製したものであり、後者は斜方晶系 hR36 ($LaNi_9Mg_2$) 結晶で YNi_5 と $MgNi_2$ との混合圧粉体を 1271K で数時間加熱処理して得られたものである。これらの方法に対して、本方法は脱マグネシウム処理により合金中のマグネシウム量を減じて添加元素含有量の高い化合物をマグネシウムの融点に近い低温で出現させることができ、効率的に 3 元系合金の性質や特徴を調べることができる。具体的には、通常の溶解法で作製した試料合金を真空加熱して、低温で液相を構成するマグネシウム合金の溶融体からマグネシウムを蒸発させ、添加元素の濃度の高い金属間化合物相(例えば、本実験の Mg-Ni-Y 合金における $MgYNi_3$) を析出させることであり、3 元系合金相を得るために特別な坩堝あるいは溶解させるための高温が必要でない。すなわち、脱マグネシウム処理は Mg-Ni-RE 系に存在する未知の 3 元系金属間化合物の生成に利用できる。さらには容易に多量の 3 元系合金を一度に得られるため、その物理化学的特性の評価を効率的に行うための試料の調製手段となりえる。

4. 結語

本稿では、Mg-Ni-Y 合金を真空加熱し、合金内に化合物 $MgNi_3Y$ を生成分散させる方法について述べた。この化合物は、前述の文献^{2), 4)}で報告されているように、例えば $MgNi_2$ と NiY とを等モル混合して高温で加熱処理をすることによって作製することが可能である。しかし、脱マグネシウム処理を用いることにより高温での加熱処理を行うことなく $MgNi_3Y$ を得られることが示された。また、Mg-Ni-Y 合金中に $MgNi_3Y$ を析出分散させることが出来る本方法は、水素吸蔵合金表面に水素吸収速度の増加を促すある種の化合物を生成させることが出来る特徴をもつ。しかし、現象的にも平衡相の安定性という点でも未知の点が多く、今後の研究に期待したい。

謝辞

最後に、本研究を遂行するにあたり、走査型電子顕微鏡観察および EPMA 分析において多大のご支援をいただいた千葉工業大学山下智司教授および長田龍介氏に深甚の謝意を表す。

参考文献

- 1) 諸住正太郎、犀川浩、渡辺国昭：軽金属、51(2001)23-27.
- 2) K. Aono, S. Orimo and H. Fujii, *J. Alloys Compd.*, 309(2000) L1-L4.
- 3) M. Hara, S. Morozumi and K. Watanabe, *J. Alloys Compd.*, 414(2006) 207-214.
- 4) K. Kadir, T. Sakai and I. Uehara, *J. Alloys Compd.*, 287(1999)264-270.