

集束イオンビーム/透過型電子顕微鏡法による Mg-Ni系水素吸蔵合金の微細構造解析*

山本 研一

マツダ株式会社

Nano-structural Characterization of the Mg-Ni-based Hydrogen Storage Alloys using Focussed Ion Beam / Transmission Electron Microscope Technique

Ken-ichi YAMAMOTO

*Mazda Motor Corporation
Hiroshima 730-8670, Japan*

要 旨

水素吸蔵合金は、水素貯蔵機能のほか様々な実用的機能をもつ。そのため、この合金に関する研究は物性研究よりも応用化研究・開発に重点が置かれている。例えばAB₅系やAB系合金については、1970年代前半の合金発見当初から水素精製や中性子減速材、水素貯蔵体などへの応用が検討されている。また、1990年代初めにはAB₅系の水素吸蔵合金が、ニッケル-水素二次電池の負極活物質として、初めて商業ベースで実用化されている。

材料的には、溶解法による単相合金の研究から、複相あるいは微細構造に合金の構造を制御することで水素化特性改善のブレークスルーを目指した研究に主流が移ってきている。中でも、Mgを含んだ合金は水素吸蔵量が多いことから、高容量の水素吸蔵合金のベース合金として、構造制御による研究が精力的に行われている。構造制御にはメカニカル・アロイング (mechanical alloying, MA) などの機械的処理法がおもに適用され、ナノメートルスケールの微細構造をもつ様々な合金が創製されている。これらの研究結果は、構造制御した合金の水素化特性、特に反応速度が合金中のナノ結晶粒界の構造特性に大きく影響されることを示唆している。しかしながら、研究の多くが水素化特性を中心とした議論にとどまっておらず、水素化特性と微細構造特性との相関を詳細に検討した研究は少ない。

このように、水素吸蔵合金に関する研究は物性研究よりも応用化研究・開発に重点が置かれる。そのため、議論の対象も水素化特性という一側面が中心になる傾向が強い。それゆえ、水素化特性が発現する本質について理解が進んでいないのが現状である。

こうした現状を鑑みて、本論文では以下に示す3点を研究目的とした。

- (1) 微粉末粒子の微細構造解析のための、TEM観察用試料の作製技術の構築
- (2) MAによる非晶質構造形成過程の解明

広島大学総合科学部紀要IV理系編、第25巻(1999)、pp###-###(1999)

*広島大学審査学位論文

口頭発表日：1999年2月9日、学位取得日 1999年3月8日

(3) 微細構造特性と水素化特性との相関の明確化

つまり、MAにより作製した微細構造をもつMg-Ni系水素吸蔵合金を対象物質に、集束イオンビーム (focused ion beam, FIB) 加工を利用した微粉末粒子の薄膜化技術と、透過型電子顕微鏡 (transmission electron microscope, TEM) 観察技術とを組み合わせたFIB/TEM法を駆使し、合金の微細構造特性と水素化特性との相関に焦点を当てた物性研究を行なった。以下に、上記の研究目的に対する成果を要約する。

1. 集束イオンビーム加工を利用した透過型電子顕微鏡観察用試料の作製技術の構築¹⁾

研究目的 (1) に対し、FIB加工を利用して任意の微粉末粒子を薄膜化するTEM観察用試料の作製技術を構築した。微粉末粒子を薄くスライスしTEM観察するこの技術が、微細構造解析をするための有用な技術になるものと考え、本論文では新たに確立したFIB加工技術についてそのノウハウを詳細かつ具体的に解説した。

また、FIB加工で作製したTEM観察用試料にどの程度の照射損傷が導入されるかをチェックすることは、この技術の有効性を吟味する上で極めて重要である。そこで、Mg₂Niを標準試料とし、FIB加工の際のGaイオンによる照射損傷について、TEM観察により定量的に評価した。その結果、以下の事実を明らかにした。

(a) 薄膜化した試料の両表面には、厚さ約20 nmのアモルファス様の損傷領域が存在する。

(b) 試料を100 nm以下にまで薄膜化すると、実際の試料厚さは60 nm以下と見積ることができ、この見積もりはTEMでのステレオ観察で評価した結果と一致した。

上記の結果より、FIB加工で50~60 nm程度に薄膜化した試料で、実際の試料厚さが10~20 nmと見積もられる部分を高分解能TEM (high resolution TEM, HRTEM) 観察することで、微細構造に関する本質的な情報が得られることを確認した。

本研究の成果は、微粉末粒子の微細構造解析を必要とする多くの研究者に対し非常に有用なノウハウを与えるものと確信する。また、FIB加工法はここで示した微粉末粒子のみならず、さまざまな形状の物質に適用できる強力なTEM観察用試料の作製技術である。イオンビームによる照射損傷の問題をクリアすることができれば、今後この技術はTEM観察用試料の作製技術としてさらに発展すると考える。

2. メカニカル・アロイングによるアモルファスMgNi合金の形成過程²⁾

研究目的 (2) に対し、Mg₂NiとNiを出発原料に作製したMg-50 at.%Ni合金をモデル物質として取り上げ、MAによるアモルファスMgNi (a-MgNi) の形成過程を詳細に調査・検討した。

FIB/TEM法による構造観察の結果、以下の事実を明らかにした。

(a) MAの初期段階では、まずMg₂Niがナノ構造化し (n-Mg₂Ni)、その後n-Mg₂NiとNiが互いに折り畳み合い (kneading)、ラメラ状組織を形成する。

(b) MA処理時間が長くなるに従い、n-Mg₂NiはNiと反応し非晶質様の相を形成する。最終的に、MA処理時間が72 ks以上で均質なa-MgNi相が形成される。

(c) 非晶質化は、n-Mg₂NiとNi領域との界面で徐々に進行する。

上記結果をもとに、熱力学的見地からa-MgNiの形成過程について考察した結果、準安定なn-Mg₂Niの粒界領域とNiとの界面で、MAの機械的エネルギーにより固相-固相反応が促進され、最終的に、負で大きな混合エンタルピーをもつ組成領域にあるMg-50 at.%Ni合金は容易に非晶質化し、a-MgNi相が形成されることを明らかにした。

本研究の成果は、Mg系水素吸蔵合金だけではなく、MAにより作製できる非晶質水素吸蔵合金の研究・開発に極めて有用な知見を与えるものと確信する。

3. MgNi多相合金の微細構造および水素化特性³⁾

研究目的(3)に対し、アモルファス結晶化法により創製したMgNi多相合金について、微細構造および水素化特性を調査し、それらの相関について詳細に検討した。MgNi多相合金は、MAで作製したa-MgNiをベースに、熱処理(heat treatment, HT)によりその微細構造を制御して創製した(MA/HTプロセス制御法)。a-MgNiは $T_{c1} = 603$ KでMg₂Ni相が、 $T_{c2} = 683$ KでMgNi₂相が結晶化する。

まず、FIB/TEM法による微細構造観察の結果、以下の事実を明らかにした。

(a) 563 K $< T_{c1}$ でa-MgNiを熱処理した場合、Mg₂Ni相の前駆体である粒径数nmの微結晶粒が合金内部に出現する。

(b) $T_{c1} < 623$ K $< T_{c2}$ でa-MgNiを熱処理した場合、粒径が30~100 nmのc-Mg₂Ni結晶粒(c-; 結晶性の意味)が合金内部に析出し、c-Mg₂Ni + a-MgNi₂多相合金を形成する。

(c) $T_{c2} < 773$ Kでa-MgNiを熱処理した場合、合金は完全に結晶化し、粒径が30~100 nmのc-Mg₂Niとc-MgNi₂結晶粒の集合体である、c-Mg₂Ni + c-MgNi₂多相合金を形成する。

また、473Kにおけるこれら多相合金の水素化特性を調査した結果、以下の事実を明らかにした。

(a) a-MgNi合金の場合、最大水素吸蔵量は1.72 mass%にまで達する。水素放出時は、水素圧の降下に伴い0.1 MPaまでは水素を徐々に放出するが、明確なプラトー領域を示さない。このとき、水素化特性の測定初期から不均化反応が徐々に起こり、Mg₂NiH₄が析出していた。

(b) c-Mg₂Ni + a-MgNi₂多相合金の場合、最大水素吸蔵量は0.35 mass%である。水素放出時は、10² MPaの低圧においてもほとんど水素を放出せず、プラトー領域はない。

(c) c-Mg₂Ni + c-MgNi₂多相合金の場合、最大水素吸蔵量は1.45 mass%である。水素放出時には、0.012 MPaに平坦なプラトー領域が出現し、この領域で最大吸蔵量の8割以上を放出する。

上記結果をもとに、MgNi多相合金それぞれの水素化特性発現メカニズムについて考察した結果、多相合金の水素化特性は、熱処理で析出したMg₂Ni結晶粒をとりまくMgNi₂組成をもったマトリックスの構造特性に大きく影響されることを明らかにした。

本研究の成果は、Mg系水素吸蔵合金を改善する上での重要な知見になると考える。つまり、合金に適切な添加元素を加え、MA/HTプロセス制御法により様々な構造特性を設計することで、特徴ある水素化特性をもつ合金を実現できると考える。

このように本論文では、微細構造をもつMg-Ni系水素吸蔵合金について、MAによる非晶質構造の形成が熱力学的に理解できること、および合金の水素化特性がその微細構造特性に大きく左右されること、を明らかにすることができた。また、このためには本研究を通じて構築したFIB/TEM法による微細構造解析技術が非常に強力なツールになったことを、同時に示すことができた。

本論文の成果は、Mg-Ni系水素吸蔵合金に限らず、今後の非晶質水素吸蔵合金の研究・開発に極めて貴重な情報を与えるものと確信する。また、微細構造制御を利用した材料設計において、要求特性を満足する新規な水素吸蔵合金を見出すためには、まずは本論文のような基礎的な物性研究によって、微細構造特性と水素化特性との相関を本質的に理解することが重要であると考えられる。

参 考 文 献

- 1) 山本研一, 北野保行, FIBによる試料作製 2 - 微粉末粒子の薄膜化技術 -, 電子顕微鏡 基礎技術と応用1997 - ナノ世界への道 -, 学際企画 (東京), (1997) 193-200.
- 2) K. Yamamoto, Y. Fujikawa, K. Ikeda, S. Orimo, H. Fujii and Y. Kitano, Formation process of the amorphous MgNi by mechanical alloying, Journal of Electron Microscopy, 47 (1998) 461-470.
- 3) K. Yamamoto, S.Orimo, H. Fujii and Y. Kitano, Hydriding properties of the heat-treated MgNi alloys with nanostructural designed multiphase, Proc. of MH98 -Fundamentals and Applications-, Hangzhou, China, Oct.4-9, 1998, Journal of Alloys and Compounds (in press).